

## САМОВОСПЛАМЕНЕНИЕ СМЕСЕЙ ГЕКСАНА С ВОЗДУХОМ

Б. А. Кравец, С. А. Янтовский и А. С. Соколик

Проведенное в нашей лаборатории детальное исследование самовоспламенения смесей пентана с воздухом<sup>1</sup> привело к результатам, существенно отличным от экспериментальных данных других исследователей.

Наши опыты показали для всех смесей пентана относительно плавный ход пограничной кривой (в диаграмме  $P_{пред} — T_{пред}$ ) без того резко выраженного «минимума давления», который наблюдался Тоунендом с сотрудниками<sup>2</sup> для всех углеводородов от этана до октана. Если в опытах Тоуненда с пентаном<sup>3</sup> снижение предельного давления при понижении температуры самовоспламенения доходило до 0,5 ат, то в наших опытах оно никогда не превышало 0,2—0,3 ат. Еще резче это различие для гексано-воздушных смесей. В опытах Тоуненда<sup>4</sup> глубина мыса (разность между давлениями «критическим» и «минимальным», по терминологии Тоуненда) доходила до 2,8 ат. Между тем, как видно из приводимых ниже наших опытов, для тех же смесей мы вообще не получаем заметно выраженного «минимума давления» на кривой пределов самовоспламенения. Констатируя это противоречие наших опытов с данными Тоуненда для пентано-воздушных смесей, мы не могли выяснить источник этих противоречий и ограничились предположением<sup>1</sup>, что «это расхождение может быть связано с различием в методике, например, скорости перепуска газовой смеси во взрывную бомбу» (стр. 70).

Опыты нашей лаборатории с пентано-воздушными смесями показали, что в низкотемпературной зоне задержки самовоспламенения остаются неизменными при повышении давления от  $P_{пред}$  до 10—12 ат (в пределах разброса точек, вообще значительного при низких температурах). Это также оказалось в противоречии как с опытами Неймана и Белова<sup>5</sup>, так и с опытами Кейн<sup>6</sup>, поставленными в том же интервале температур.

Нейман и Белов наблюдали в случае смесей пентана с воздухом, а Кейн — в случае пропана сначала плавное сокращение задержки с повышением давления<sup>1</sup>, а при переходе через некоторое критическое давление (выше 3 ат для пентана и выше 7 ат для пропана) — резкое сокращение задержки, связанное с полным исчезновением холоднопламенного процесса, т. е. переход от двухстадийного к одностадийному самовоспламенению.

Хотя в наших опытах и не производилась отдельно регистрация обеих стадий процесса самовоспламенения — задержки холодного ( $\tau_1$ ) и горячего пламени ( $\tau_2$ ), но неизменяемость в широком интер-

<sup>1</sup>) В опытах Неймана и Белова изменение задержки холодного пламени и двухстадийного самовоспламенения описывается формулой  $\tau P_n e^{-\frac{\gamma}{T}} = \text{const}$ , где  $n = 0,7 - 1,1$ , а  $\gamma = 9000 - 13\ 000$ .

вале давлений общей задержки самовоспламенения и сама ее величина (до 3—4 сек.) бесспорно означают сохранение в наших опытах с пентаном двухстадийного самовоспламенения при давлениях, значительно более высоких, чем максимальные давления в опытах Неймана (6 ат).

На сохранение двухстадийного процесса в наших опытах с пентаном указывает, наконец, следующее обстоятельство. Во всем исследованном интервале давлений и для температур ниже 400° зависимость задержки от температуры и давления определяется

формулой:  $\tau P^{0,3} e^{-\frac{13400}{T}} = \text{const}$ , со значением температурного коэффициента, достаточно близким к тому, который получен Нейманом для холоднопламенных задержек. В то же время для одностадийного самовоспламенения, т. е. после перехода через критическое давление, Нейман и Белов получили значительно больший температурный коэффициент:  $\gamma = 20\ 000$ .

Не имея оснований сомневаться в объективности ни наших опытов, ни опытов других исследователей, мы должны искать источник противоречивости результатов не в случайных ошибках наблюдения, а в каких-то принципиальных отличиях условий эксперимента, предопределяющих протекание предпламенного окислительного процесса. Как очевидно, исследование причин отмеченных противоречий приобретает общий интерес для выяснения механизма самовоспламенения углеводородов.

### Методика эксперимента

В настоящей работе использована почти без изменений (кроме тех опытов, где это будет отмечено особо) аппаратура, описанная в прежних статьях<sup>1</sup>. Произведено лишь сокращение переходов от аванкамеры к взрывной бомбе (рис. 1), что дало сокращение времени перепуска примерно от 0,09 до 0,04 сек.

Исследование проводилось с воздушными смесями гексана (Кальбаум, из нефти, перегнанной над металлическим натрием при 65°). При составлении двух смесей был использован воздух, содержащий 17% кислорода (из компрессора машины жидкого воздуха), так что исследованные смеси соответствуют следующим значениям коэффициента избытка воздуха  $\alpha$ :

$\frac{N_2}{O_2}$	4,9	3,8
% гексана	2,4    3,1	1,8    3,6
$\alpha$	0,73    0,56	1,2    0,59

Во всех опытах воздух высушивался над  $P_2O_5$ . Для предупреждения конденсации гексана все части аппаратуры поддерживались при 60—70°.

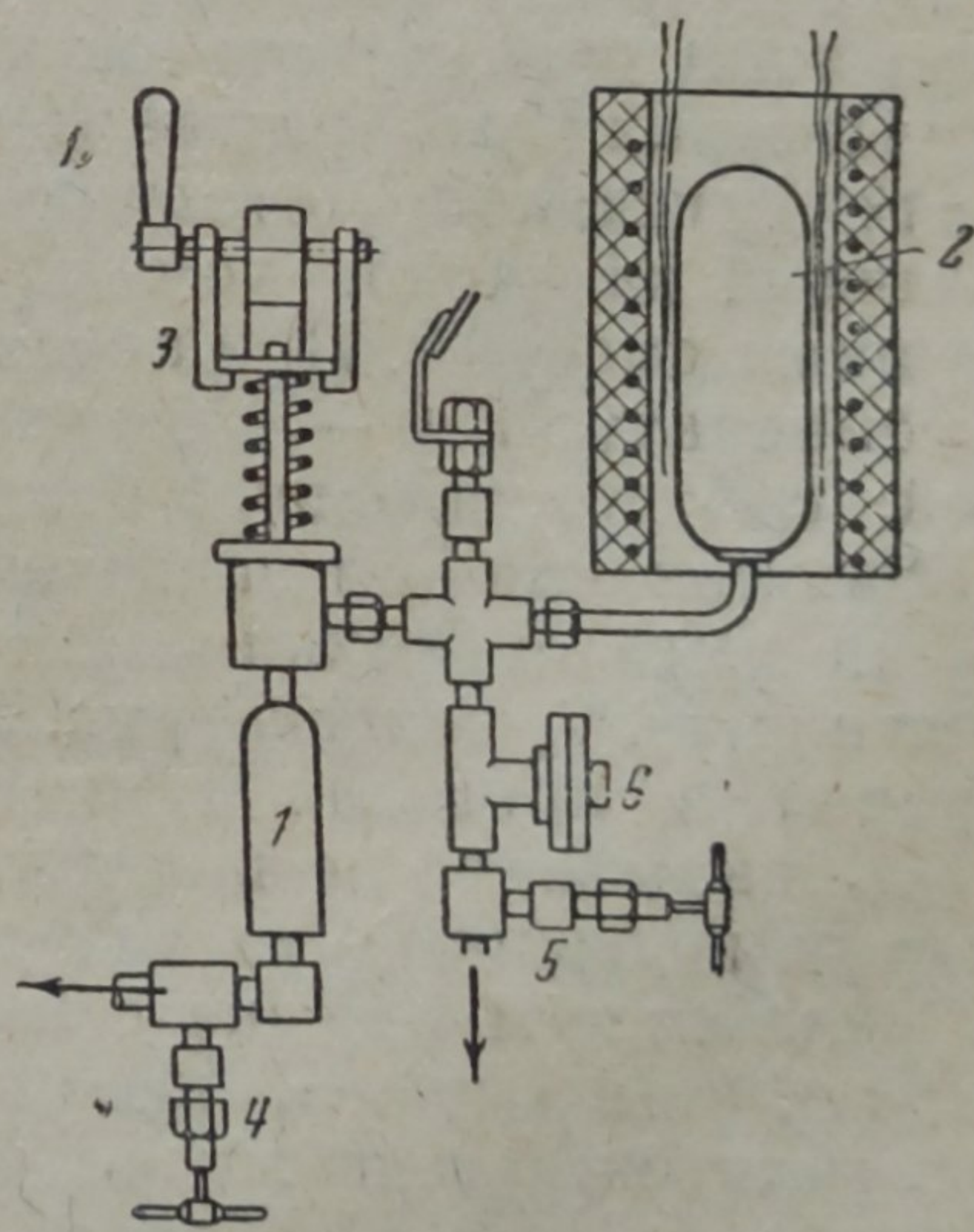


Рис. 1. Деталь взрывной аппаратуры. 1 — аванкамера; 2 — бомба; 3 — перепускной вентиль; 4 — к резервуару; 5 — к насосу; 6 — манометр

### Результаты эксперимента

А. Пределы самовоспламенения смесей гексана с воздухом

1. Влияние остаточных газов на пределы самовоспламенения. Как отмечалось различными исследователями, устойчивое воспроизведение предела самовоспламенения (например, минимального давления при данной температуре) возможно лишь

<sup>1</sup> Журнал физ. химии, т. XIII, вып. 12

после длительной предварительной «тренировки» взрывного сосуда последовательными взрывами. Такая «тренировка» особенно необходима при определении границ самовоспламенения углеводородов в низкотемпературной зоне. Достаточно отметить, что здесь (при температуре  $280-320^\circ$ ) первый взрыв часто оказывается невозможным получить при давлениях, далеко превышающих предельное, например при  $P = 12 \text{ ат}$ , когда  $P_{\text{пред}} = 2-3 \text{ ат}$ . Кроме того, отсутствие самовоспламенения в предыдущем опыте всегда затрудняет получение взрыва в последующих опытах. И лишь после достаточно большого числа взрывов устанавливается относительная стабильность предела самовоспламенения.

Эти наблюдения, указывающие на активирующую роль предшествующих взрывов, делают вероятным предположение, что значения пределов самовоспламенения должны зависеть и от характера очистки взрывной аппаратуры от продуктов предшествующего взрыва.

В опубликованных опытах с пентаном определение границ самовоспламенения производилось таким образом, что после каждого опыта (независимо от того, наблюдалось в нем самовоспламенение или нет) из взрывного сосуда и аванкамеры (1 и 2 на рис. 1) выпускался газ (продукты сгорания или невоспламенившаяся смесь) и затем вся аппаратура откачивалась 3 раза масляным насосом при двукратной продувке ее воздухом. В настоящих опытах очистка аппаратуры была улучшена применением четырехкратной продувки воздухом. При таком методе очистки, даже при самой несовершенной откачке, например, если предельное разрежение насоса составляет  $2 \text{ мм рт. ст.}$ , давление остаточных газов составит всего  $\frac{2}{38)^4} \approx 10^{-10} \text{ мм}$ . Остается лишь невыясненной степень достигаемой при этом очистки стенок взрывного сосуда.

Пограничные кривые (I и III на рис. 2 и 3), определенные в условиях описанной методики очистки аппаратуры, имеют еще более плавный характер, чем соответствующие кривые для пентано-воздушных смесей<sup>1</sup>. При переходе в низкотемпературную зону (начиная с температур  $350-450^\circ$ ) наблюдается лишь перегиб пограничной кривой, соответствующий более резкому снижению температуры самовоспламенения при повышении предельного давления, но без образования мыса с «минимумом давления». Лишь в одном случае, для смеси с  $3,1\%$  гексана (рис. 2, I), можно отметить небольшой участок кривой в пределах температур  $400-375^\circ$ , на котором понижение  $t_{\text{воспл}}$  вызывает незначительное понижение  $P_{\text{пред}}$  (на  $0,2 \text{ ат}$ ). Воспроизведенные на тех же рис. 1 и 2 две пограничные кривые (T) для смесей гексана с воздухом, по опытам Тоуненда и Чемберлена<sup>4</sup>, показывают, насколько сильнее по сравнению с нашими опытами выражен здесь «минимум давления». Для смеси с  $6,5\%$  гексана  $P_{\text{пред}}$  снижается на  $0,35 \text{ ат}$  при понижении температуры с  $375$  до  $340^\circ$ ; для смеси с  $1,8\%$  гексана  $P_{\text{пред}}$  снижается на  $2,5 \text{ ат}$  при понижении температуры с  $375$  до  $350^\circ$ .

Второй «минимум давления», наблюдавшийся Тоунендом с сотрудниками в зоне более низких температур ( $300-280^\circ$ ), в наших опытах с гексаном не был воспроизведен ни в одном случае;  $P_{\text{пред}}$  неизменно повышалось по мере снижения температуры.

Точно совпадают с приведенными результатами и те значения пределов самовоспламенения, которые были определены в условиях «взрывной очистки» аппаратуры, когда после каждого опыта в бомбе производился взрыв водородовоздушной смеси при зажигании ее искрой с последующей длительной откачкой. Результаты одной из таких серий опытов, приведенные на рис. 2, совпадают с

результатами, полученными в условиях четырехкратной продувки (ср. положение + и ○).

Иной характер имеет приведенная на том же рис. 2 пограничная кривая, определенная в условиях непрерывной 5-минутной откачки взрывной аппаратуры без применения продувки ее воздухом. В этих условиях свежая смесь содержит продукты сгорания и предпламенного окисления, остающиеся от предшествующего опыта, в концентрации, соответствующей предельному разрежению данного насоса. Уже такое незначительное «загрязнение» свежей смеси остаточными газами оказывается достаточным для того, чтобы на границе низкотемпературной зоны был воспроизведен «минимум давления». Как видно из рис. 2 (кривая IV, 2,4% гексана), в этих условиях опыта снижение температуры с 400 до 390° вызывает снижение предельного давления на 0,5 ат. Для смеси с 1,8% гексана в тех же условиях ухудшенной очистки (рис. 3, IV) «минимум давления» воспроизводится при 330°, так что снижение температуры с 350 до 330° дает понижение  $P_{пред}$  на 0,9 ат.

Загрязнение смеси остаточными газами приводит к появлению и второго «минимума давления» при более низких температурах; понижение  $P_{пред}$  составляет 0,3 ат при температуре 320—300° (рис. 2, II и IV и рис. 3, I — опыты, обозначенные сплошными кружками).

Влияние остаточных газов на пределы самовоспламенения показывает и снижение минимальной температуры самовоспламенения от 295° при четырехкратной продувке до 290° при непрерывной откачке до 1—2 мм и, наконец, до 280° при откачке насосом, дающим предельное разрежение до 3 мм.

Ухудшенная очистка взрывной аппаратуры приводит, таким образом, к изменению не только пределов самовоспламенения, но и формы пограничных кривых с появлением двух «минимумов давления» на границе верхней и нижней температурных зон и при более низкой температуре (300—320°), т. е. в тех же зонах области самовоспламенения, в которых их наблюдали Тоуненд с сотрудниками.

2. Влияние продуктов предпламенного окисления

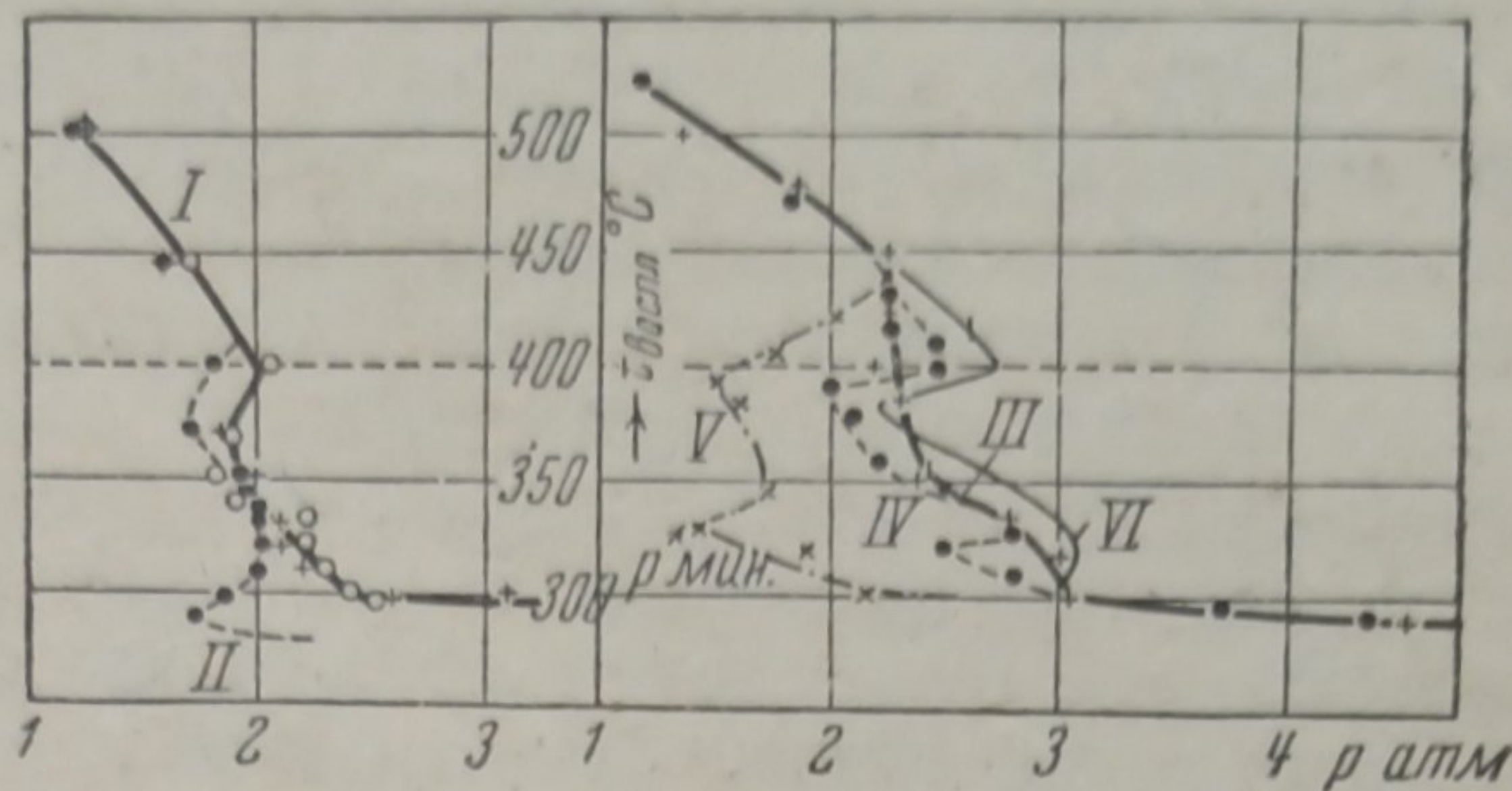


Рис. 2. Границы самовоспламенения для смесей гексана ( $\frac{N_2}{O_2} = 4,9$ ). I — 3,1%; откачка с продувкой; II — 3,1%; простая откачка; III — 2,4%; откачка с продувкой; IV — 2,4%; простая откачка; V — 2,4%; с перекрытием аванкамеры; VI — с 0,3%  $CO_2$

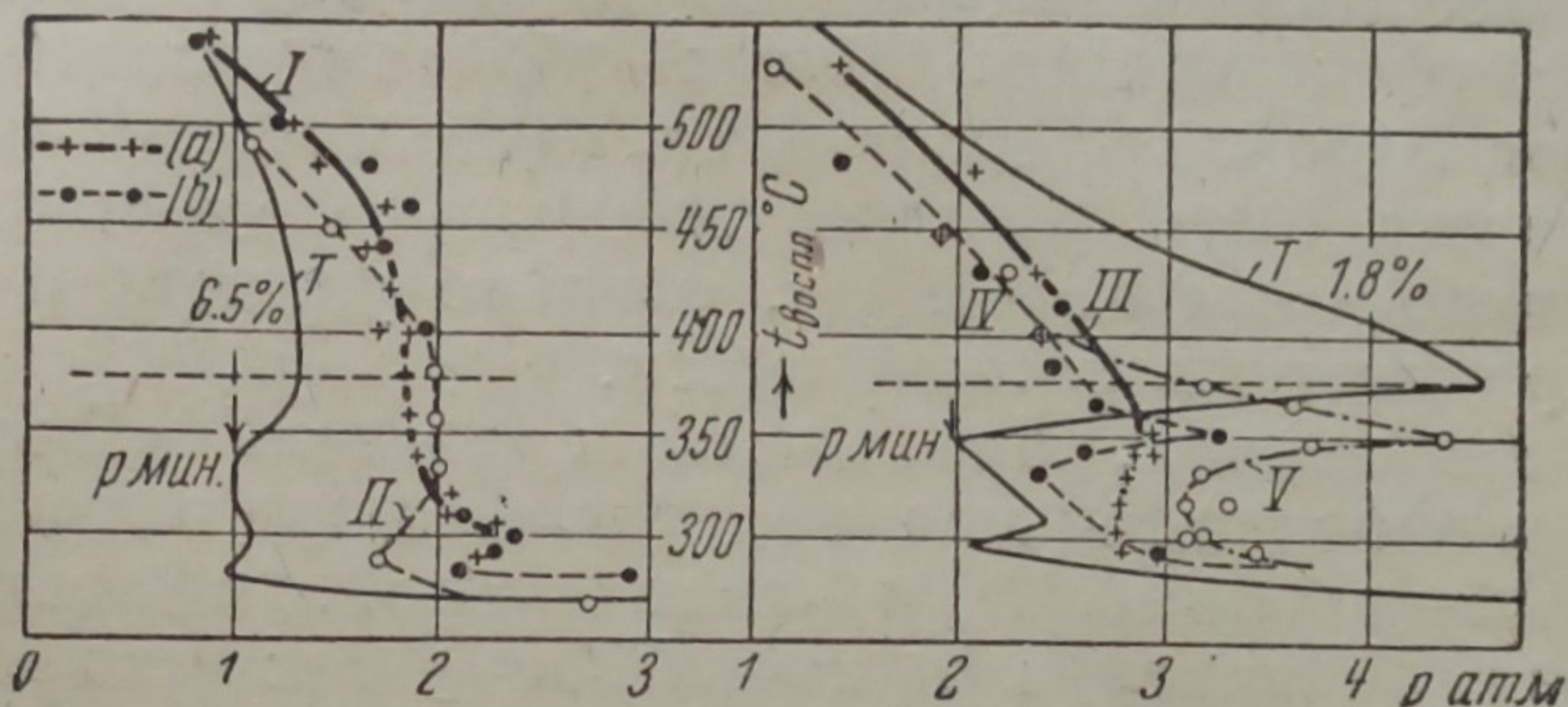


Рис. 3. Границы самовоспламенения для смесей гексана с воздухом ( $\frac{N_2}{O_2} = 3,8$ ); I — 3,6%; a — откачка с продувкой; b — простая откачка; II — 3,6%; замедленный перепуск; III — 1,8%; откачка с продувкой; IV — 1,8%; простая откачка; V — 1,8%; замедленный перепуск; T — кривые Тоуненда с сотрудниками

на пределы самовоспламенения. Наши опыты дают основание предполагать наличие в остаточных газах, кроме продуктов сгорания, таких продуктов неполного окисления, примесь которых к свежему газу может привести к более или менее значительному снижению предельного давления самовоспламенения при понижении температуры и дать «минимум давления» на пограничной кривой. Возможность содержания в остаточном газе продуктов предпламенного окисления обусловлена тем, что горение, особенно вблизи предела самовоспламенения, почти никогда не охватывает всей смеси, угасая обычно в трубках, соединяющих бомбу с перелушным сосудом — аванкамерой. Это непосредственно подтверждается регистрациями давления, на которых вторичное самовоспламенение в аванкамере отмечается лишь при давлениях, значительно превышающих предельное. Как очевидно, повышение давления в бомбе, связанное с развитием предпламенной реакции и особенно с расширением пламени после самовоспламенения, приводит к частичному вытеснению из бомбы в аванкамеру смеси вместе с содержащимися в ней продуктами предпламенного окисления.

В зависимости от степени очистки аванкамеры мы получаем более или менее значительное «загрязнение» свежей смеси продуктами неполного окисления углеводорода. С этой точки зрения следует ожидать, что концентрация этих продуктов в остаточном газе должна возрастать и по мере увеличения числа последовательных опытов. Таким образом постепенное снижение в серии последовательных опытов предельного давления самовоспламенения может быть обязано не столько «тренировке» бомбы и каким-то изменениям ее стенок, сколько увеличению концентрации активных продуктов в свежей смеси.

В опытах, описанных в разделе «Влияние остаточных газов», самовоспламенение происходило при открытом вентиле (З на рис. 1), между бомбой и аванкамерой, причем после каждого опыта вся аппаратура откачивалась, так что в аванкамере оставалось лишь такое давление остаточного газа, которое соответствует степени разрежения насоса.

Накопление продуктов предпламенного окисления в аванкамере может быть значительно усилено при таком проведении опыта, при котором вентиль З перекрывается после перепуска смеси в бомбу, а остающаяся в аванкамере смесь используется для следующего опыта с необходимой добавкой смеси из резервуара. В этом случае с увеличением числа последовательных опытов концентрация продуктов окисления в смеси непрерывно возрастает, и предельное давление самовоспламенения понижается. При этом вытеснение в аванкамеру продуктов окисления из бомбы будет определяться скоростью перекрытия вентиля З, величиной периода индукции, и повышением давления в нем (как очевидно, продукты окисления в аванкамере интенсивнее всего накапливаются тогда, когда перекрытие вентиля З происходит вскоре после самовоспламенения).

Прямое подтверждение этому дают опыты, в которых пределы самовоспламенения для смеси с 2,4% гексана были определены в условиях перекрытия аванкамеры и использования остающейся в ней смеси для следующего опыта (рис. 2, V). При этом очистка бомбы производилась при перекрытом вентиле З с четырехкратной продувкой ее воздухом.

Как и следовало ожидать, при переходе в нижнетемпературную зону, где возрастает накопление продуктов промежуточного окисления в периоде индукции,  $P_{пред}$  резко снижается, примерно, на 0,8 ат. Кривая V рис. 2 дает два «минимума давления» — при 390 и 330°. Увеличенная концентрация продуктов предпламенного

окисления в свежей смеси, кроме того, приводит и к значительному снижению абсолютных значений  $P_{пред}$  по сравнению с опытами, проведенными с лучшей очисткой аппаратуры.

Наконец, в этих опытах наблюдалось снижение  $P_{пред}$  по мере увеличения числа последовательных опытов. Так, при  $300^\circ$  после 7 опытов  $P_{пред}$  равнялось  $2,7 \text{ ат}$ , после 25 опытов оно упало до  $2,5 \text{ ат}$ .

Наличие в остаточном газе продуктов неполного окисления было показано прямым анализом газа после самовоспламенения. Анализ производился полярографическим методом Гейровского<sup>7</sup>, разработанным применительно к продуктам неполного окисления углеводородов в нашей лаборатории В. Штерном<sup>8</sup> и С. Поляк<sup>1</sup>). После самовоспламенения (при открытом вентиле) газ из бомбы и аванкамеры вытеснялся в откачанную колбу емкостью  $3 \text{ л}$ , откуда он пропускался через ловушку, погруженную в жидкий кислород. Конденсат растворялся в отмеренном количестве электролита ( $\text{LiCl}$ ) и подвергался анализу на полярографе. Анализы были проведены для  $2,4\%$  смеси, в пределах температур  $300-450^\circ$  при давлениях, соответствующих значениям  $P_{пред}$  для каждой температуры. Полярограммы показывают (если судить по потенциалам восстановления) наличие в остаточных газах формальдегида, высших альдегидов и продуктов типа перекисей (наблюдаемые значения лежали близко к потенциалу восстановления диэтил-перекиси и перекиси водорода). Изменение с температурой концентрации продуктов неполного окисления в остаточном газе в молярных процентах представлено на рис. 4. При расчете для высших альдегидов принимался молекулярный вес ацетальдегида, а для перекисей — диэтил-перекиси.

Как видно из рис. 4, возрастание концентрации продуктов неполного окисления намечается с  $450^\circ$ , т. е. на границе ниже температурной зоны, давая резко выраженный максимум при  $320^\circ$ . Здесь концентрация высших альдегидов в газе доходит до  $0,13\%$ , формальдегида — до  $0,25\%$ , а «перекисей» — до  $0,01\%$ .

Это означает, что в условиях опыта с перекрытием аванкамеры и использованием остающейся в ней смеси в газе могут создаваться значительные концентрации этих продуктов, например, после 10 последовательных опытов — до  $1\%$  высших альдегидов.

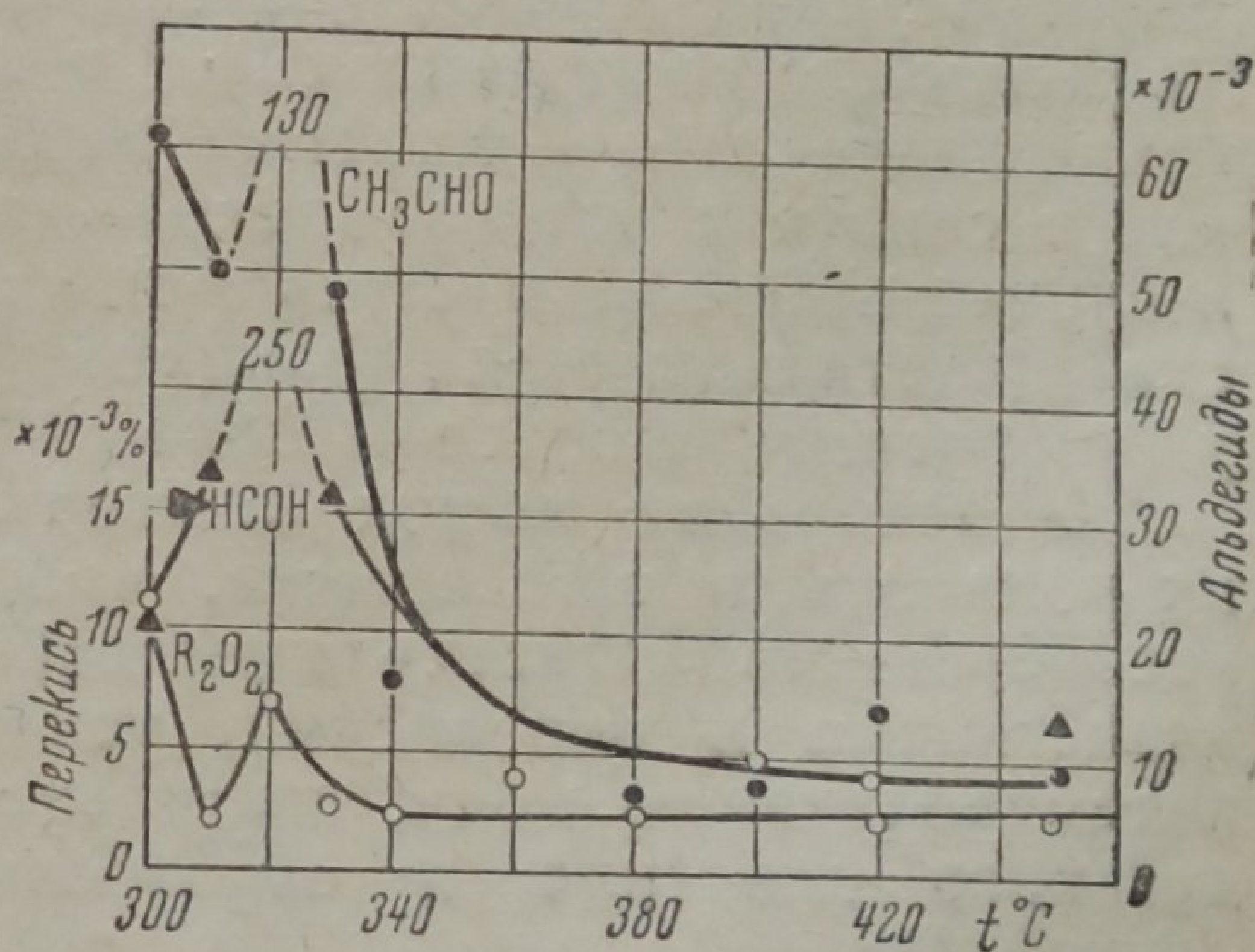


Рис. 4. Состав остаточного газа

Таблица 1

$2,4\%$  гексан;  $t=385^\circ$

Состав смеси	Чистая	Чистая с перекрытием аванкамеры (после 13 опытов)	
		$0,25\% \text{ CH}_3\text{CHO}$	$1\% \text{ CH}_3\text{CHO}$
$P_{пред} \text{ ат}$	2,3	2,1	1,7

Таблица 2

$t^\circ \text{ C}$	$P_{пред} \text{ ат}$ при чистой смеси	$\%$ перекиси	$P_{пред} \text{ ат}$ при добавлении перекиси
320	3	0,1	2,6
330	2,8	0,05	2,4
340	2,6	0,12	2,6

<sup>1</sup>) Анализы были проведены С. С. Поляк, которой выражаем глубокую признательность.

Специальными опытами, проведенными при оптимальной очистке бомбы и аванкамеры от остаточного газа, было показано, что примесь 1% ацетальдегида приводит как раз к такому же снижению  $P_{пред}$ , которое достигается после 13 последовательных опытов с перекрытием аванкамеры.

Другой серией опытов было установлено снижение предела самовоспламенения при добавке к той же смеси с 2,4% гексана гидроперекиси этила. Для более точной дозировки последняя разбавлялась в колбе азотом, образуя смесь с содержанием в одних опытах 5%, а в других 30% перекиси. Результаты этих опытов приведены в табл. 2.

Как видно из табл. 2, прибавка гидроперекиси снижает предел самовоспламенения при температурах 320—330°. При более высоких температурах эффект отсутствует.

Этот эффект, повидимому, вызван лишь незначительной частью вводимой гидроперекиси, поскольку анализ смеси после пребывания ее в аванкамере около минуты обнаружил лишь около 1% от первоначального количества гидроперекиси. Таким образом, приведенные в табл. 2 концентрации гидроперекиси, вероятно, значительно выше фактических.

Снижение  $P_{пред}$  от примеси гидроперекиси этила того же порядка, которое вызывается загрязнением свежей смеси остаточным газом, как это видно из сравнения кривых III и IV на рис. 2 при 320°. Оно значительно меньше того снижения  $P_{пред}$ , которое дает накопление в смеси продуктов окисления в опытах с перекрытием аванкамеры (до 1,3 ат при 330°, как это видно из сравнения кривых III и V на том же рис. 2).

Значительное снижение предела самовоспламенения в нижнетемпературной зоне от примеси альдегидов неоднократно отмечалось Тоунендом с сотрудниками<sup>3, 9</sup> и привело их к выводу, что «образование альдегидов полностью определяет низкотемпературное сгорание и спирта и углеводородов» (например пропионового альдегида в случае пропана) и что «промежуточное образование этого вещества (ацетальдегида), повидимому, является основным фактором, управляющим процессом образования минимума давления»<sup>10</sup>.

На основании наших опытов можно принять эти выводы, если их понимать в том смысле, что «загрязнение» свежей смеси (при несовершенной очистке взрывной аппаратуры от остаточного газа) альдегидами и перекисями, усиливающееся при переходе в низкотемпературную зону, приводит к значительному снижению предельного давления и образованию «минимумов давления» на кривой.

Кроме приведенного экспериментального материала этот вывод подтверждают и результаты опытов Диксона (Кауард<sup>11</sup>). Метод «концентрических труб», примененный этими авторами, исключал возможность «загрязнения» свежей смеси продуктами неполного окисления. В соответствии с этим кривые пределов самовоспламенения, полученные этими авторами для смесей пентана и эфира с воздухом и кислородом, вполне аналогичны нашим кривым при оптимальной очистке аппаратуры — они дают перегиб при переходе в нижнетемпературную зону, но не имеют «минимумов давления».

Отметим в заключение, что влияние продуктов неполного окисления, содержащихся в остаточном газе, на ход пограничной кривой уменьшается по мере усиления самого предпламенного процесса, например, при увеличении концентрации горючего. Так, для 3,6% смеси значения  $P_{пред}$ , определенные в условиях простой от качки и четырехкратной продувки, почти точно совпадают (рис. 3, л).

Наоборот, в смеси с большим избытком воздуха (1,8% гексана), в которой предпламенное окисление не дает значительного накопления промежуточных продуктов, ухудшение очистки аппаратуры приводит к появлению резко выраженного «минимума давления» при переходе в нижнетемпературную зону — при 350° (рис. 3, III и IV). Это дает лишнее подтверждение того, что появление «минимумов давления» отнюдь не отражает интенсивности предпламенного окислительного процесса в нижнетемпературной зоне (так как тогда они резче всего были бы выражены именно в богатых смесях), но представляет результат каталитического действия продуктов неполного окисления. Этот эффект проявляется тем сильнее, чем слабее развивается сам предпламенный процесс, как это имеет место в бедных смесях.

3. Влияние на пределы самовоспламенения скорости перепуска. Опыты, описанные в двух предыдущих разделах, вскрывают лишь один из возможных источников появления «минимума давления» вместо непрерывного повышения  $P_{пред}$  при понижении температуры. Но образование «минимума давления» возможно также в результате изменения скорости перепуска смеси из аванкамеры в бомбу. Во всех наших опытах был использован быстродействующий вентиль, в котором открытие клапана производится освобождением сильной пружины.

Время выравнивания давления в последних опытах с гексаном не превышало 0,05 сек.

Отдельные опыты, проведенные с замедленным открытием вентиля, показали значительное сокращение задержки самовоспламенения (подробней см. § 9).

Заменив быстродействующий вентиль обычным вентилям высокого давления и удлинив, таким образом, продолжительность перепуска до 0,15—0,2 сек., мы определили границы самовоспламенения для смесей с 3,6 и 1,8% гексана. Несмотря на то, что эти опыты проводились в условиях оптимальной очистки бомбы и аванкамеры, на пограничных кривых (II и V на рис. 3) появились «минимумы давления», что особенно резко выражено для 1,8% смеси (снижение  $P_{пред}$  на 1,5 ат при 350—320°). Сходство этих кривых с кривыми Тоуненда для 1,8 и 6,5% смесей гексана показывает, что и в условиях, обеспечивающих совершенную очистку аппаратуры от остаточного газа, возможно образование «минимума давления» при замедленном наполнении бомбы.

4. Влияние «инертных» примесей на пределы самовоспламенения. Влияние остаточного газа на пределы самовоспламенения не исчерпывается резким снижением  $P_{пред}$  и образованием «минимума давления» при переходе в нижнетемпературную зону, обязанным, как мы видим, действию продуктов неполного окисления. Кроме этих продуктов, ускоряющих предпламенный процесс и облегчающих самовоспламенение, в остаточном газе содержатся продукты полного сгорания, действие которых, как показали наши опыты, прямо противоположно.

Предварительные опыты с 3,5% смесью гексана с воздухом<sup>12</sup> показали<sup>1)</sup>, например, что примесь небольших количеств CO<sub>2</sub> заметно смещает всю пограничную кривую в сторону более высоких давлений (на 0,5—0,7 ат). Если в большинстве опытов для получения заметного повышения  $P_{пред}$  необходимо было наличие в газе не менее 0,1—0,2% CO<sub>2</sub>, то в отдельных опытах тот же эффект наблюдался и в том случае, если бомба просто промывалась CO<sub>2</sub> и затем,

<sup>1)</sup> Эти опыты, проводившиеся для установления влияния CO<sub>2</sub>, не ставили своей целью точного определения границ самовоспламенения. Наличие на пограничной кривой «минимума давления» и есть результат этой неточности.



перед наполнением ее горючей смесью, откачивалась насосом. Эти опыты делают вероятным предположение, что и те следы продуктов полного сгорания, которые вместе с остаточным газом содержатся в свежей смеси при простой откачке аппаратуры после взрыва, могут вызвать заметное повышение предела самовоспламенения. Систематические опыты, проведенные с 2,4% смесью гексана, полностью подтвердили результаты предварительных опытов. Нами исследовалось на ряду с  $\text{CO}_2$  влияние на самовоспламенение и  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{N}_2$ , также содержащихся в остаточном газе. Инертный газ вводился в предварительно откачанную аванкамеру, в которой он перемешивался со свежей смесью. Так как даже при оптимальной очистке аппаратуры отсутствие взрыва может затруднять самовоспламенение в последующем опыте, мы всегда чередовали для контроля опыты с добавкой инертного газа с опытами с чистой смесью.

В табл. 3 приведены результаты опытов при четырехкратной продувке бомбы и аванкамеры:

Таблица 3

2,4% гексана; оптимальная очистка аппаратуры

$t^\circ \text{C}$	295	300	310	320	350
$P_{\text{пред}}$ для чистой смеси ат	3,7	3,06	3,0	3,0	2,0
$P_{\text{пред}}$ с добавкой 0,3% $\text{CO}_2$	3,7	3,4	3,2	3,0	2,6
Повышение $P_{\text{пред}}$	0	0,34	0,2	0	0,2

Кроме того, для той же смеси была определена пограничная кривая с добавкой 0,3%  $\text{CO}_2$  в условиях очистки аппаратуры простой 5-минутной откачкой (рис. 2, VI). Как видно из ее сопоставления с кривой IV для чистой смеси, соответствующей тем же условиям опыта, повышение  $P_{\text{пред}}$  от примеси  $\text{CO}_2$  имеет место на всем протяжении низкотемпературной зоны вплоть до  $450^\circ$ .

Многочисленные опыты с добавкой к той же смеси (высушенной при ее приготовлении над  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) воды (0,3—0,4%) и азота (от 0,3 до 2%) частично воспроизведены в табл. 4.

Таблица 4

2,4% гексана; 5-минутная откачка

$t^\circ \text{C}$	$P_{\text{пред}}$ чистой смеси	$P_{\text{пред}}$ с 0,3% $\text{CO}_2$	$P_{\text{пред}}$ с 0,3—0,4% $\text{H}_2\text{O}$	$P_{\text{пред}}$ с 2% $\text{N}_2$
320	2,5	3,0	2,7	—
—	2,7	—	2,8	—
340	2,75	3,0	2,7	2,8
360	2,2	2,6	2,2	2,2

Судя по этим опытам, примесь воды дает лишь незначительное по сравнению с  $\text{CO}_2$  повышение  $P_{\text{пред}}$ ; добавка же азота, повидимому, вообще не дает никакого эффекта.

Как отмечалось в предварительной заметке<sup>12</sup>, действие  $\text{CO}_2$  на пределы самовоспламенения вполне аналогично действию  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ , примесь которого в концентрации 0,05%, по опытам Тоуненда с сотрудниками, сдвигает область самовоспламенения бутана<sup>13</sup>, пен-

тана<sup>3</sup>, гексана<sup>4</sup> и бензина<sup>14</sup>. В результате этого сдвига  $P_b(C_2H_5)_4$  дает в узких пределах давления (примерно, 0,1 ат для гексана) значительное повышение температуры самовоспламенения на 175—230°, переводя самовоспламенение из низшей в верхнюю температурную зону. Как следует из сопоставления кривых VI и IV на рис. 2 и табл. 5, такой же эффект в определенных границах давления дает и примесь  $CO_2$ .

В предварительных опытах с 3,5% смесью гексана было констатировано повышение температуры самовоспламенения от добавки 0,1—0,2%  $CO_2$  на 210° в интервале давлений, равном 0,4 ат.

Специфическое действие небольших количеств  $CO_2$ , повидимому, проявляется и в повышении  $P_{пред}$  при ухудшении очистки взрывной аппаратуры, как это видно из сравнения кривых III и IV на рис. 2 для 2,4% смеси в интервале температур 400—440° или кривых III и VI на рис. 3 для 1,8% смеси в интервале температур 345—360°.

При объяснении тормозящего эффекта  $CO_2$  наиболее существенны два обстоятельства:

1) то, что этот эффект проявляется только в низкотемпературной зоне, где самовоспламенение возникает в результате предпламенного окислительного процесса цепного характера и

2) то, что для торможения самовоспламенения достаточна ничтожная концентрация  $CO_2$  (около 0,1%, а в некоторых случаях и ниже), в то время как разбавление  $CO_2$ , так же как и другими инертными газами в концентрациях не меньше 10%, облегчает самовоспламенение, ускоряя реакцию медленного окисления<sup>15</sup>, сокращая задержку холодного пламени<sup>16</sup>, понижая температуру самовоспламенения<sup>17</sup>. Этот эффект инертных разбавителей обязан, как известно<sup>18</sup>, затруднению диффузии и обрыва цепей на стенках и является поэтому одним из наиболее объективных критериев цепного характера реакции.

Наиболее же вероятное объяснение тормозящего действия небольших добавок  $CO_2$  (и в меньшей степени воды) связано с тем, что адсорбция  $CO_2$  стенками реакционного сосуда должна затруднять разветвление реакционных цепей, которые, как показал на примере пентана Преттр<sup>19</sup>, происходит именно на стенке<sup>1)</sup>. С этой точки зрения действие небольших добавок  $CO_2$  аналогично тормозящему эффекту от покрытия стенок  $KCl$ .

Отсутствие тормозящего эффекта  $CO_2$  в верхней температурной зоне (выше 450°) объясняется и понижением коэффициента адсорбции газа с ростом температуры и тем, что здесь уже в начальной стадии предпламенного окисления образуется  $CO_2$  в количествах, заведомо превышающих концентрацию добавки.

Установленный нами тормозящий эффект  $CO_2$  на самовоспламенение в нижнетемпературной зоне с новой стороны освещает анти-

<sup>1)</sup> Для образования мономолекулярной пленки в бомбе с внутренней (гладкой) поверхностью около 200  $cm^2$  необходимо (при  $P = 3$  ат и  $t = 375^\circ$ ) около  $2 \cdot 10^{-3}\%$   $CO_2$ . Но в действительности насыщение поверхности может не наступить и при значительно большей концентрации  $CO_2$ , благодаря более развитой внутренней поверхности бомбы (что зависит от ее обработки) и затрудненной диффузии  $CO_2$  к стенке.

Таблица 5  
2,4% гексана

$P_{ат}$	$t_{воспл}$ чистой смеси	То же с 0,3% $CO_2$	Повыше- ние тем- перату- ры
2,0	390	465	75
2,2	360	450	90
2,25	355	375	20
2,5	320	365	45
2,8	310	350	40

детонационное действие остаточных газов в двигателе внутреннего сгорания. Их общая концентрация при повышении степени сжатия с 4 до 7 понижается примерно с 10 до 5%, что соответствует понижению концентрации  $\text{CO}_2$  с 1,2 до 0,6%. Можно предполагать, что замедление окислительного процесса в двигателе при понижении степени сжатия связано не только с понижением температуры, но и с повышением концентрации  $\text{CO}_2$  и, отчасти,  $\text{H}_2\text{O}$ , тормозящих разветвление цепей на стенках. Этим объясняется, например, резкое усиление «стука» при пропуске зажигания и связанной с ним продувке цилиндра.

Антидетонационный эффект небольших добавок  $\text{CO}_2$  не следует отождествлять с механизмом подавления детонации при разбавлении горючей смеси относительно большими количествами выхлопного газа, как в известных опытах Рикардо и Берстолл<sup>20</sup>. В последнем случае подавление детонации связано с резким понижением температур цикла и отчасти с понижением температурного коэффициента реакции, как это будет показано в § 5.

#### Б. Задержки самовоспламенения воздушных смесей гексана

5. Изменение задержки вдоль пограничной кривой. В наших опытах одновременно с определением границ самовоспламенения в различных условиях очистки взрывной аппаратуры измерялись и задержки на пределе самовоспламенения ( $\tau_{\text{пред}}$ ) по фоторегистрациям давления. Во всех случаях значения  $\tau_{\text{пред}}$  вдоль пограничной кривой в нижнетемпературной зоне сокращались по мере повышения температуры вплоть до верхней температурной границы этой зоны.

Как видно из сопоставления пограничных кривых на рис. 2 и 3, граница нижнетемпературной зоны смещается при изменении соотношения  $\frac{\text{N}_2}{\text{O}_2}$  от 400° для  $\frac{\text{N}_2}{\text{O}_2} = 4,9$  до 370—350° для  $\frac{\text{N}_2}{\text{O}_2} = 3,8$ , и практически не зависит от концентрации горючего<sup>1)</sup>.

На пограничных кривых с «минимумом давления» (т. е. определенных при ухудшенной очистке взрывной аппаратуры или при замедленном перепуске) переход из верхнетемпературной зоны в нижнюю резко выражен и соответствует температуре, начиная с которой происходит понижение  $P_{\text{пред}}$  при понижении температуры вплоть до  $P_{\text{min}}$ . В условиях же совершенной очистки аппаратуры от остаточного газа и быстрого перепуска пограничная кривая имеет плавный переход из верхней зоны в нижнюю (без «минимума давления»), и единственным четким критерием границы между этими температурными зонами может служить лишь изменение задержки самовоспламенения.

Как было показано в работе одного из нас<sup>21</sup>, изменение задержки вдоль пограничной кривой (т. е. при одновременном изменении температуры и давления) подчиняется двум различным закономерностям в верхней и нижней температурных зонах так же, как это установлено для задержек самовоспламенения пентано-воздушных смесей внутри области воспламенения. В нижней температурной зоне изменение задержки вдоль пограничной кривой определяется только изменением температуры по формуле:  $\tau e^{-\frac{\gamma}{T}} = \text{const}$ , в верхней температурной зоне — только изменением давления по формуле  $\tau P^n = \text{const}$  вплоть до температуры 500—600°. Таким образом, верх-

<sup>1)</sup> Температура перехода из верхнетемпературной зоны в нижнюю зависит кроме того от свойств горючего, понижаясь, например, с увеличением молекулярного веса парафинов<sup>21</sup>.

ней границей нижнетемпературной зоны является температура, начиная с которой задержки возрастают с повышением температуры (вследствие одновременного понижения  $P_{пред}$ ).

В той же работе была показана возможность вычисления температурного коэффициента предпламенных реакций из изменения задержки самовоспламенения вдоль пограничной кривой в нижнетемпературной зоне по наклону прямой:  $\lg \tau_{пред} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ . Как видно

из рис. 5, прямолинейная зависимость между  $\lg \tau_{пред}$  и  $\frac{1}{T}$  соблюдается также для всех исследованных нами смесей гексана в нижнетемпературной зоне. При этом точки, соответствующие различным условиям очистки аппаратуры, ложатся на одну и ту же прямую. Это означает, что те примеси, которые вводятся в свежую смесь с остаточным газом, не сказываются на величине температурного коэффициента.

Как следует из приведенных в § 3 данных анализа, из продуктов неполного окисления в остаточном газе содержатся, главным образом, высшие альдегиды и формальдегид, не влияющие на детонационные свойства топлива. Концентрация же перекисей в свежей смеси слишком мала (не больше  $5 \cdot 10^{-8}$  моля), чтобы заметно изменить эти свойства топлива и связанную с ними величину температурного коэффициента.

Как видно из рис. 5, температурный коэффициент предпламенных реакций не зависит и от концентрации горючего. Только увеличение отношения  $\frac{N_2}{O_2}$  с 3,8 до 4,9 приводит к понижению температурного коэффициента с 16000—15000 до 12300. Это обстоятельство, вероятно, играет существенную роль в подавлении детонации в двигателе при разбавлении смеси выхлопными газами, т. е. при увеличении соотношения

$$\frac{(\text{инертный газ})}{[O_2]}$$

6. Влияние остаточных газов на изменение задержки внутри области самовоспламенения. Как мы отмечали вначале, в опытах нашей лаборатории с пентаном, в противоположность наблюдениям Неймана и Белова<sup>5</sup> и Кейна<sup>6</sup>, наблюдалось лишь незначительное уменьшение задержек с повышением давления. Для выяснения источника этого противоречия мы детально исследовали изменение задержек внутри области самовоспламенения гексано-воздушных смесей в различных условиях очистки аппаратуры. Ряд опытов в широких пределах изменения температуры и давления был проведен при оптимальной очистке аппаратуры — четырехкратной продувкой ее воздухом. Приведенные на рис. 6, в качестве образца, результаты таких опытов в 3,6% смесью гексана полностью подтверждают прежние измерения.

В интервале температур 300—350° задержки лишь незначительно

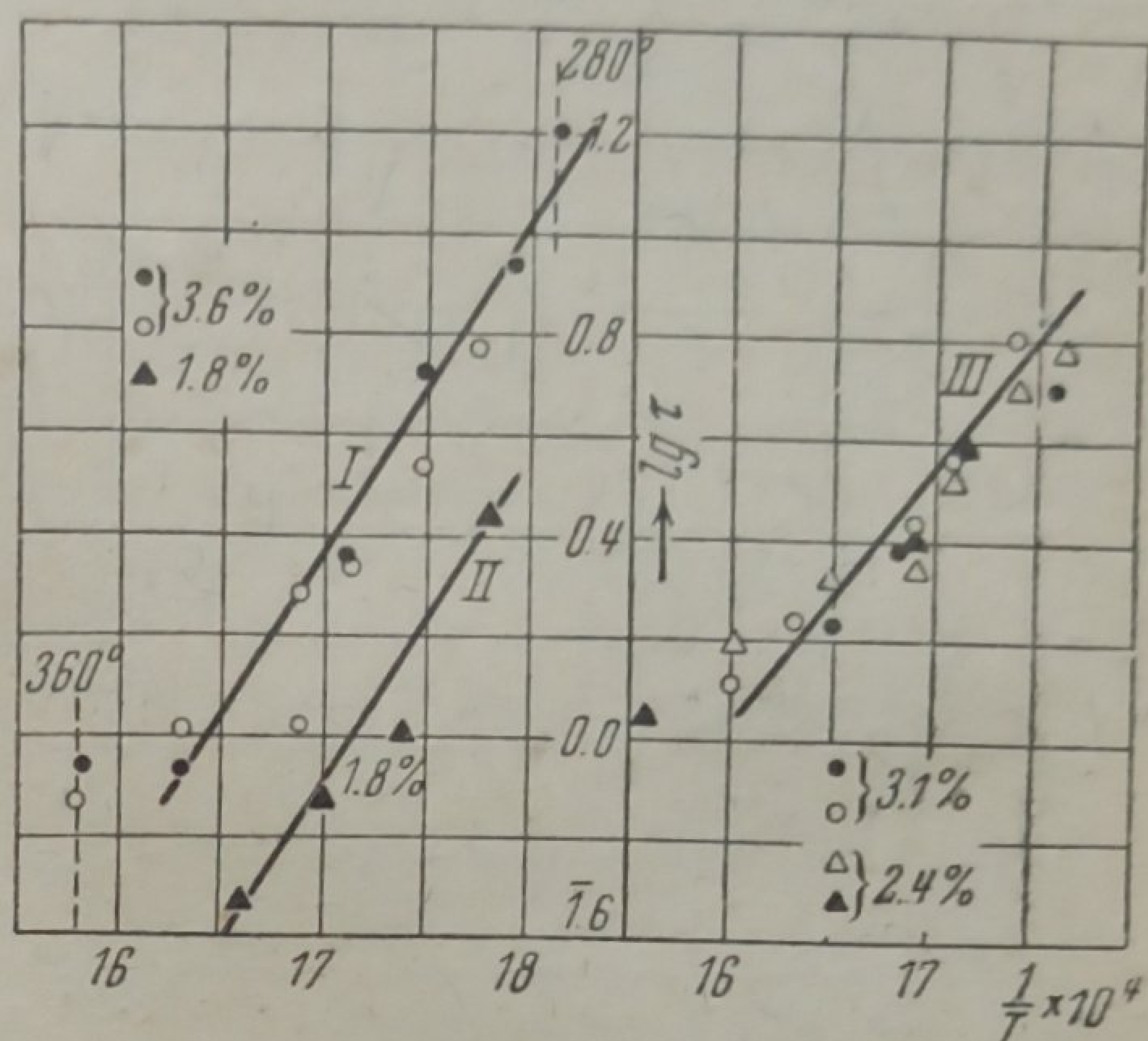


Рис. 5. I — 3,6% гексана; II — 1,8% гексана. III — 2,4 и 3,1% гексана

понижаются с повышением давления. Так, для  $350^\circ$  при повышении давления с 2 до 9 ат задержка сокращается с 0,4 до 0,26 сек. В опытах при  $300^\circ$ , не приведенных на рис. 6, задержка колеблется около значения 4 сек. при изменении давления с 3 до 8 ат. Это изменение задержки с давлением в низкотемпературной зоне приблизительно соответствует формуле:  $\tau P^{0,3} = \text{const}$  с тем же значением показателя  $n$ , как и для пентана. Лишь в отдельных опытах имеет место резкое сокращение задержки (как это наблюдалось и в случае пентана), например, с 0,7 до 0,1 сек. при  $P=8,5$  ат и  $t=320^\circ$ . Ниже, в § 7 будут показаны возможные причины этих «случайных» выпадений отдельных точек.

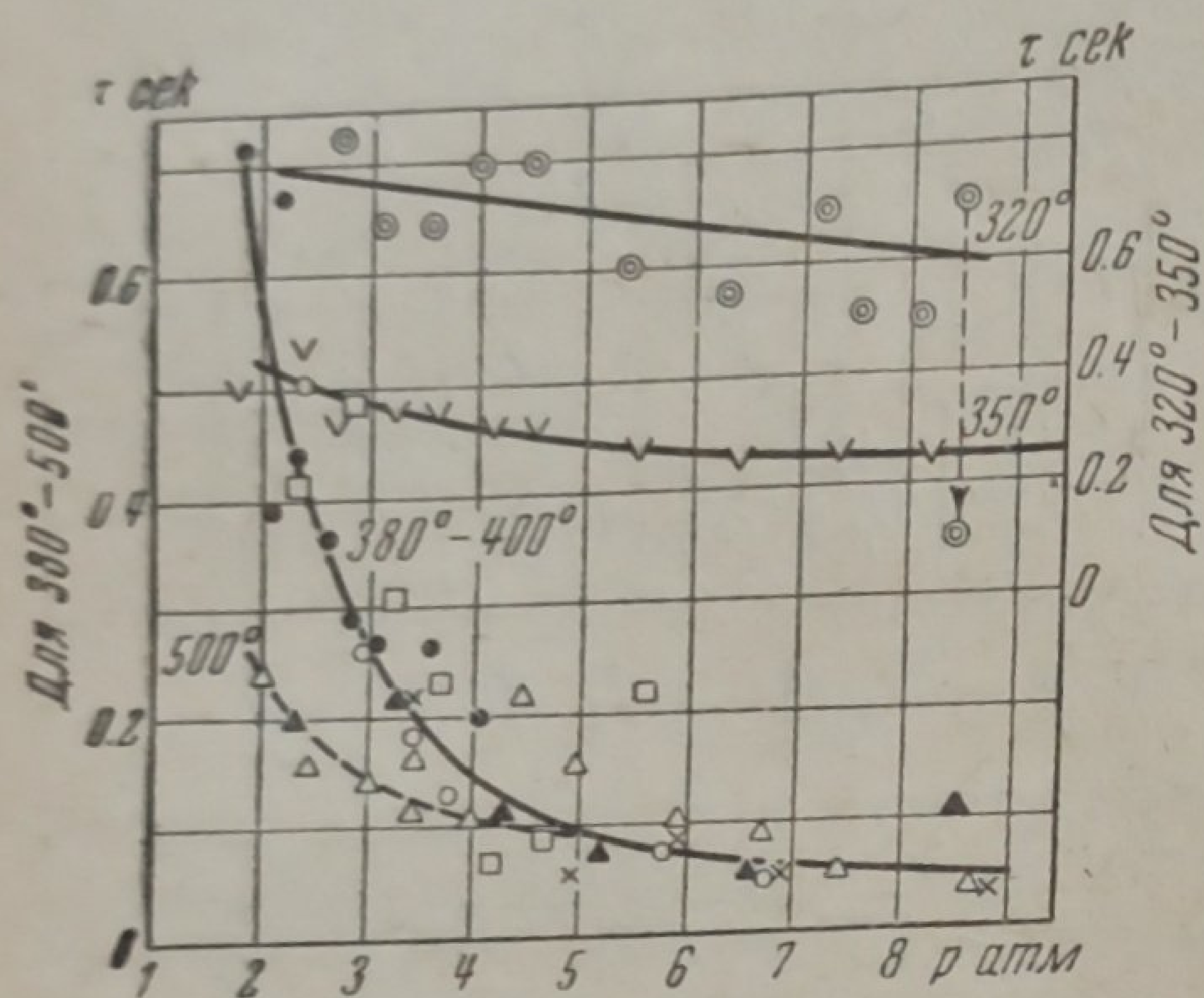


Рис. 6. 3,6% гексана. Опыты с четырехкратной продувкой

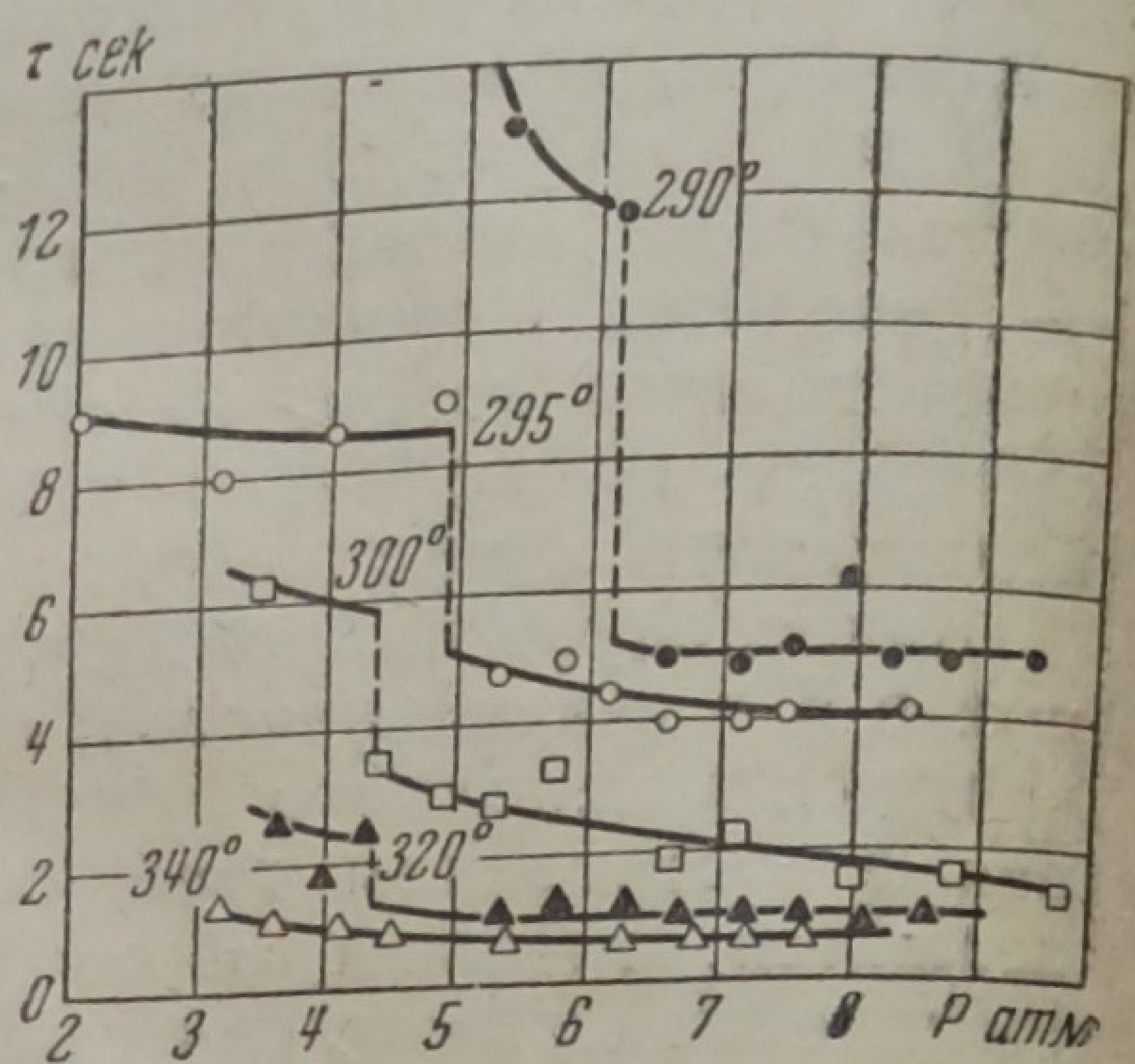


Рис. 7. 3,1% гексана. Простая откачка

Как видно из рис. 6, изменение задержки в низкотемпературной зоне определяется практически только температурой. Наоборот, в верхнетемпературной зоне, опять-таки в полном соответствии с прежними опытами, задержки в пределах  $380-480^\circ$  не зависят от изменения температуры и сокращаются по формуле:  $\tau P^{1,7} = \text{const}$  (значение  $n$  колеблется между 1,4 и 2). Лишь при переходе к более высоким температурам ( $500^\circ$  и выше) и при относительно низких давлениях наблюдается сокращение задержки с повышением температуры.

Совершенно иные результаты дали измерения задержек, проведенные с простой откачкой аппаратуры без продувки ее воздухом, со смесями 3,1% гексана (рис. 7). В этих условиях в низкотемпературной зоне всегда наблюдается при переходе через некоторое давление резкое снижение задержки, аналогичное тому, которое получали в своих опытах Нейман и Кейн. Чем выше температура, тем меньше снижение задержки. Начиная с  $340^\circ$  оно полностью исчезает.

Проведенные для контроля измерения задержек с 3,1%-ной смесью при четырехкратной продувке аппаратуры воздухом показали, что задержка при температурах  $300-330^\circ$  остается практически постоянной при изменении давления от 2 до 9 ат, так что для  $300^\circ$   $\tau \approx 5,5$  сек., для  $310^\circ$   $\tau \approx 2,5$  сек.; для  $330^\circ$   $\tau \approx 1$  сек. во всем исследованном интервале давлений.

То же явление разрыва на кривой  $\tau = f(P)$  удалось воспроизвести при проведении опытов с перекрытием аванкамеры и использованием остающейся в ней смеси для последующего опыта (см. § 2). Результаты таких опытов с 2,4%-ной смесью приведены на рис. 8.

Естественно предположить, что в условиях несовершенной очистки аппаратуры от остаточного газа и, тем более, в условиях использования смеси, остающейся в аванкамере, резкое сокращение задержки обусловлено накоплением в смеси продуктов неполного окисления. Концентрация этих продуктов в остаточном газе возрастает, как показали анализы, с понижением температуры, а также должна возрасти и с повышением давления по мере повышения интенсивности предпламенного окислительного процесса. В условиях опытов с перекрытием аванкамеры концентрация этих продуктов в свежей

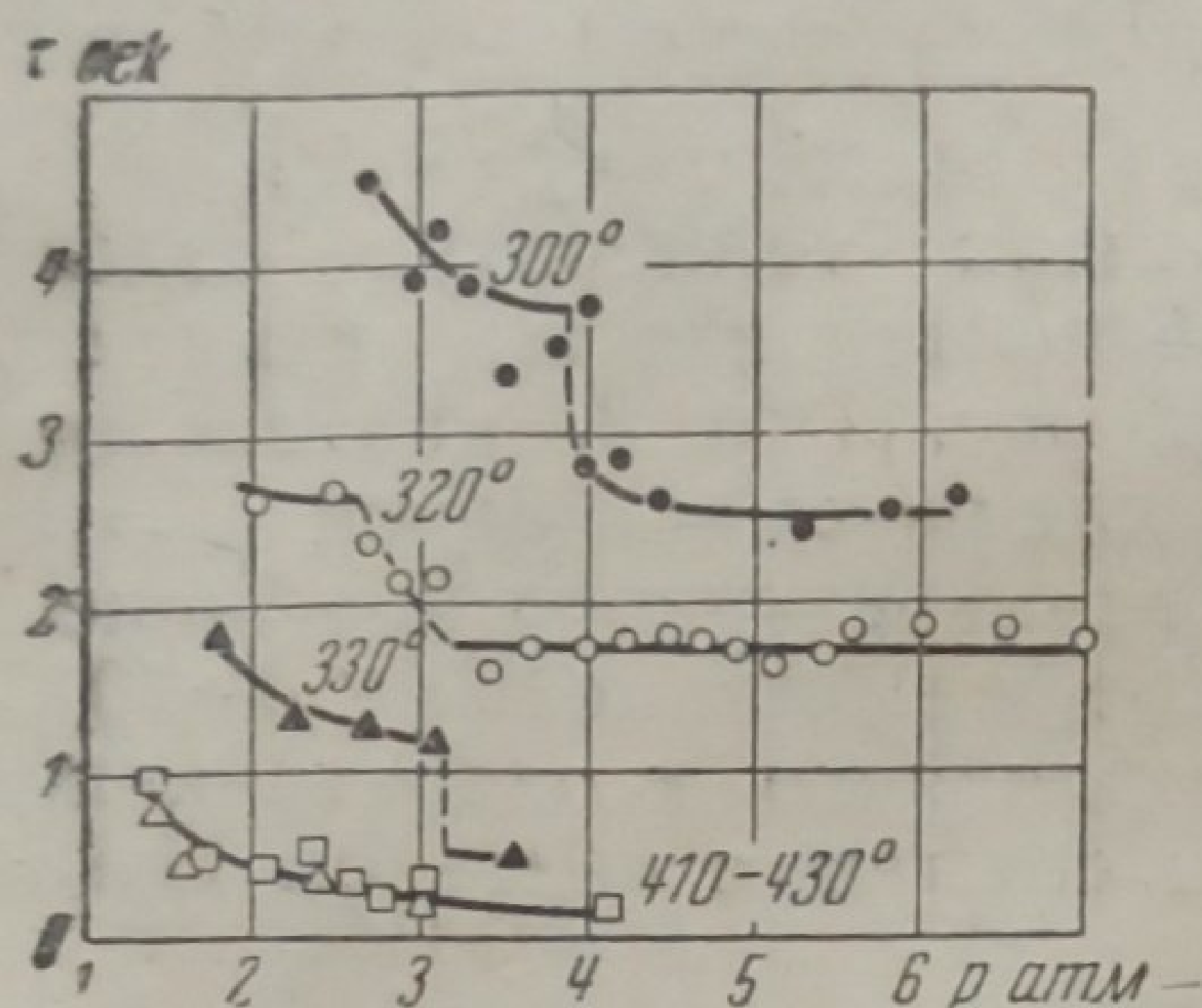


Рис 8. 2,4% гексана. Опыты с перекрытием аванкамеры

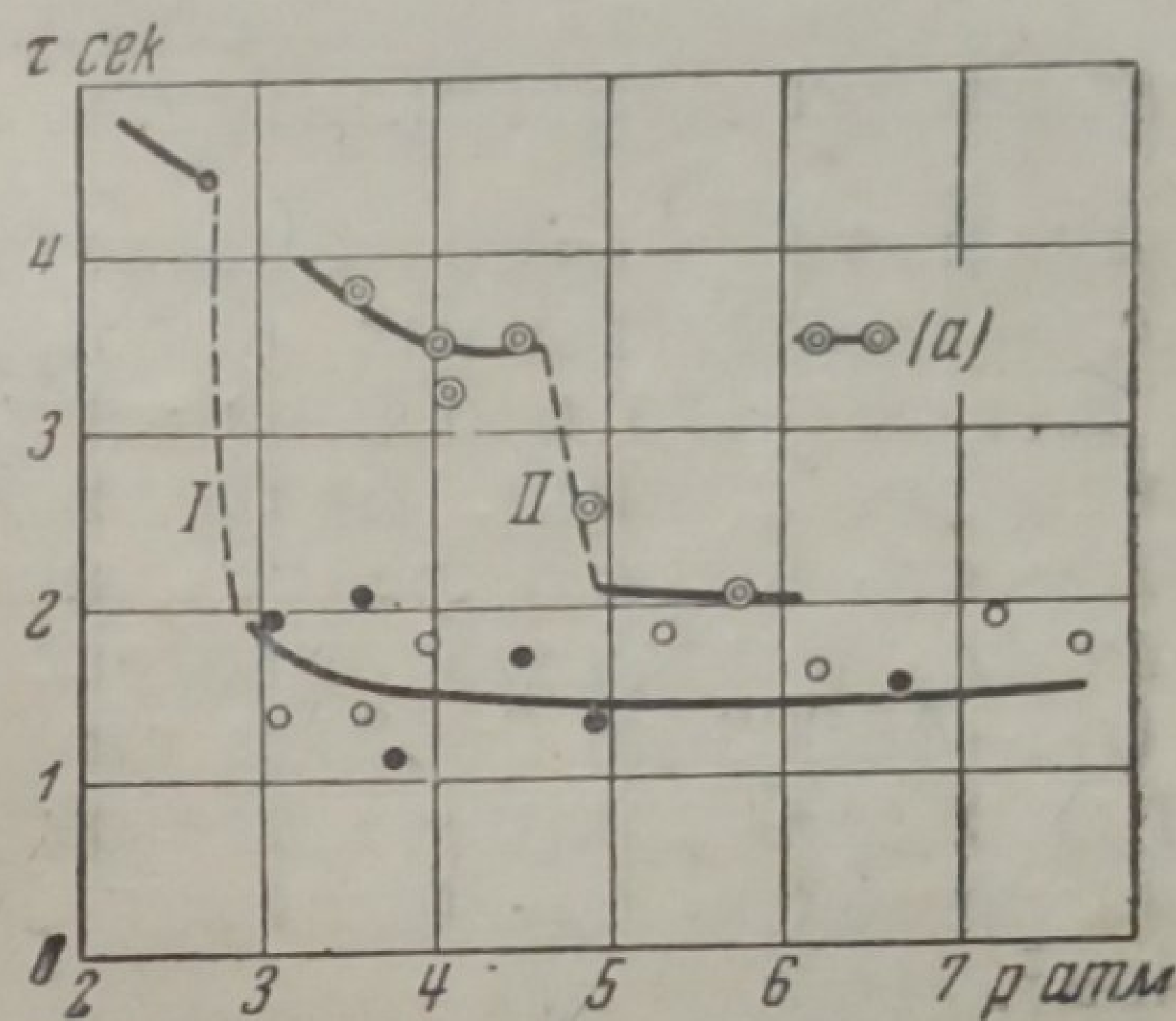


Рис 9. 3,6% гексана.  $t = 300^\circ$ . Опыты с перекрытием аванкамеры: I — медленным, II — быстрым, а — опыты с простой откачкой

смеси повышается кроме того вследствие накопления их в ряде последовательных опытов. Снижение задержки в этих условиях зависит поэтому не только от давления, но и от числа предшествующих опытов. Действительно, после резкого снижения задержки (например, при  $300^\circ$  и  $P=4$  ат) то же значение задержки сохраняется и при понижении давления до 3 ат.

Снижение задержки в опытах с перекрытием аванкамеры зависит, наконец, от скорости этого перекрытия, т. е. от того, как долго аванкамера остается сообщенной с бомбой в течение периода индукции и после самовоспламенения. (Как отмечалось выше, вытеснение продуктов окисления из бомбы в аванкамеру наиболее энергично идет после образования холодного пламени и особенно в процессе сгорания.)

Опыты, проведенные с 3,6%-ной смесью и с различными скоростями перекрытия аванкамеры (рис. 9), подтверждают эти соображения. Если при быстром перекрытии (около 1 сек.) снижение задержки наступает лишь при  $P=5$  ат и после большого числа последовательных опытов, то при более медленном перекрытии (около 2 сек.) снижение задержки наступает вблизи предельного давления (около 3 ат) и выражено более резко.

Приведенные на том же рис. 9 значения задержек, соответствующие простой откачке аппаратуры, совпадают с теми значениями, которые получаются после разрыва кривой  $\tau=f(P)$  в опытах с перекрытием аванкамеры. Это естественно, поскольку в обоих случаях резкое снижение задержки (в данном случае вблизи  $P_{пред}$ ) вызвано одними и теми же причинами.

Судя по данным анализа остаточного газа (§ 2) в опытах с перекрытием аванкамеры концентрация «перекисей» в свежей смеси должна быть не меньше  $5 \cdot 10^{-3}\%$  и высших альдегидов — не мень-

ше  $5 \cdot 10^{-2}\%$  (в наших условиях газ, остающийся в аванкамере, разбавляется при приготовлении смеси, примерно, вдвое). В опытах же Блата, Гербер и Неймана<sup>22</sup> прибавка к бутано-кислородной смеси  $6 \cdot 10^{-3}\%$  диэтил-перекиси приводило к такому же сокращению задержки холодного пламени, которое происходит при разрыве кривой  $\tau=f(P)$  в наших опытах, т. е., примерно, в 1,5—2 раза.

Если резкое сокращение задержки при повышении давления обусловлено накоплением определенной концентрации «перекисей» (не меньше  $5 \cdot 10^{-3}\%$ ), то, исходя из установленной нами связи между антидетонационными свойствами и температурным коэффициентом предпламенных реакций, можно ожидать заметного увеличения  $\gamma$

в формуле:  $\tau e^{-\frac{\gamma}{T}} = \text{const}$  после разрыва кривой  $\tau=f(P)$ <sup>1)</sup>.

Число обследованных в наших опытах температур недостаточно для точного определения  $\gamma$ . Приблизительная же оценка этой величины по данным, приведенным на рис. 7 и 8, подтверждает правильность нашего предположения: после разрыва кривой  $\tau=f(P)$  действительно происходит возрастание температурного коэффициента от 15000—16000 до 22000 и выше. Такое же повышение  $\gamma$  от 9000—13000 до 20000 при переходе от двухстадийного к одностадийному самовоспламенению наблюдали в своих опытах с пентаном Нейман и Белов<sup>5</sup>.

Все это подтверждает правильность нашего объяснения разрыва кривой  $\tau=f(P)$  как результата «загрязнения» смеси активными продуктами неполного окисления.

Основываясь на своих наблюдениях перехода двухстадийного самовоспламенения в одностадийное уже при давлениях около 5—6 ат, Нейман пришел к выводу, что возникновение в двигателе детонации происходит в результате процесса, радикально отличного от холоднопламенного. Исходя из приведенного экспериментального материала, нам кажется правильным иное освещение этого вопроса. В двигателе действительно происходит явление, аналогичное резкому сокращению задержки, но не вследствие повышения давления, как это принимает Нейман, а в результате накопления «критической» концентрации перекисей, что, по опытам самого Неймана<sup>24</sup>, сводит к нулю задержку холодного пламени.

Этот процесс химической подготовки в двигателе, несомненно, аналогичен предпламенному окислению в низкотемпературной зоне, как это следует, например, из равенства соответствующих температурных коэффициентов<sup>21</sup>. Сокращение задержки в результате накопления перекисей связано, как мы видели, с изменением кинетических свойств горючей смеси — со значительным возрастанием температурного коэффициента. Именно благодаря этому создается возможность воспламенения последней части заряда с очень короткой задержкой, что и представляет основное условие для образования и распространения взрывной волны. Поэтому же Кейн<sup>6</sup> наблюдал сгорание детонационного характера при давлениях, соответствующих разрыву кривой  $\tau=f(P)$ .

Таким образом наблюдаемый Нейманом и Кейном резкий переход от двухстадийного самовоспламенения к одностадийному действительно имеет непосредственное отношение к явлению «стука» в двигателе, поскольку оба эти явления вызваны одной и той же причиной — накоплением «критической» концентрацией активных продуктов предпламенного окисления.

<sup>1)</sup> Это предположение основано на том, что введение в двигатель такой же концентрации органической перекиси в опытах Эджертона с сотрудниками вызывало сильную детонацию<sup>23</sup>.

7. Влияние на задержку самовоспламенения скорости перепуска. Как отмечалось выше, в отдельных опытах с пентаном и гексаном в низкотемпературной зоне наблюдалось резкое сокращение задержки самовоспламенения, связанное с какими-то случайными изменениями в условиях опыта. Наиболее вероятной причиной этих колебаний задержки при постоянных давлении, температуре и условиях очистки аппаратуры является изменение скорости перепуска смеси из аванкамеры в бомбу, как это следует из специальных опытов, проведенных с 3,6%-ной смесью.

Изменив скорость поворота кулака, освобождающего пружину вентиля (3, рис. 1), и замедлив перепуск с 0,06 сек. до 0,15—0,2 сек., мы наблюдали при 300° в пределах давлений 3—8 ат сокращение задержки с 4—2,5 сек. до 1—0,2 сек.

С той же смесью были проведены систематические опыты при замедленном перепуске смеси с помощью обыкновенного вентиля Гофера (длительность перепуска равна 0,15—0,2 сек.). Результаты этих опытов, приведенные на рис. 10, показывают две существенные особенности самовоспламенения в низкотемпературной зоне в условиях замедленного перепуска:

1. Задержки при температурах 290—320° сильно сокращаются с повышением давления в соответствии с формулой:  $\tau P^{2,7} = \text{const}$  в противоположность тому, что наблюдалось при быстром перепуске.

2. Температурный коэффициент в том же интервале температур значительно меньше, чем при быстром перепуске, как это очевидно из рис. 10.

Эти особенности самовоспламенения при замедленном перепуске связаны преимущественно с изменением условий теплоотдачи. Теплоотдача в стенки бомбы при быстром перепуске настолько усилена завихриванием, что окислительный процесс в периоде индукции должен протекать в условиях, близких к изотермическим. Чем медленнее перепуск, тем слабее завихривание и теплоотдача от газа к стенкам бомбы, тем ближе к адиабатическим условия предпламенного окисления<sup>1)</sup>. Если в «изотермических» условиях быстрого перепуска мы наблюдаем независимость саморазгона предпламенной реакции и величины задержки от давления ( $\varphi = aP^0$ ), то в условиях медленного перепуска, более близких к адиабатическим, повышение давления неизбежно усиливает саморазогрев газа. Наблюдаемое в этих условиях сокращение задержки обязано, следовательно, не непосредственно повышению давления, а обусловленному последним повышению температуры реагирующей смеси.

Как было отмечено вначале, в опытах Неймана и Белова с пентаном наблюдалось в низкотемпературной зоне сокращение задержки при повышении давления по формуле:  $\tau P^n = \text{const}$  при  $n = 1—1,3$ , в то время как в наших опытах  $n = 0,3$ . Это противоречие полностью объясняется относительно замедленным перепуском в цитированных опытах Неймана.

Вследствие саморазогрева газа в периоде индукции (при замедленном перепуске) наблюдаемые задержки должны быть отнесены

<sup>1)</sup> Особенно важно учесть, что завихривание, способствующее выравниванию температуры во всем объеме, затрудняет местный самонагрев газа и образование отдельных очагов самовоспламенения.

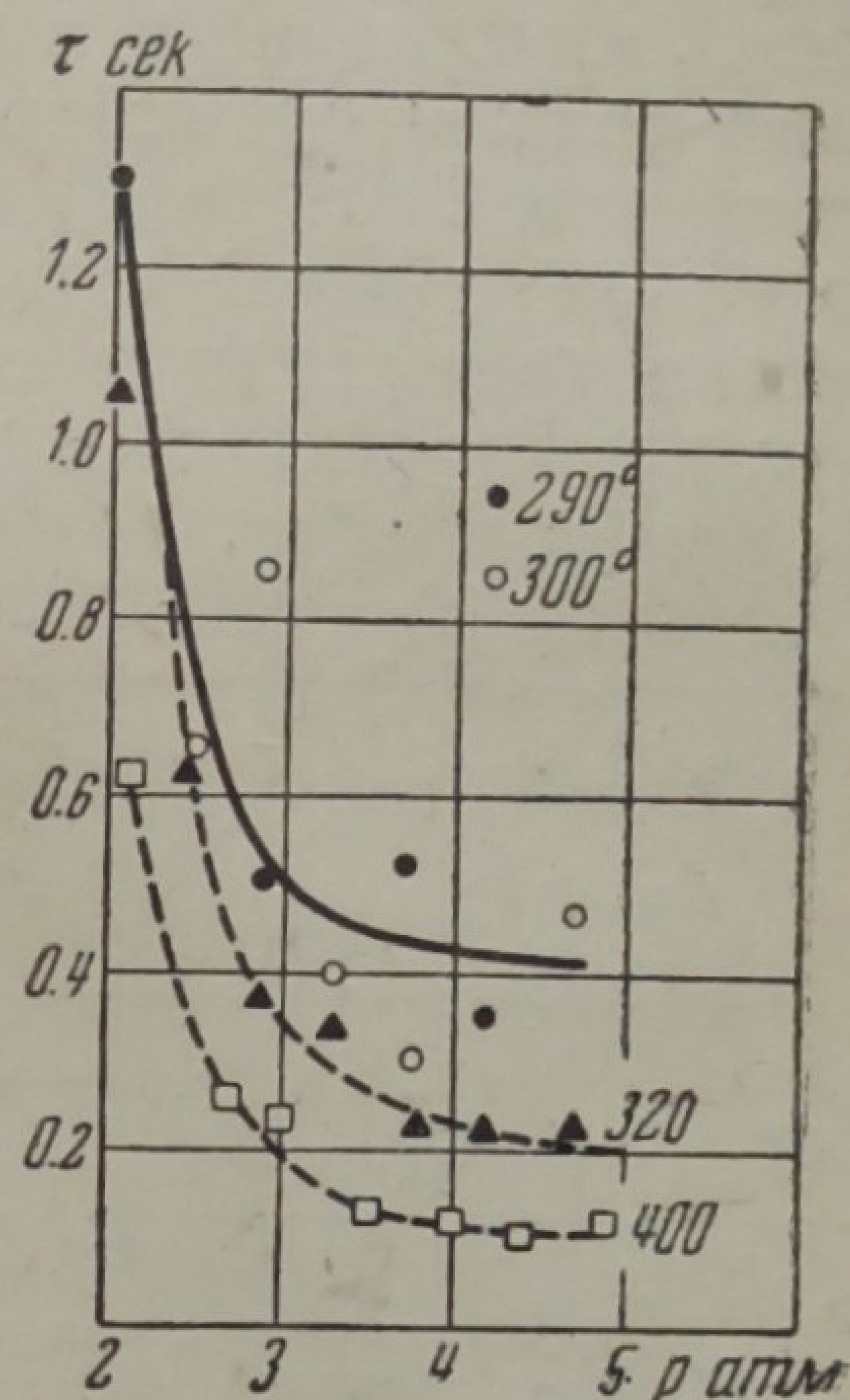


Рис. 10. 3,6% гексана. Опыты с замедленным перепуском



к более высоким температурам по сравнению с замеренными температурами бомбы. Температурный коэффициент (для  $290-320^\circ$ ) соответственно относится к интервалу температур, близких к верхней границе нижнетемпературной зоны, чем и объясняется его пониженное значение.

Если влияние изменения скорости перепуска на задержку связано, главным образом, с изменением условий теплоотдачи, то следует ожидать значительно меньшего эффекта в верхней температурной зоне, где величина задержки практически не зависит от температуры. Действительно, начиная с  $400^\circ$ , измерения, проведенные в условиях быстрого и замедленного перепуска, дают почти совпадающие значения задержек, как это видно из сопоставления соответствующих кривых на рис. 6 и 10.

Наконец, если правильно наше объяснение «случайных» колебаний величины задержки в низкотемпературной зоне соответствующими изменениями в скорости перепуска, то между этими величинами должен существовать постоянный параллелизм. Это почти без исключений подтверждается на всем экспериментальном материале по самовоспламенению воздушных смесей гексана и пентана. В качестве иллюстрации в табл. 6 сопоставлены колебания в длительности перепуска  $\tau'$  и величине задержки  $\tau$ , измеренных по регистрациям давления.

Таблица 6

Гексан 3,6% $t = 300^\circ$			Пентан 2,2% $t = 320^\circ$			Пентан 2,2% $t = 330$			Пентан 4% $t = 340^\circ$		
$P_{ат}$	$\tau'_{сек}$	$\tau_{сек}$	$P_{ат}$	$\tau'_{сек}$	$\tau_{сек}$	$P_{ат}$	$\tau'_{сек}$	$\tau_{сек}$	$P_{ат}$	$\tau'_{сек}$	$\tau_{сек}$
4	0,04	4,5	6,5	0,09	0,1	7	0,1	1,1	5,8	0,07	1,1
4,5	0,03	Нет воспл.	7,3	0,07	1,2	7,8	0,09	2,2	6,6	0,1	0,08
5,8	0,05	4	8,5	0,15	0	8,6	0,11	0,2	7,8	0,08	0,7
6,7	0,04	7	—	—	—	9	0,09	2,1	10,7	0,09	1,0
7,6	0,06	2,7	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Как видно из табл. 6, сокращение задержки всегда связано с более или менее значительным удлинением перепуска. Кроме того ускоренный перепуск не только удлиняет задержку, но и повышает предел самовоспламенения.

Приведенные опыты показывают: 1) необходимость тщательной стабилизации, кроме условий очистки взрывной аппаратуры, также и скорости перепуска смеси в бомбу для получения воспроизводимых результатов; 2) условности расчетов возможных значений задержек самовоспламенения для каких-либо частных условий (например в двигателе) на основании числовых данных, полученных в определенных условиях теплоотдачи от газа к стенкам бомбы<sup>1)</sup> и 3) что наиболее объективное определение температурного коэффициента предпламенных реакций возможно лишь в условиях, возможно более близких к изотермическим. Эти условия осуществляются при быстром перепуске в широких пределах давлений, а при замедленном перепуске лишь при относительно низких давлениях. Именно поэтому можно было использовать опытные данные Тоуненда с сотрудниками для вычисления температурного коэффициента для предельных значений задержки<sup>21</sup>.

<sup>1)</sup> Отметим в связи с этим, что условия быстроходного двигателя наиболее близки к условиям методики с быстрым перепуском и интенсивным завихриванием.

## Выводы

1. Исследования самовоспламенения смесей гексана с воздухом в разнообразных условиях очистки взрывной аппаратуры показали, что появление в низкотемпературной зоне кривой границ самовоспламенения «минимумов давления» может быть вызвано или «загрязнением» свежей смеси остаточным газом (в частности, содержащимся в нем альдегидами и перекисями) или же замедленным наполнением бомбы реагирующей смесью. В условиях же совершенной очистки аппаратуры и быстрого наполнения имеет место непрерывное повышение  $P_{пред}$  с понижением температуры.

2. Показано наличие резко выраженного тормозящего влияния  $\text{CO}_2$ , аналогичного действию  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$  на пределы самовоспламенения. Этот эффект, повидимому, связанный с адсорбцией  $\text{CO}_2$  стенкой реакционного сосуда и торможением разветвления цепей, частично обуславливает антидетонационные свойства остаточных газов в двигателе.

3. Исследование изменения задержки самовоспламенения с давлением в низкотемпературной зоне показало, что только в условиях опыта, создающих возможность «загрязнения» свежей смеси продуктами предпламенного окисления, происходит резкое сокращение задержки, аналогичное тому, которое наблюдали Нейман и Кейн. При этом имеет место значительное увеличение температурного коэффициента, что соответствует установленной нами связи между температурным коэффициентом и антидетонационными свойствами топлива.

4. Исследование влияния скорости перепуска на задержки самовоспламенения выяснило главную причину «случайных» колебаний величины задержки в низкотемпературной зоне, а именно, влияние изменения длительности перепуска. В связи с этим установлены основные условия, необходимые для получения воспроизводимых результатов при изучении самовоспламенения смесей углеводородов с воздухом.

Ленинград  
Институт химической физики

Поступило в редакцию  
9 августа 1939 г.

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. В. Штерн, Б. Кравец и А. Соколик, Журн. физич. химии, 12, 69, 1938.
2. D. T. A. Townend, Chem. Rev., 21, 259, 1937.
3. Townend, Mandlekar, Proc. Roy. Soc., A 143, 168, 1933.
4. Townend, Chamberlain, Proc. Roy. Soc., A 154, 95, 1936.
5. М. Нейман и Белов, ДАН, 18, 333, 1938; М. Нейман, Успехи химии, 7, 341, 1938.
6. G. P. Kane, Proc. Roy. Soc., A 167, 62, 1938.
7. Я. Гейровский, «Полярографический метод», ОНТИ, Ленинград, 1937.
8. В. Штерн и С. Поляк, Acta Physicochimica URSS, 11, 797, 1939.
9. Townend, Mandlekar a. Cohen, Proc. Roy. Soc., A 146, 113, 1934.
10. Mac Cormac a. Townend, J. Chem. Soc., 238, 1938.
11. H. F. Coward, J. Chem. Soc., 1382, 1934.
12. В. Штерн, Б. Кравец и А. Соколик, ДАН, 21, 41, 1938.
13. Townend, Mandlekar, Proc. Roy. Soc., A 141, 484, 1933.
14. Townend, Cohen, Proc. Roy. Soc., A 53, 267, 1934.
15. M. Prettre, Annales des comb. liq., № 3, 411, 1937.
16. Б. Айвазов, М. Нейман и И. Ханова, Изв. Акад. Наук, химич. серия, 307, 1938.

17. J. Baron, Thèses. Nancy, 1937.
  18. Н. Н. Семенов, «Цепные реакции», Госхимтехиздат, Ленинград, 1934.
  19. M. Prettre, C. R., 207, 532, 1938; XVIII Congr. de chimie industr., I, 274-C, 1938.
  20. D. R. Pyle, «Internal Combustion Engine», Oxford, 1931.
  21. А. Соколик, Изв. Акад. Наук, Техн. отд. (в печати).
  22. Е. Блат, М. Гербер и М. Нейман, Журн. общей химии, 9, 732, 1939.
  23. Egerton, Smith, Ubbelohde, Philosocoph. Trans. Roy. Soc., 134, 433, 1935.
  24. М. Нейман и П. Тутакин, Изв. Акад. Наук, химич. серия, 329, 1938.
-

МЕХАНИЗМ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ГИДРИРОВАНИЯ ЭТИЛЕНА  
НА НИКЕЛЕ

## I. КИНЕТИКА ПРОЦЕССА

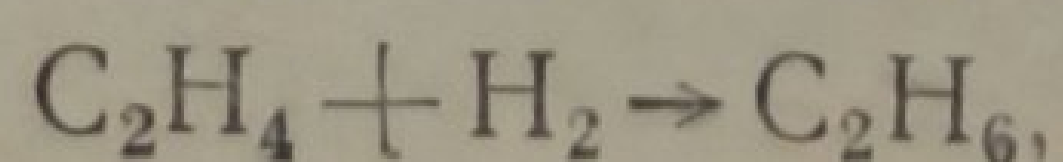
С. Ю. Елович и Г. М. Жаброва

Вопрос о соотношении между адсорбцией и катализом представляет собой одну из основных проблем гетерогенного катализа. Сложность явления сорбции, не всегда легко поддающегося разделению на более простые, элементарные процессы, делает еще более трудным решение поставленного вопроса. После классических работ Лангмюра<sup>1</sup>, положивших основу адсорбционной кинетики, в течение ряда лет исследователи<sup>2</sup> считали само собой разумеющимся, что адсорбционное равновесие, наступающее чрезвычайно быстро, представляет собой первичную и необходимую стадию катализа. Однако сам Лангмюр в цитируемой нами работе уже отличал особый, специфический вид сорбции, названный им химическим, т. е. вызываемый химическими силами, в отличие от физической адсорбции, обязанной своему существованию ван-дер-ваальсовым силам. Некоторые авторы использовали эту плодотворную идею<sup>3</sup> и пытались разграничить эти два вида сорбции в определенных конкретных случаях. Так, Бентон<sup>3</sup> показал, что в некоторых системах существенным для катализа является именно химическая специфическая адсорбция. Катализаторы располагаются по своей каталитической активности симбатно способности к химической адсорбции. Наоборот, вещества, обладающие большой адсорбционной емкостью, могут быть совершенно лишены каталитической активности.

В 1932 г. Тэйлор<sup>4</sup> в ряде работ показал огромное значение химического вида сорбции, названного им «активированной адсорбцией», как стадии катализа. Тэйлором и его учениками весьма убедительно было показано, что катализ идет в области температур и давлений, где наблюдается активированная адсорбция, и что существует совпадение скоростей каталитической реакции и активированной адсорбции. Ряд исследований подтвердил правильность этого воззрения для многих случаев.

Таким образом в современной научной литературе существует некоторая двойственность в точках зрения на соотношение между катализом и разными видами адсорбции. Разъясняя механизм гетерогенной каталитической реакции, одни авторы совершенно обходят представление о роли активированной адсорбции, другие же, наоборот, строят свои схемы, игнорируя стадию молекулярной адсорбции, и основываются исключительно на воззрении об основной роли активированной адсорбции в гетерогенном катализе.

В этой работе мы сделали попытку разобраться в соотношении между упоминавшимися видами адсорбции и каталитической реакцией на примере одной из простых модельных реакций, часто служившей предметом для исследования. Мы имеем в виду реакцию:



протекающую на различных металлах, активированном угле и угле с металлическими добавками при сравнительно низких температурах без каких-либо побочных реакций.

Реакция гидрогенизации этилена на металлах изучалась рядом авторов. Все эти исследования относятся, главным образом, к началу XX столетия и имеют ту общую черту, что в основу механизма реакции, постулируемого авторами, кладется лангмюровская гипотеза адсорбционного катализа. Несмотря на то, что авторами констатируется существование активированной адсорбции компонентов реакции в той же области температур и давлений, где наблюдался катализ, тем не менее только один из них — Клар<sup>5</sup> — привлекает к обсуждению и отводит существенное место в постулируемой им схеме стадии активированной адсорбции. Все же остальные авторы строят схему механизма реакции через равновесные концентрации молекулярно адсорбированных реагентов, выводя отсюда все основные кинетические законы.

Кинетические закономерности реакции гидрирования этилена на различных металлах (Cu, Ni, Pt и т. д.) имеют много общего между собой. Можно написать в общем виде формулу, выражающую скорость реакции гидрирования:

$$W = K \theta_{H_2} \theta_{C_2H_4} \quad (1)$$

где  $\theta$  с соответствующим значком означает степень адсорбционного заполнения водорода и этилена. В различных условиях температуры и давления на разных катализаторах  $\theta_{H_2}$  и  $\theta_{C_2H_4}$  могут выражаться различным образом, почему уравнение скорости гидрирования может получить различный вид.

Если мы примем для изотермы адсорбции водорода и этилена данное Лангмюром выражение:

$$\theta_{H_2} = \frac{bP_{H_2}}{1 + bP_{H_2} + cP_{C_2H_4}} \quad (2)$$

$$\theta_{C_2H_4} = \frac{cP_{C_2H_4}}{1 + bP_{H_2} + cP_{C_2H_4}} \quad (2a)$$

то в общем виде уравнение скорости реакции будет иметь следующий вид:

$$W = \frac{K P_{H_2} P_{C_2H_4}}{(1 + bP_{H_2} + cP_{C_2H_4})^2} \quad (3)$$

Если же условия опыта приводят к малым заполнениям для одного из компонентов реакции (линейная часть изотермы)

$$\theta_{H_2} = K' P_{H_2} \quad \text{или} \quad \theta_{C_2H_4} = K'' P_{C_2H_4}$$

то скорость реакции равна

$$W = \frac{K_2 P_{H_2} P_{C_2H_4}}{1 + bP_{H_2} + cP_{C_2H_4}} \quad (4)$$

Из уравнения (4) следует, что скорость реакции гидрирования может быть первого порядка по отношению к водороду или этилену, если для другого компонента имеет место насыщение поверхности.

Тогда уравнение (4) переходит в обычное уравнение первого порядка:

$$W = K P_{(H_2 \text{ или } C_2H_4)} \quad (5)$$

Если же в условиях протекания реакции поверхностная концентрация одного из компонентов характеризуется линейной частью изотермы (пропорциональность давлению), а другого — средней частью изотермы, то в данном случае мы имеем дело с уравнением дробного порядка (причем дробь больше единицы).

Наконец, в области весьма малых заполнениям для обоих компонентов мы имеем дело с реакцией второго порядка:

$$W = K' P_{H_2} P_{C_2H_4} \quad (6)$$

Таким образом в зависимости от адсорбционных характеристик компонентов реакции (вида изотерм, степени заполнения и пр.) кинетический закон для скорости реакции гидрирования этилена меняется в пределах от первого до второго порядка.

В литературе можно найти все вышеупомянутые варианты.

Так, Райдил<sup>6</sup>, работая на никелевом катализаторе с большим избытком водорода и этилена поочередно, получал согласно уравнению (4) независимость от концентрации избыточного компонента (насыщение) и пропорциональность концентрации недостающего компонента.

Пиз<sup>7</sup> изучал реакцию гидрирования на меди, на которой сильнее всего адсорбируется этилен. Поэтому в любых смесях водорода и этилена имело место насыщение этиленом, и скорость реакции определялась парциальным давлением водорода [уравнение (5)].

Такой же результат получил Шустер<sup>8</sup>, проводя стадийно реакцию гидрирования этилена на активированном угле с добавками Cu и Fe.

С уравнением (4) хорошо согласуется кинетика реакции гидрирования этилена в работах Шваба и Цорна<sup>9</sup>, Дозе, Кэльберера<sup>10</sup>, Штрассена<sup>11</sup> и др. Пиз и Гаррис<sup>12</sup>, работая в области высоких температур, получили для кинетики гидрирования этилена уравнение (6).

Данные А. Фаркас и Л. Фаркас<sup>13</sup> о каталитическом гидрировании этилена на платиновой фольге также полностью совпадают с общей нарисованной картиной, так как эти авторы получили первый порядок по компоненту, не находящемуся в избытке. В последнее время Тояма<sup>14</sup> дал для кинетики гидрирования этилена на никелевом катализаторе при низких температурах уравнение (3), а при высоких — уравнение:

$$W = \frac{K' P_{H_2} P_{C_2H_4}}{1 + K P_{C_2H_4}}$$

являющееся частным случаем уравнения (4).

Все перечисленные авторы совершенно игнорируют роль активированной адсорбции при объяснении механизма реакции гидрирования.

Исключение составляет Клар<sup>5</sup>, который считает, что лимитирующей стадией катализа на Ni катализаторе, полученном разложением формиата Ni, является стадия активированной адсорбции этилена.

Кроме того, Эммет и Гэнсфорд<sup>15</sup> установили, что для гидрирования этилена на железном промотированном катализаторе решающую роль в схеме катализа играет низкотемпературная активированная адсорбция водорода на железе.

Следует упомянуть еще также работу Гориути и Поляни<sup>16</sup>, которые постулируют необходимость активированной адсорбции как водорода, так и этилена для реакции гидрирования с образованием сначала промежуточной стадии — полугидрированного состояния.

Укажем также на то, что большинством авторов было установлено, что реакция гидрирования имеет в определенной области температур температурный коэффициент, меньший единицы. Эта область температур для различных по материалу и активности катализаторов лежит в интервале от 30 до 150°.

Изучая литературу по кинетике гидрирования  $C_2H_4$ , приходится отметить, что, несмотря на большой материал, посвященный этому вопросу, а также на то, что схема Лангмюр—Гиншельвуда во многих случаях удачно объясняет картину реакции гидрирования, все же остается ряд существенных для катализа фактов, которых эта схема не в состоянии объяснить. Это относится к таким явлениям, как старение, утомляемость и отравление катализаторов при обработке одним из компонентов реакции, которые наблюдались многими исследователями.

Так, например, Шваб и Цорн<sup>9</sup> отмечают, что катализатор, на котором проведен ряд последовательных гидрирований, постепенно снижает свою активность.

Штрассен<sup>11</sup>, Тояма<sup>14</sup>, Шваб<sup>9</sup>, обрабатывая катализатор этиленом, замечают сильное снижение его активности и даже в некоторых случаях полное отравление.

В работах Аблезовой и Брунса<sup>17</sup>, Бурштейн<sup>18</sup> приведены факты, указывающие на то, что катализаторы, насыщенные водородом, при прибавлении затем этилена, не катализируют реакцию гидрирования. Подобные явления не укладываются совершенно в схему Лангмюр—Гиншельвуда и не могут быть ею объяснены.

Неясным остается также вопрос о роли активированной адсорбции в реакции гидрирования  $C_2H_4$ . В то время как некоторые авторы (Клар) считают активированную адсорбцию  $C_2H_4$  процессом, лимитирующим скорость реакции, другие приписывают такую же роль активированной адсорбции  $H_2$  и, наконец, третьи (и таких большинство) совершенно не интересуются вопросом о роли активированной адсорбции, приписывая существенное значение только молекулярной адсорбции компонентов. Таким образом, повидимому, вопрос о механизме реакции гидрирования является неразрешенным и нуждается в дальнейшем изучении. Также остается открытым и наиболее существенный для катализа вопрос — это вопрос

о подборе наиболее активных катализаторов и изучение механизма реакции гидрирования именно на таких катализаторах.

Так как активные катализаторы зачастую оказывались нестойкими и давали невоспроизводимые результаты, то у некоторых авторов была тенденция к изучению реакции гидрирования на сравнительно мало активных катализаторах, которые зато были вполне надежны в смысле воспроизводимости результатов.

Так, например, Тояма<sup>14</sup>, получив при восстановлении NiO при  $t < 300^\circ$  очень активный катализатор, забраковал его именно по причине его нестойкости и невозможности получить воспроизводимые результаты и предпочел провести всю работу на сравнительно мало активном катализаторе, полученном восстановлением NiO при  $t = 500^\circ$ .

Такой подход к изучению катализаторов не может считаться правильным, так как наиболее интересным с точки зрения как научной, так и практической является как раз изучение действия наиболее активных контактов.

Настоящая серия работ и посвящена вопросам кинетики и механизма каталитического гидрирования на высокоактивных никелевых катализаторах, в частности, выяснению своеобразного влияния высокой активности контакта на кинетику реакции.

Первая часть исследования посвящена изучению общей кинетической картины процесса гидрирования этилена с точки зрения соответствия ее схеме адсорбционного катализа Лангмюра—Гиншельвуда—Шваба. Вопросы о роли активированной адсорбции посвящена следующая работа.

### Методика работы

Работа проводилась в установке обычного вакуумного типа.

Общая схема установки изображена на рис. 1.

Реакционный прибор представляет собой U-образную трубку со впаянной серебряной сеткой с мелкими отверстиями (диаметр отверстия 0,2 мм, число отверстий

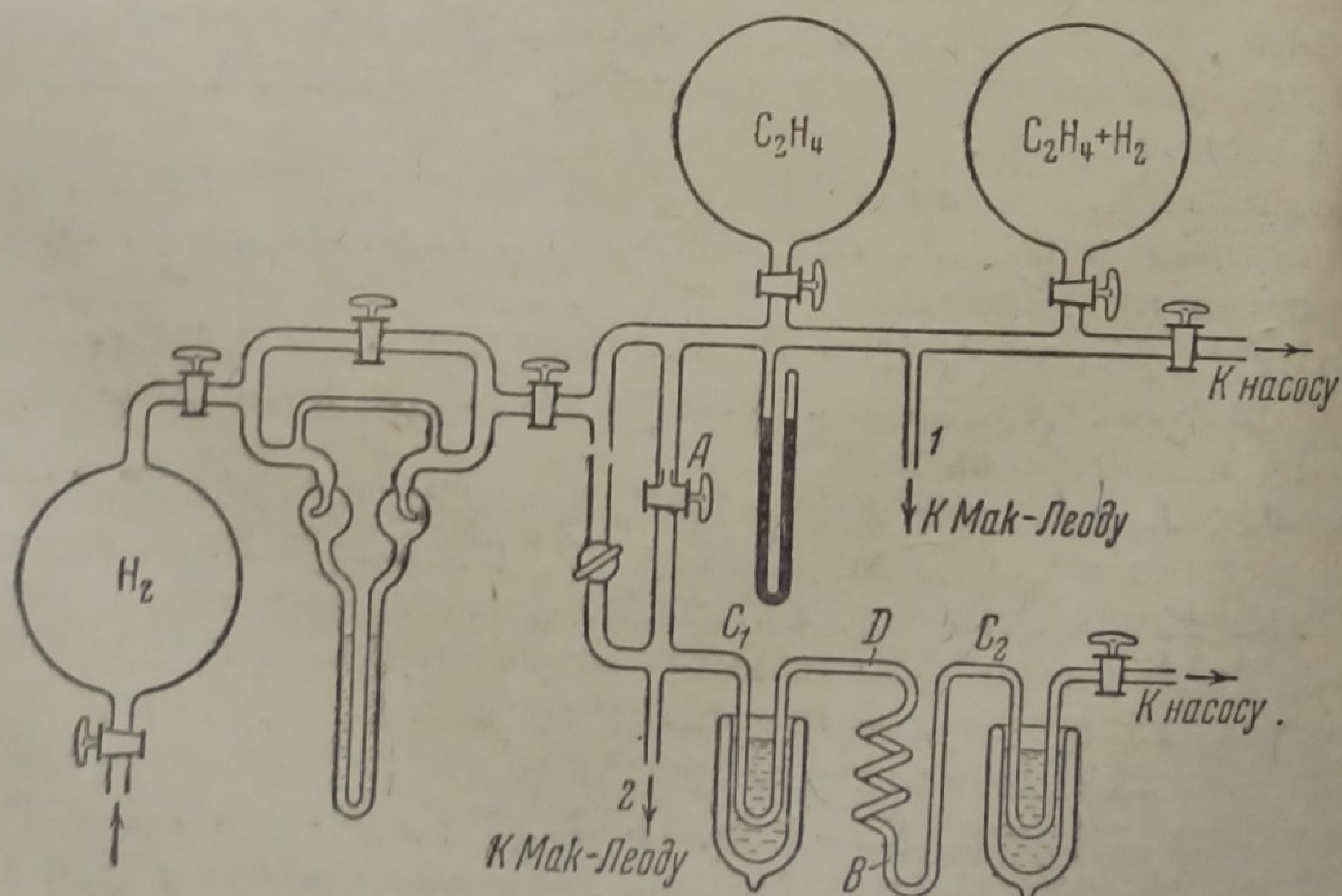


Рис. 1. Схема установки. А — перепускной кран; C<sub>1</sub> и C<sub>2</sub> — ловушки; D — реакционный прибор; B — серебряная сетка

20), причем перед сеткой имелось несколько витков стеклянной трубки во избежание переброса катализатора. Прибор соединялся с системой для получения водорода: перепускным краном А, имеющим одно отверстие и служащим для введения в реакционную систему определенного количества смеси (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>), водорода или этилена, манометром Мак-Леода, масляным насосом и агрегатом насосов Лангмюра.

Водород получался электролизом 20% раствора КОН, после чего подвергался осушке в хлор-кальциевой трубке и очистке от следов кислорода в печи с платиновым асбестом при  $t = 380^\circ$ . После прохождения печи водород пропусклся для окончательной осушки от воды, могущей образоваться в результате выжигания кислорода, еще через одну хлор-кальциевую трубку и ловушку с жидким воздухом и затем собирался в две запаянные колбы емкостью по 6 л каждая.

Этилен получался разложением этилового спирта над  $Al_2O_3$  в специальной установке, собирался в газометры, после чего он подвергался очистке путем пропускания через ловушки, охлаждаемые твердой углекислотой, а потом многократно фракционировался при помощи жидкого воздуха. Чистота этилена проверялась путем измерения упругости пара над жидким  $C_2H_4$  при температуре жидкого азота и сравнением с данными таблиц Ландольта.

Чистый этилен хранился в колбе, присоединенной к гребенке установки и снабженной манометром. На установке имелась также колба с эквивалентной смесью  $C_2H_4 + H_2$ , составленной манометрически.

Смеси с другими соотношениями компонентов приготавливались непосредственно в гребенке, где оставались на 1—2 часа для того, чтобы смешение газов путем диффузии произошло достаточно полно.

Материалом для приготовления катализатора служила окись никеля (NiO), полученная путем термического разложения перекристаллизованного  $Ni(NO_3)_2$ . Получение никелевого катализатора из окиси производилось следующим образом. Навеска NiO всыпалась в реакционный прибор на серебряную сетку, после чего прибор припаивался к установке. Стремясь к наибольшей чистоте условий работы, мы избегали шлифов вблизи катализатора и заведомо пошли на некоторые осложнения в подготовке каждого отдельного опыта (припайка реакционного сосуда перед каждым опытом). Для защиты катализатора от паров замазки и ртути с обеих сторон реакционного прибора имелась ловушка в виде U-образных трубок ( $C_1$  и  $C_2$ ), погружавшихся в жидкий воздух, твердую  $CO_2$  или твердый хлороформ.

После припайки реакционного прибора система откачивалась, ловушки погружались в жидкий воздух и находящаяся в приборе окись никеля тренировалась при  $t = 250^\circ$  в течение 1—1½ часа, после этого оттренированная окись никеля восстанавливалась в струе водорода при той же температуре ( $250^\circ$ ) и при давлении в реакционном приборе, равном 1,0—1,5 мм. Скорость струи поддерживалась постоянной при помощи реометра и была равна  $\sim 5$  л/час. Образовавшаяся в результате восстановления вода выносилась струей водорода в ловушку, охлаждаемую жидким воздухом, где и замораживалась.

Для измерения скорости реакции обычно бралась навеска NiO, равная 0,01—0,02 г; для адсорбционных измерений — 0,04—0,06 г.

Восстановление продолжалось в течение 1½ часа и сопровождалось интенсивным почернением окиси никеля. Полнота восстановления специально не контролировалась. Это не имело существенного значения для нашей работы, так как все образцы катализатора готовились всегда в одних и тех же стандартных условиях. Однако, когда в некоторых опытах катализатор после окончания измерений был высыпан из реакционного прибора и взвешен, оказалось, что вес полученного Ni примерно отвечает рассчитанному по реакции:  $NiO + H_2 = Ni + H_2O$  (небольшое расхождение, очевидно, вызывалось некоторым распылением никеля по стенкам реакционного прибора). Таким образом восстановление окиси никеля до металлического Ni, повидимому, проходило полностью. Полученный никелевый катализатор можно было хранить в реакционном приборе, в интервалах между опытами, в атмосфере водорода в течение нескольких суток без снижения его активности.

Все измерения как скорости реакции, так и скорости активированной адсорбции производились в статических условиях, по падению давления, отмечаемого по манометру Мак-Леода.

Перед каждым опытом производилась тщательная тренировка катализатора при  $t = 250^\circ$  в течение 1,5—2 час., причем ловушки, находившиеся с обеих сторон реакционного прибора, погружались в твердый хлороформ или углекислоту. После этого реакционный прибор погружался в дьюар со льдом или с водой, нагретой до требуемой температуры, и выдерживался там при непрерывающейся откачке в течение получаса для установления температуры, соответствующей температуре бани.

После этого мы приступали к непосредственным измерениям. Для этого кран к откачке закрывался, перепускной кран поворачивался отверстием в сторону гребенки и в гребенку впускалось из запасных колб нужное количество газа, давление которого измерялось манометром Мак-Леода 1 ( $\alpha = 2,8 \cdot 10^{-4}$ ). Набрав таким образом требуемое количество газа в перепускной кран, мы поворачивали его отверстием в сторону реакционного прибора, вводя в него этим самым определенную порцию газа, и одновременно пускали в ход секундомер.

Таким образом реакционная система, состоявшая из прибора, двух U-образных ловушек, перепускного крана и манометра Мак-Леода 2 ( $\alpha = 4,6 \cdot 10^{-5}$ ), оказывалась отключенной от остальной установки.

Ход реакции измерялся по падению давления, причем отсчеты по манометру Мак-Леода производились через каждые 30—40 сек. Манометр Мак-Леода 2, при-



менявшийся нами, был типа «укороченных». При подборе кривов с подходящими просветами можно было делать отсчеты через указанные промежутки времени, что весьма существенно, так как реакция гидрирования протекала быстро.

Что касается адсорбционных измерений, то они производились таким же образом, путем последовательного впуска ряда порций газа и отсчета по Мак-Леоду давления газа, после установления адсорбционного равновесия.

В этих опытах в отличие от кинетических измерений катализатор между двумя впусками газа не откачивался, и следовательно, при добавлении каждой следующей порции газа нужно было учитывать количество адсорбированного газа, оставшееся от предыдущей порции.

Реакция гидрирования  $C_2H_4$  сопровождается уменьшением давления, и конец ее характеризуется установлением давления, равного половине начального (в случае эквивалентной смеси), так как при реакции  $C_2H_4 + H_2 = C_2H_6$  из двух молекул образуется одна.

Таким образом при наших кинетических измерениях мерой полноты протекания реакции являлось установление давления, отвечающего половинному значению начального. Эту картину могла бы изменить адсорбция этана, если бы таковая имела место. Однако ряд литературных данных (Тояма<sup>4</sup>) указывает на ничтожную практически нулевую адсорбцию этана на Ni катализаторе.

Для того чтобы быть уверенным в том, что этан действительно не адсорбируется на полученном нами никеле, мы оставляли этан, образовавшийся в результате гидрирования этилена в течение нескольких часов на никелевом катализаторе; при этом не наблюдалось никакого изменения давления.

Отсюда можно сделать вывод, что адсорбция этана на Ni катализаторе практически не имеет места. Следовательно, в случае эквивалентной смеси  $C_2H_4 + H_2$  конец реакции должен действительно характеризоваться установлением давления, равного половине начального.

Начальное давление смеси в нашем случае рассчитывалось при помощи соотношения между давлением в перепускном кране и давлением в реакционной системе.

Разделив найденное значение начального давления на два, мы действительно получали то значение давления, которое наблюдалось в реакционном приборе в конце реакции. Это совпадение свидетельствовало, с одной стороны, о полноте протекания реакции, с другой, — обозначало правильность составления эквивалентной смеси и точность калибровки.

Вторым контролем полноты протекания реакции служило вымораживание этана в конце реакции жидким воздухом или азотом. Тогда, если реакция действительно прошла полностью, давление в реакционном приборе должно соответствовать упругости пара этана при данной температуре, что действительно имело место.

Следовательно, на основании этих наблюдений можно сказать, что в нашем случае реакция гидрирования этилена проходила полностью до конца и не сопровождалась никакими побочными процессами (подразумевая под этим полимеризацию этилена и пр.).

Для кинетических расчетов удобно было иметь кривые, у которых по ординате были бы отложены проценты превращения, а по абсциссе время. Для этого данные, полученные при измерении скорости реакции гидрирования, были рассчитаны таким образом, что падение давления в данный момент времени, равное  $p_0 - p$ , делилось на половину  $p_0$ , т. е. на количество  $C_2H_4$  или  $H_2$ , и множилось на 100. Тогда мы получаем процент превращения по отношению к одному из компонентов смеси (безразлично, к какому в случае эквивалентной смеси) в зависимости от времени.

Почти все кинетические расчеты были проведены для кривых такого вида: в тех случаях, где это было удобно, строились кривые  $\Delta p - t$ , где  $t$  — время;  $\Delta p = p_0 - p$ .

Измерения скоростей активированной адсорбции этилена и водорода проводились совершенно аналогично измерениям скорости реакции гидрирования. Но так как процесс активированной адсорбции происходил значительно медленнее, чем реакция гидрирования, то отсчеты по Мак-Леоду 2 делались через сравнительно большие промежутки времени (1—3 мин.) и самые измерения производились в течение 1—1½ час., в то время как реакция гидрирования заканчивалась в наших условиях через 5—10 мин.

Снятие изотерм молекулярной адсорбции производилось путем ряда последовательных впусков порций того или иного газа на катализатор.

### Кинетика реакции гидрирования этилена и адсорбционные характеристики компонентов реакции

В целях более точного изучения механизма реакции гидрирования и устранения всякого рода диффузионных влияний для проведения измерений была выбрана область низких давлений: порядка 0,05—0,2 мм. Правильность выбора данной области давлений подтверждается тем обстоятельством, что уже при переходе к давлению

ниям несколько бóльшим (порядка 1—2 мм) наблюдалось довольно значительное увеличение времени полупревращения. Так, при давлениях 0,05—0,2 мм  $t_{50\%} = 30—40$  сек., а при давлениях 2 мм  $t_{50\%} = 7$  мин.

Такое увеличение времени полупревращения противоречило установленной зависимости скорости реакции гидрирования по первому порядку от начального давления смеси и, повидимому, объяснялось какими-либо диффузионными влияниями.

Для доказательства отсутствия влияния диффузии в выбранной нами области давлений были поставлены опыты с циркуляцией смеси через катализатор при помощи форвакуумного насоса Лангмюра. Скорость циркуляции при данном сопротивлении стеклянной проводки, кранов, серебряной сетки и пр., рассчитанная по

формуле:  $W = \frac{2,3 V \lg \frac{p_1}{p_2}}{60 t}$ , равнялась 100 см<sup>3</sup>/сек, где  $V = 1000$  см<sup>3</sup> (объем реакционной системы и самого насоса).

Сравнение скоростей гидрирования, проведенного в условиях циркуляции и в статических условиях при одинаковых давлениях, показало одинаковые времена полупревращения как в том, так и в другом случаях.

Таким образом можно было считать установленным, что выбранная нами область давления (порядка 0,05—0,2 мм) полностью исключала возможность диффузионных эффектов.

Уже первые измерения скоростей реакции гидрирования этилена на Ni катализаторе, полученном нами, показали его высокую каталитическую активность.

Сравнение с опытами, проведенными на Ni катализаторе, полученном восстановлением NiO при  $t = 400^\circ$  (аналогично методу Тояма), наглядно показывает разницу в активностях обоих катализаторов (рис. 2).

Так, время полупревращения на нашем катализаторе, полученном восстановлением NiO при  $t = 250^\circ$ , равнялось 30—40 сек., и вся реакция заканчивалась в 5—10 мин., в то время как на катализаторе,

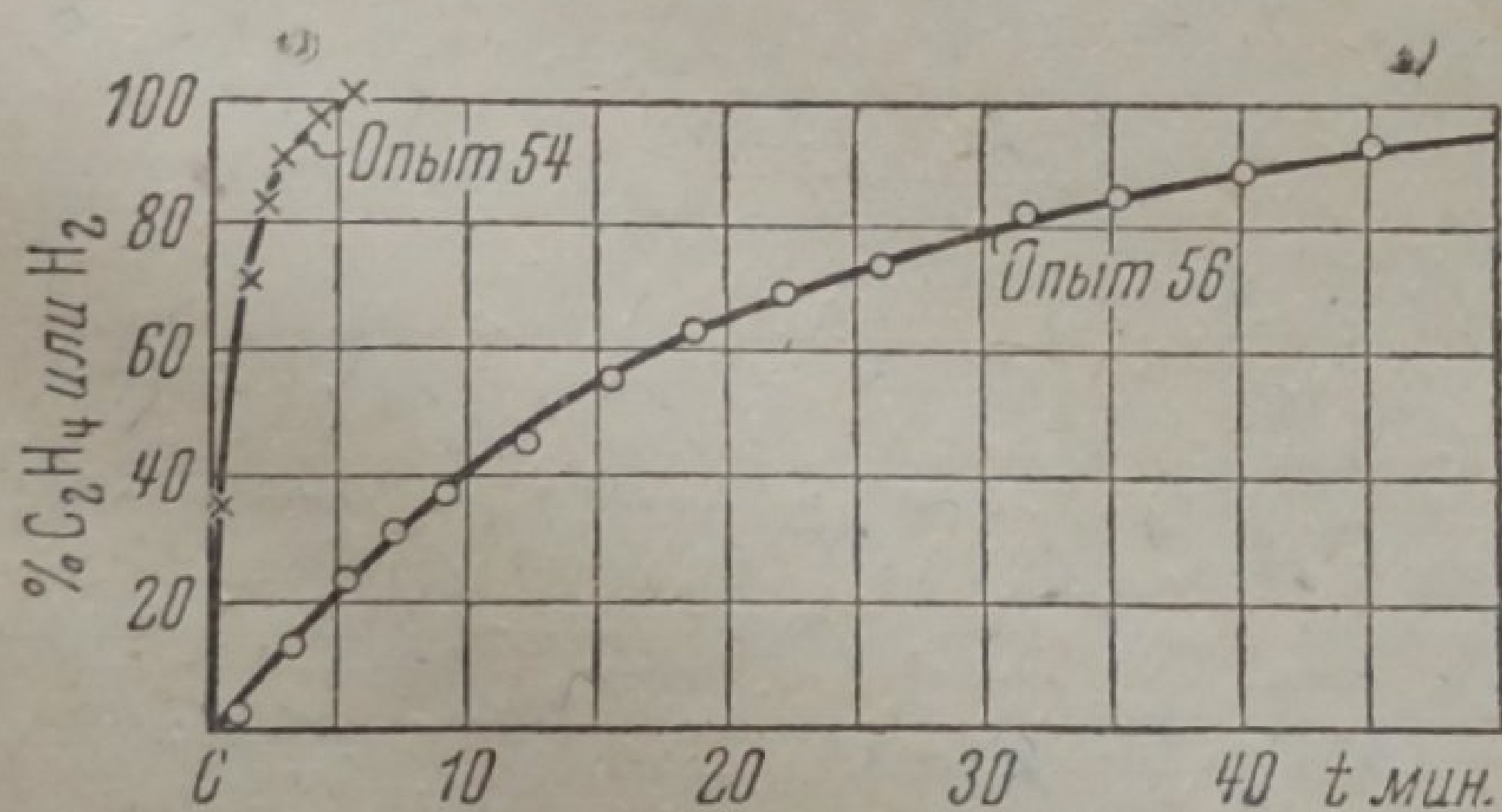


Рис. 2. Сравнение скоростей гидрирования на катализаторе, полученном при восстановлении NiO при  $t = 250^\circ$  (опыт 54) и на катализаторе, восстановленном из NiO при  $t = 400^\circ$  (опыт 56). Опыт 54 — навеска NiO = 0,0104 г;  $p_0 = 0,187$  мм. Опыт 56 — навеска NiO = 0,0105 г;  $p_0 = 0,244$  мм. Температура опыта  $0^\circ$

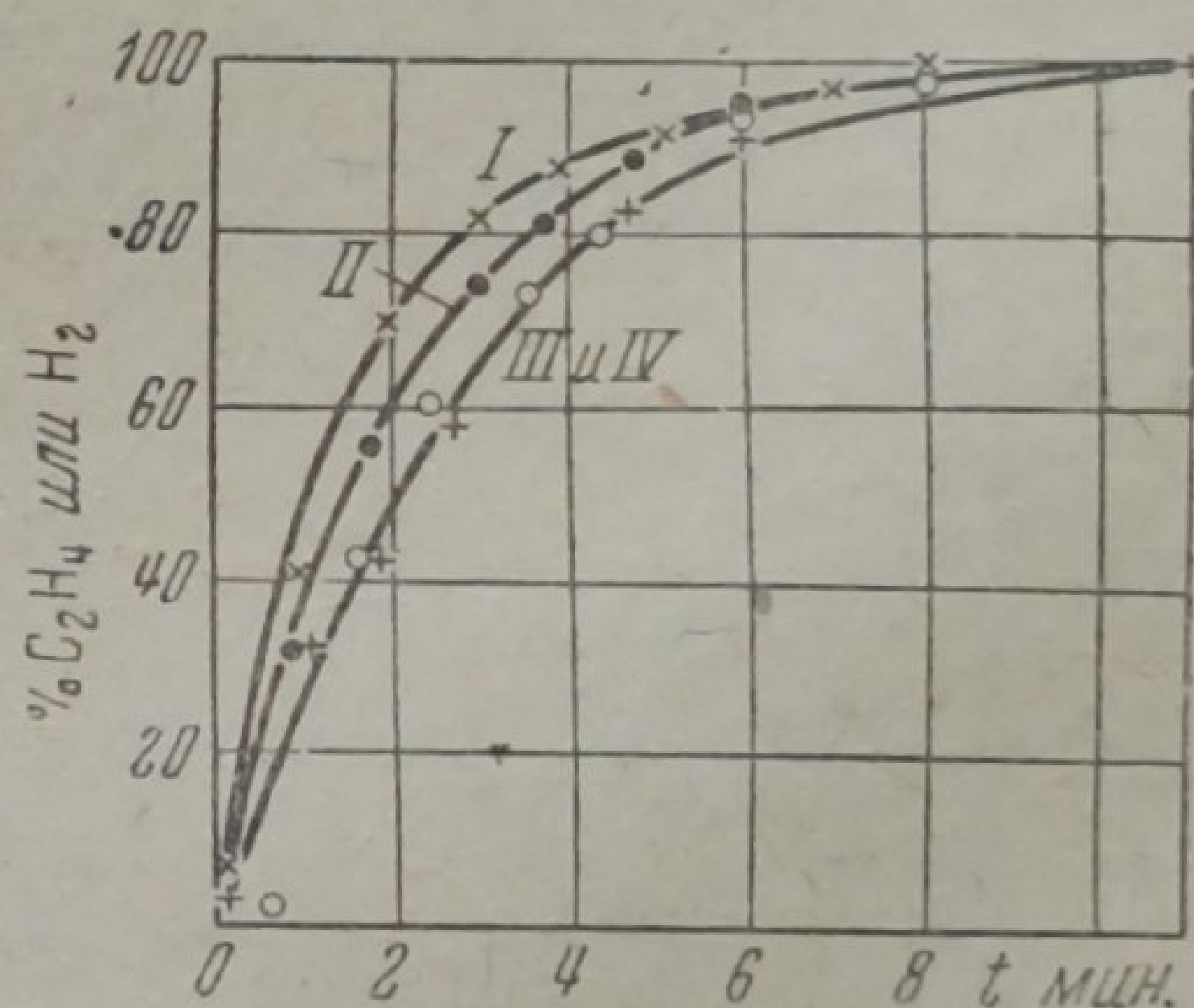


Рис. 3. Влияние ряда последовательных гидрирований на активность катализатора (без предварительной тренировки перед каждым гидрированием). Опыт 20 —  $t = 0^\circ$ ; навеска NiO = 0,022 г. I —  $p_0 = 0,1105$  мм; II —  $p_0 = 0,1015$  мм; III —  $p_0 = 0,1087$  мм; IV —  $p_0 = 0,1094$  мм

аналогичном катализатору Тояма, восстановленном из той же NiO, но при  $t = 400^\circ$  (время полупревращения равнялось 13 мин., и реакция заканчивалась примерно через 60 мин. при прочих равных

условиях (одинаковые навески NiO, температура опыта и начальные давления).

Следовательно, можно было считать установленным, что мы имели дело с высокоактивным Ni катализатором, и дальнейшее изучение реакции гидрирования на этом катализаторе должно было идти по линии достижения воспроизводимости, так как некоторые авторы (в частности тот же Тояма<sup>14</sup>) утверждают, что высокоактивные катализаторы зачастую нестойки и получение на них воспроизводимых данных невозможно.

Проведение ряда последовательных гидрирований на одном и том же образце катализатора без тренировки перед каждым гидрированием показало, что активность катализатора падает с ходом каталитического процесса.

Из рис. 3 видно, что кривые: процент превращения—время, для II и III гидрирования лежат ниже, чем для I (кривая III совпадает с кривой IV).

Брунс и Аблезова<sup>17</sup> приводят аналогичные факты и устанавливают, что падение активности является результатом отравления катализатора (платинированного активного угля) примесями к этилену. Несмотря на то, что мы очищали этилен тщательнее, чем это делали упомянутые авторы, мы все же провели специальный опыт для выяснения этого вопроса. Было приготовлено некоторое количество активного никелевого контакта, который был приведен в длительное (6 суток) соприкосновение с порцией этилена. После этого этот этилен гидрировался на свежеполученном образце никелевого катализатора. Как показывает рис. 4, кривые гидрирования этилена до и после форконтакта совершенно совпадают. Отсюда мы делаем вывод, что применявшийся нами этилен не содержал отравляющих примесей. Снижение же активности катализатора, отмечаемое всеми авторами, работавшими с высококачественными никелевыми контактами и с этиленом разного происхождения, следует приписать неустойчивости катализатора как системы, находящейся в неравновесном состоянии. Чем активнее катализатор,

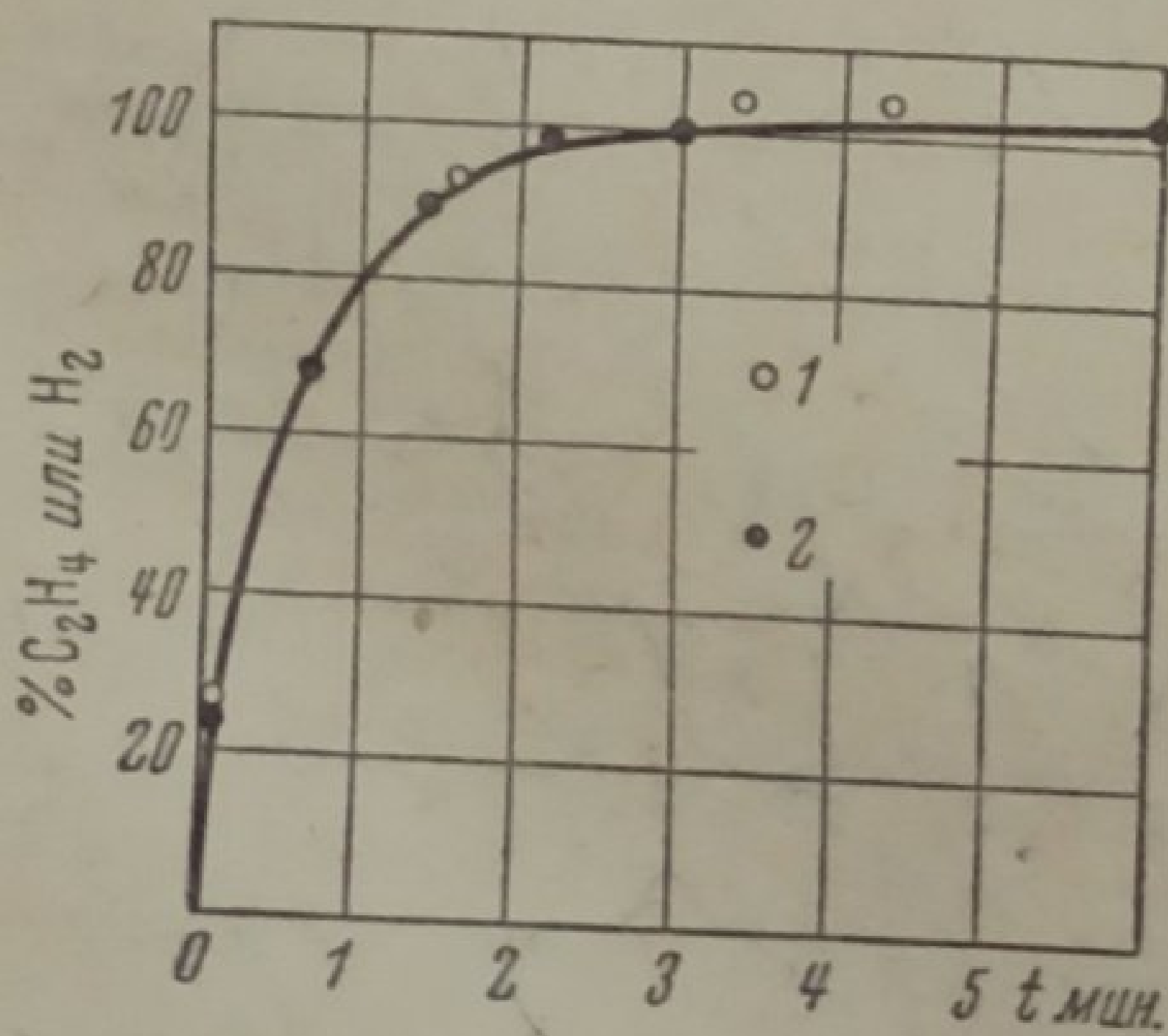


Рис. 4. Сравнение скоростей гидрирования этилена, обработанного на форконтакте (1), и этилена, не подвергнутого такой обработке (2).  $t = 0^\circ$ ; навеска NiO = 0,0122 г; 1 —  $p_0 = 0,1720$ ; 2 —  $p_0 = 0,2168$

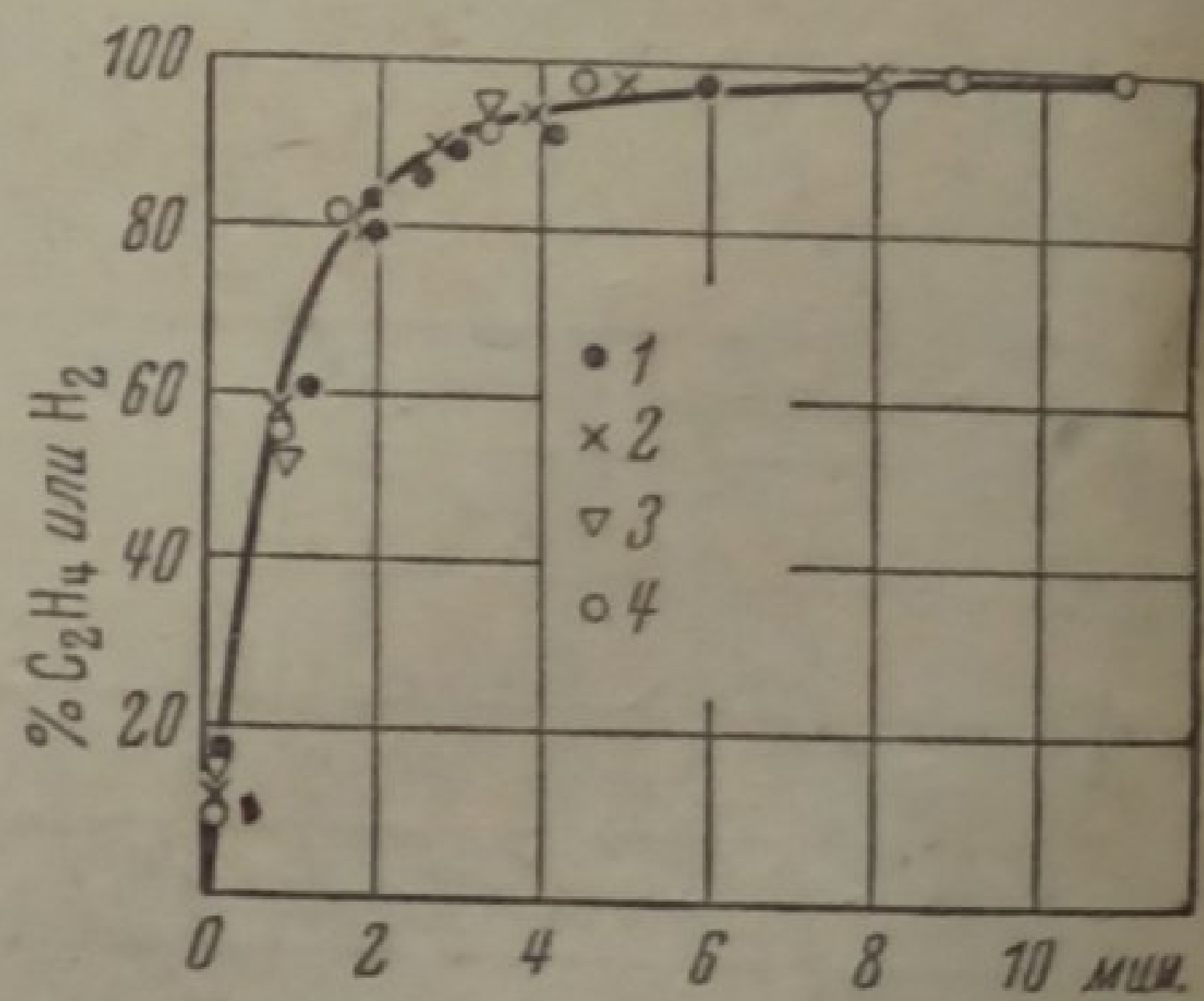


Рис. 5. Ряд последовательных гидрирований на одном и том же катализаторе с предварительной тренировкой перед каждым гидрированием.  $t = 10^\circ$ ; навеска NiO = 0,020 г; 1 —  $p_0 = 0,0852$  мм; 2 —  $p_0 = 0,0984$  мм; 3 —  $p_0 = 0,0892$  мм; 4 —  $p_0 = 0,0896$  мм

тем он обычно нежнее и тем легче он теряет эту высокую активность, что зачастую и приводит в гетерогенном катализе к явлениям плохой воспроизводимости экспериментальных данных.

Однако если перед каждым гидрированием производить тренировку катализатора при  $t = 250^\circ$  (т. е. при той же температуре,

при которой производилось восстановление, в течение  $1\frac{1}{2}$  час.), а в промежутках между опытами хранить катализатор в реакционном приборе в атмосфере водорода, то можно добиться вполне воспроизводимых результатов.

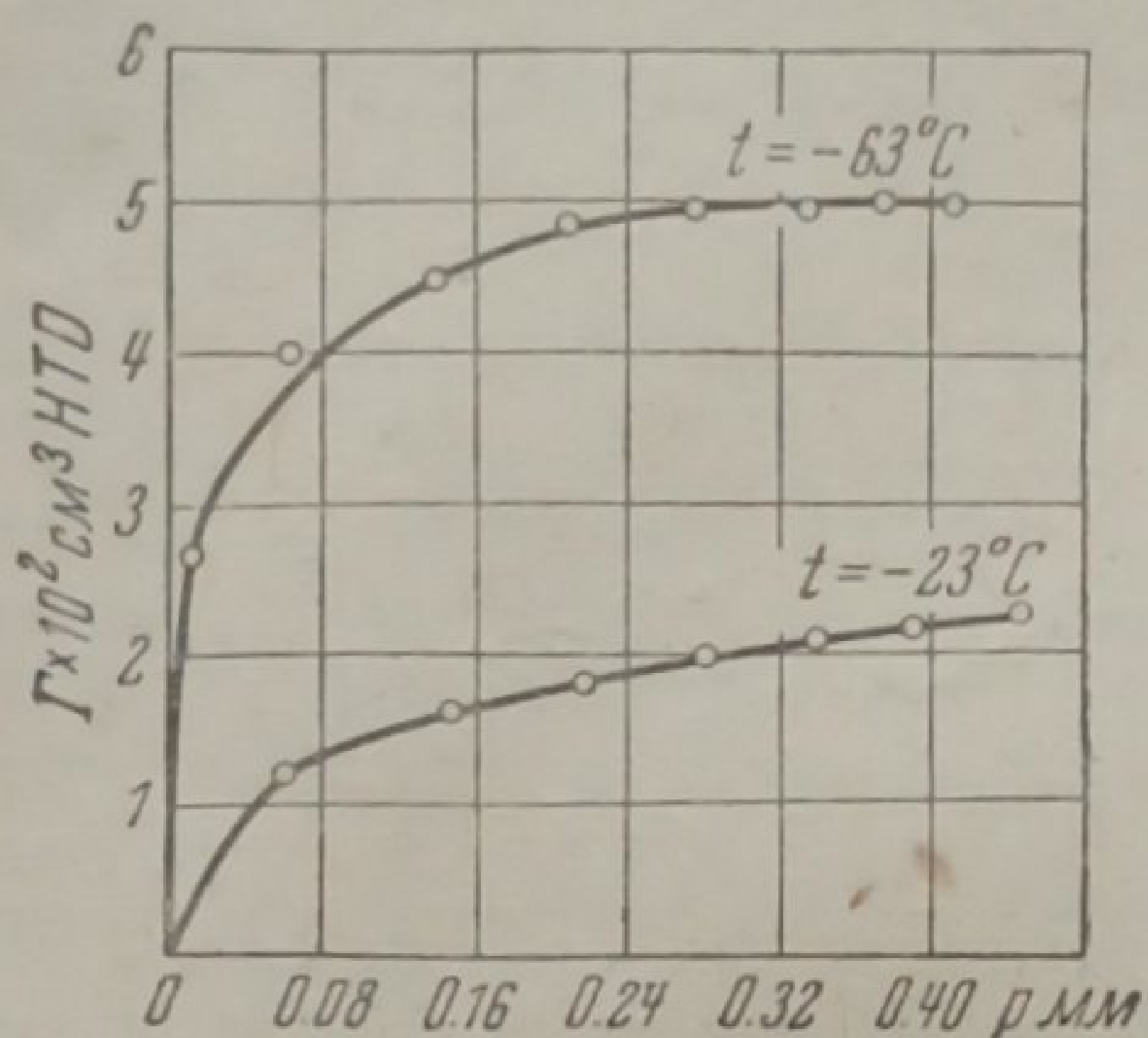


Рис. 6. Изотермы адсорбции этилена на никелевом катализаторе. Навеска NiO = 0,1052 г

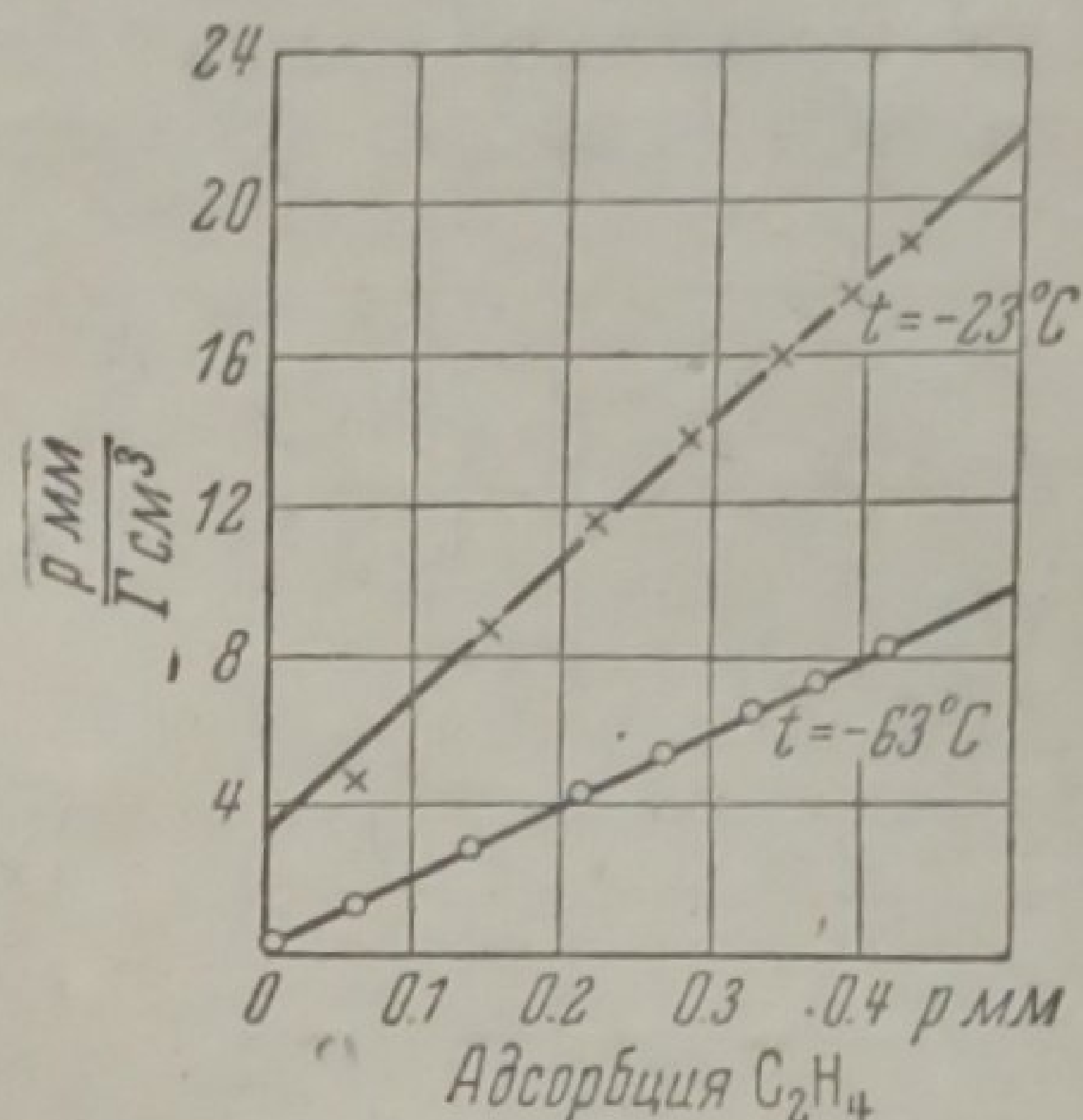


Рис. 7. Изотермы адсорбции этилена, рассчитанные по уравнению Лангмюра. Навеска NiO = 0,1052 г

Рис. 5 показывает, что кривые четырех гидрирований, проведенных на одном и том же образце катализатора, совпадают и что падение активности в данном случае не имеет места.

Это дало возможность провести всю работу на полученном таким образом высокоактивном Ni катализаторе и изучить механизм каталитического гидрирования на нем.

Адсорбционные свойства никелевого катализатора интересовали нас только по отношению к двум участникам каталитического процесса — этилену и водороду, так как третий — этан — не адсорбируется ни молекулярно, ни активированно и действует как инертная примесь, как это было установлено нами раньше, и вполне согласуется с литературными данными.

Измерения адсорбции этилена при температурах  $-23^\circ$  и  $-63^\circ$  показали, что в этой области температур изотермы адсорбции довольно хорошо выражаются уравнением Лангмюра:

$$\Gamma = \frac{a b p}{1 + b p}$$

На рис. 6 представлены изотермы адсорбции этилена, а на рис. 7 — ход этих изотерм, рассчитанных по уравнению Лангмюра.

Вычисленная из величины адсорбционной константы  $b$  теплота адсорбции этилена была найдена равной 4500 кал/моль.

Литературные данные<sup>19</sup> дают значение:  $Q_{C_2H_4} = 6000$  кал/моль.

Адсорбция водорода на Ni катализаторе при  $t = -183^\circ$  тоже довольно хорошо передается уравнением Лангмюра (как видно из рис. 8). Однако вторая изотерма адсорбции водорода при  $t = -63^\circ$  оказалась очень сильно искаженной, благодаря наложению активированной адсорбции, которая идет с заметной скоростью даже при такой сравнительно низкой температуре.

Тем не менее была сделана попытка рассчитать изотерму адсорбции  $H_2$  и при этой температуре по уравнению Лангмюра, причем результат можно считать удовлетворительным только для области насыщения, где активированная адсорбция не могла сильно сказаться.

Сознавая, что расчет теплоты адсорбции  $H_2$  из величин адсорбционных констант не может быть в данном случае особенно точным, мы тем не менее произвели такой расчет аналогично расчету теплоты адсорбции этилена. Найденное значение теплоты адсорбции водорода на Ni катализаторе равно  $\sim 700$  кал/моль и, повидимому, несколько искажено наложением активированной адсорбции, но оно довольно хорошо совпадает с литературными данными<sup>10</sup>

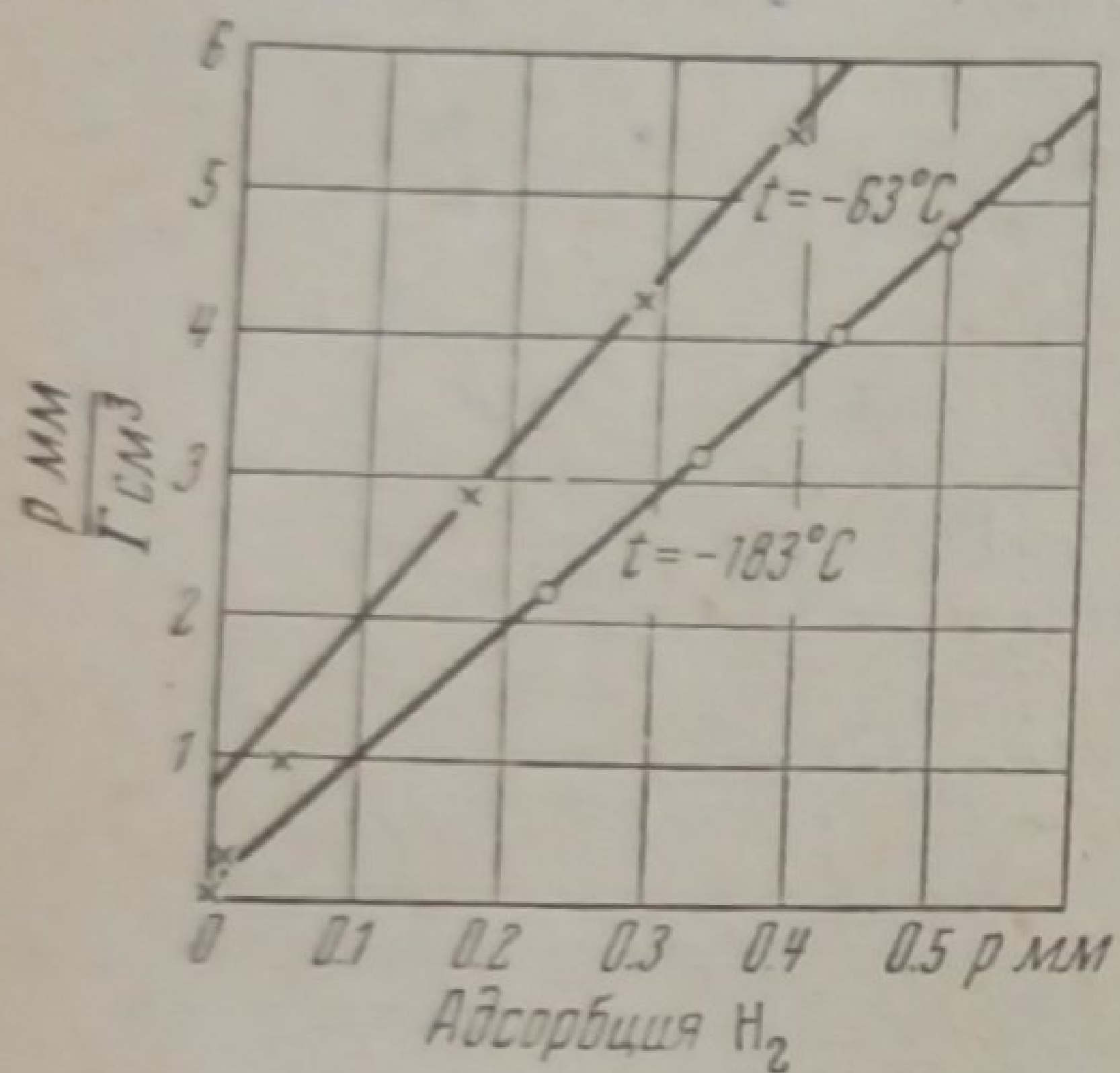


Рис. 8. Изотермы адсорбции водорода, рассчитанные по Лангмюру. Навеска NiO = 0,1052 г,

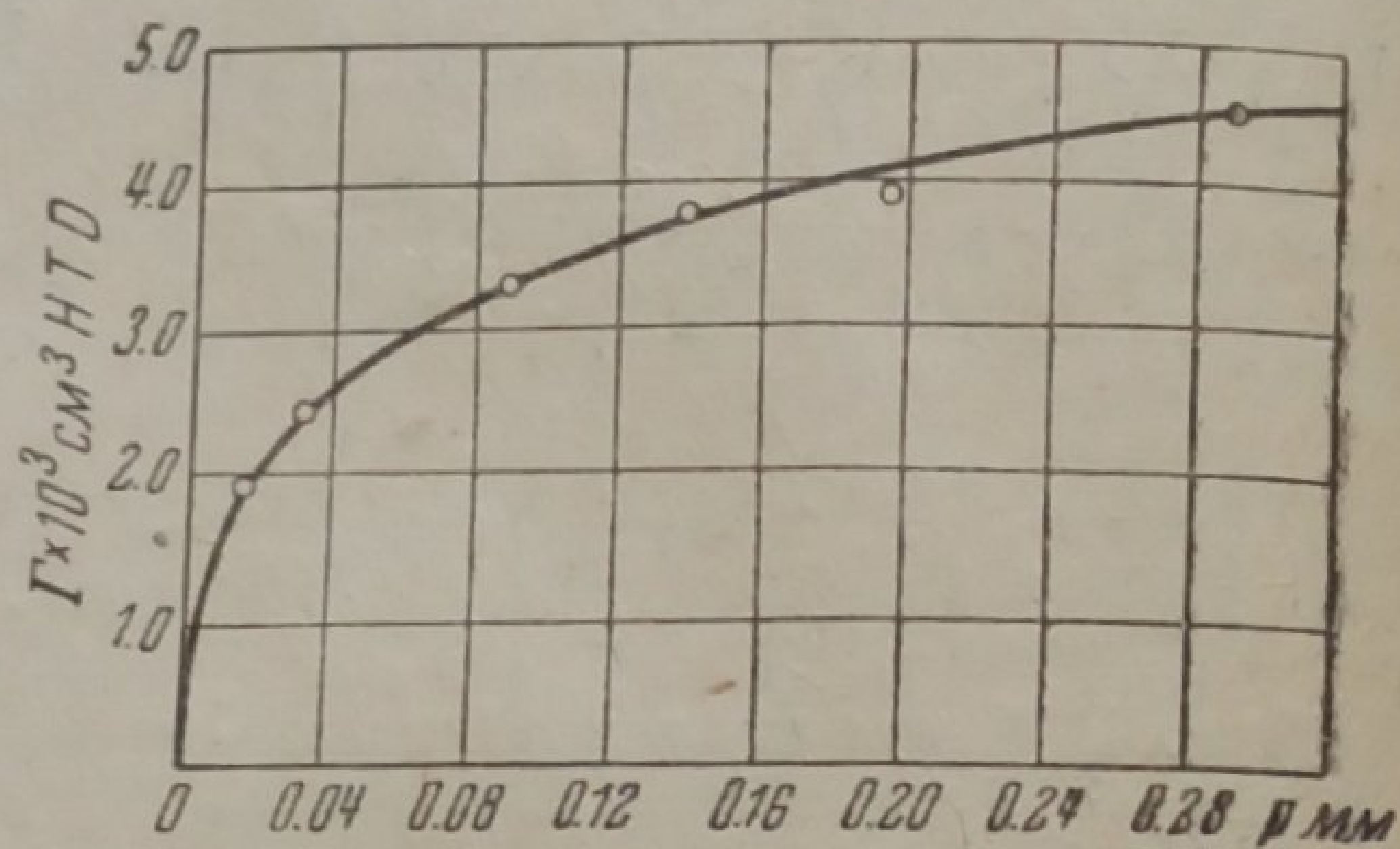


Рис. 9. Изотерма адсорбции этилена на никелевом катализаторе при  $t = 0^\circ$ . Навеска NiO = 0,0541 г

(1000 кал/моль), что дает основание им пользоваться. При помощи изотерм адсорбции этилена (из константы  $a$ ) была рассчитана поверхность 1 г никелевого катализатора.

Вычисленная величина поверхности колеблется благодаря зависимости величин  $a$  от температуры между значениями  $1,00 - 1,70$  м<sup>2</sup>. С точки зрения возможности применения схемы адсорбционного катализа Лангмюра — Гиншельвуда к нашему случаю явилось очень желательным выяснение областей изотерм адсорбции водорода и этилена в условиях проведения реакции (т. е. при  $t = 0^\circ$ , и в области давлений  $p = 0,05 - 0,20$  мм).

Для этого была измерена изотерма адсорбции  $C_2H_4$  при  $t = 0^\circ$  (рис. 9), которая тоже довольно хорошо согласуется с уравнением Лангмюра; небольшой разброс точек объясняется наложением в некоторой мере активированной адсорбции этилена (рис. 10).

Что же касается водорода, то непосредственно измерить его адсорбцию при  $t = 0^\circ$  было невозможно из-за того, что при этой температуре идет с значительной скоростью активированная адсорбция.

Поэтому пришлось ограничиться расчетом изотермы при  $t = 0^\circ$  при помощи известной нам теплоты адсорбции водорода и адсорбционных констант  $a$  и  $b$ , вычисленных из изотермы адсорбции  $H_2$  при  $t = -195,6^\circ$  (рис. 11).

Характер изотерм адсорбции водорода и этилена на никеле при температуре  $t = 0^\circ$  показывает, что в той области давлений, в которой проводилась реакция гидрирования (0,05—0,20 мм), мы находимся в линейной части изотермы адсорбции водорода и примерно в средней части изотермы этилена.

Отсюда следует, что если оставаться на почве представлений адсорбционного катализа в смысле Лангмюра и Гиншельвуда, то следует написать для скорости реакции:

$$W = \frac{K P_{H_2} P_{C_2H_4}}{1 + b P_{H_2} + c P_{C_2H_4}}, \quad (7)$$

Если же принять во внимание, что для этилена мы находимся в той области изотермы, где адсорбция этилена мало зависит от парциального давления этилена в объеме, то можно упростить формулу следующим образом:

$$W = K P_{H_2} P_{C_2H_4}^{\frac{1}{n}}, \quad (8)$$

где  $\frac{1}{n}$  — малая дробь.

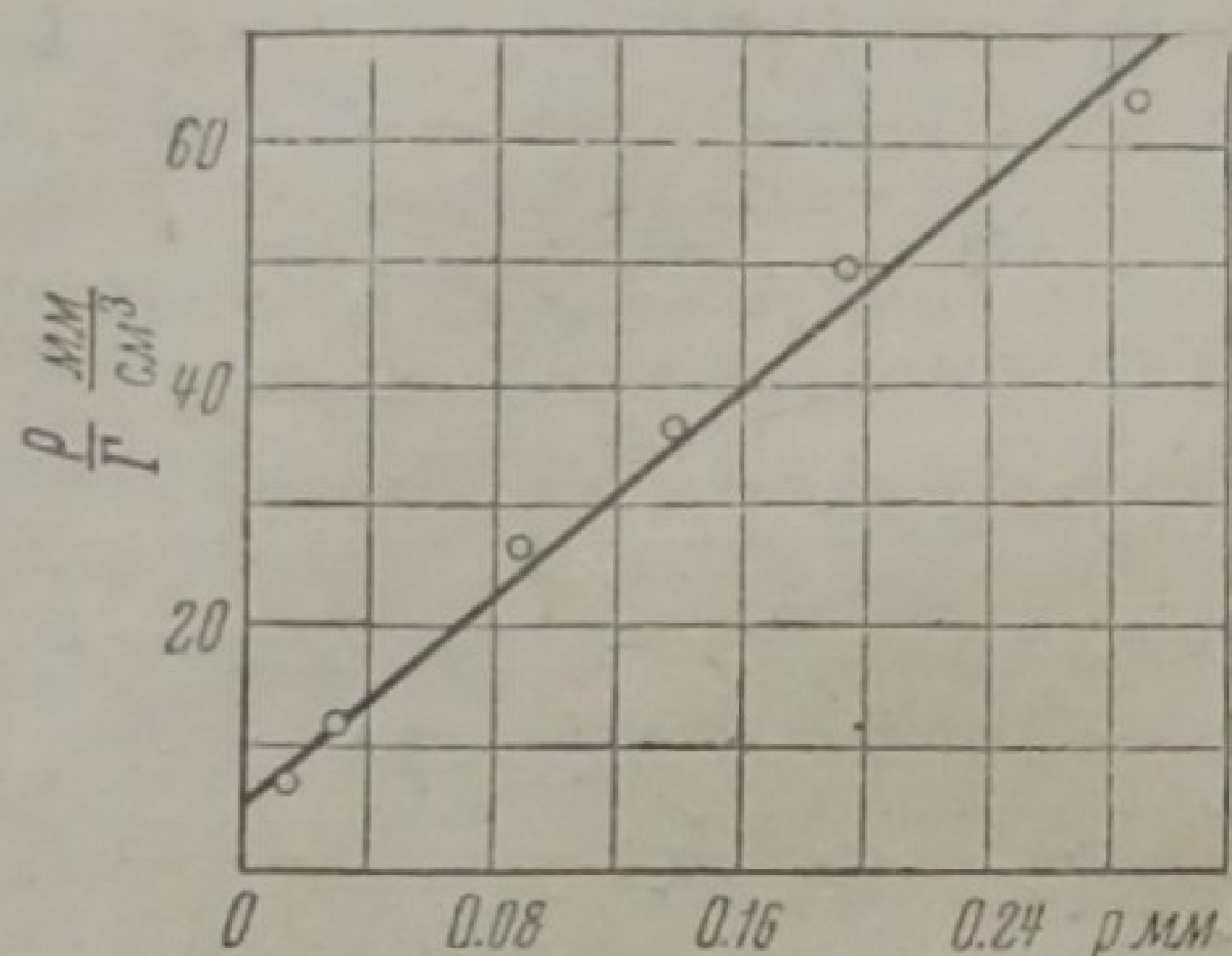


Рис. 10. Изотерма адсорбции этилена на никелевом катализаторе при  $t = 0^\circ$ , рассчитанная по уравнению Лангмюра. Навеска NiO = 0,0541 г

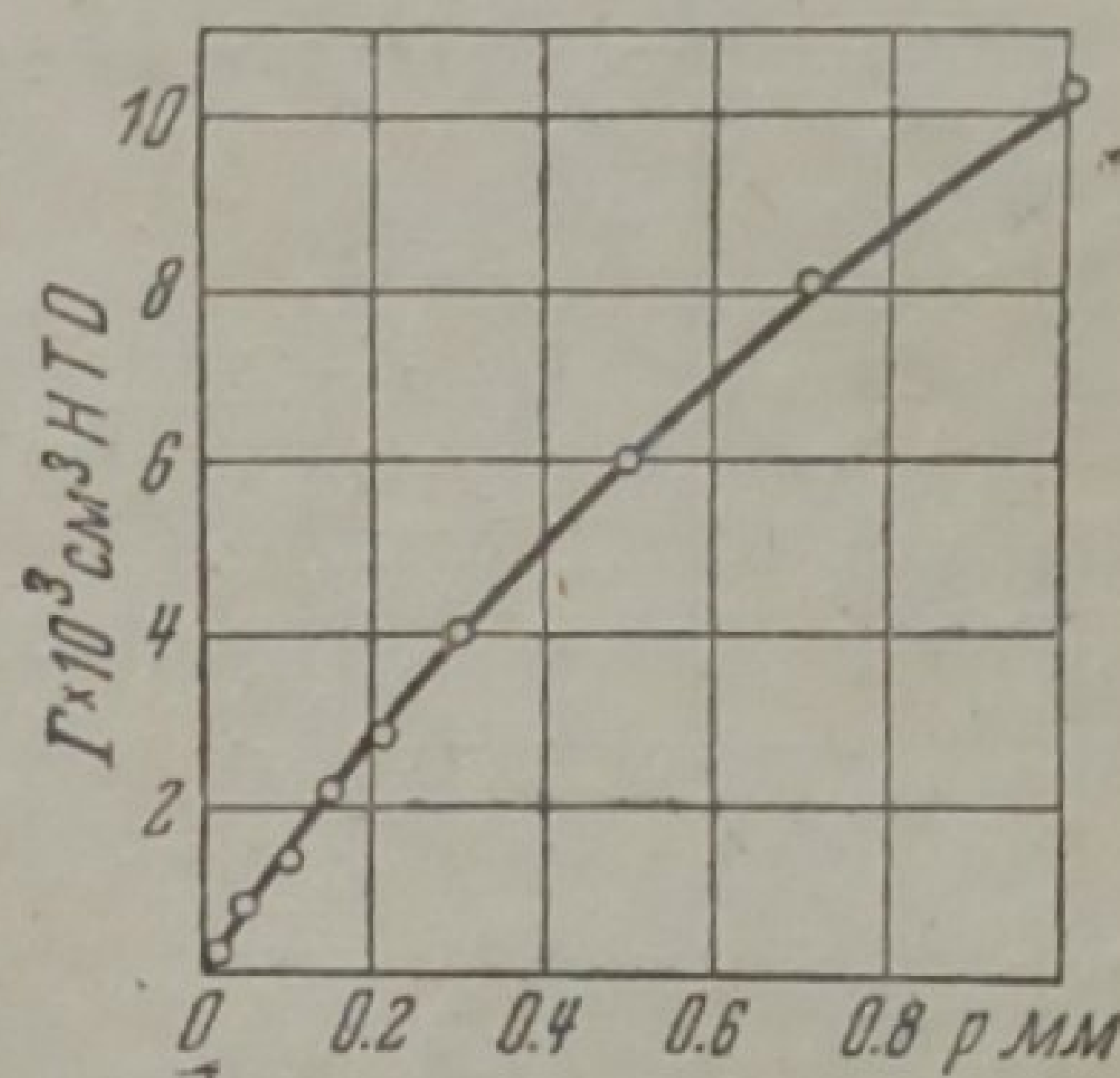


Рис. 11. Изотерма адсорбции водорода на никелевом катализаторе при  $t = 0^\circ$  (вычисленная)

Кроме того, из постулируемого механизма реакции должно вытекать торможение этиленом, что и наблюдалось как рядом авторов (Тояма и др.), так и нами.

Изучение скорости реакции гидрирования этилена на данном катализаторе привело к выводу, что кинетику гидрирования нельзя выразить уравнением ни первого, ни второго порядка.

Ряд дальнейших наблюдений показал, что кинетика гидрирования в данном случае хорошо согласуется с уравнением следующего вида:

$$\frac{dq}{dt} = a e^{-\alpha q}, \quad (9)$$

где  $a$  — начальная скорость реакции;  $\alpha$  — постоянная;  $q$  — количество прореагировавшего вещества.

В интегральном виде это уравнение дает прямолинейную зависимость  $\lg t$  от  $q$  ( $t$  — время):

$$\lg(t + t_0) = \frac{\alpha}{2,3} q - \lg(\alpha a). \quad (10)$$

Следует отметить, что в большинстве случаев значение  $t_0 = \frac{1}{\alpha a}$  очень мало, и поэтому можно откладывать  $\lg t$  по отношению к  $q$ .

На рис. 12 приведена зависимость  $\lg t$  от  $q$ , выраженного в процентах превращенного вещества.

Как видно из рисунка, прямолинейная зависимость, требуемая формулой (10), хорошо соблюдается на протяжении почти всего процесса гидрирования (примерно до 95% превращения). Точки, отвечающие области насыщения на кривых: процент превращенного вещества — время (т. е. области более 95%), обычно выпадают из общего хода зависимости и в прямую не укладываются.

Обращает на себя внимание очень большое значение величины начальной скорости реакции  $a$ .

Так, для опыта 16 рассчитанная из прямой, изображенной на рис. 12, начальная скорость  $a = 2,32 \frac{\text{долей превр.}}{\text{мин.}}$  вещества, или 232 %/мин.

Уравнение (9), с которым хорошо согласуется кинетика гидрирования этилена, было получено впервые Рогинским и Зельдовичем<sup>20</sup>, а затем проанализировано Еловичем и Харахориным<sup>21</sup> для случая адсорбции СО на МпО.

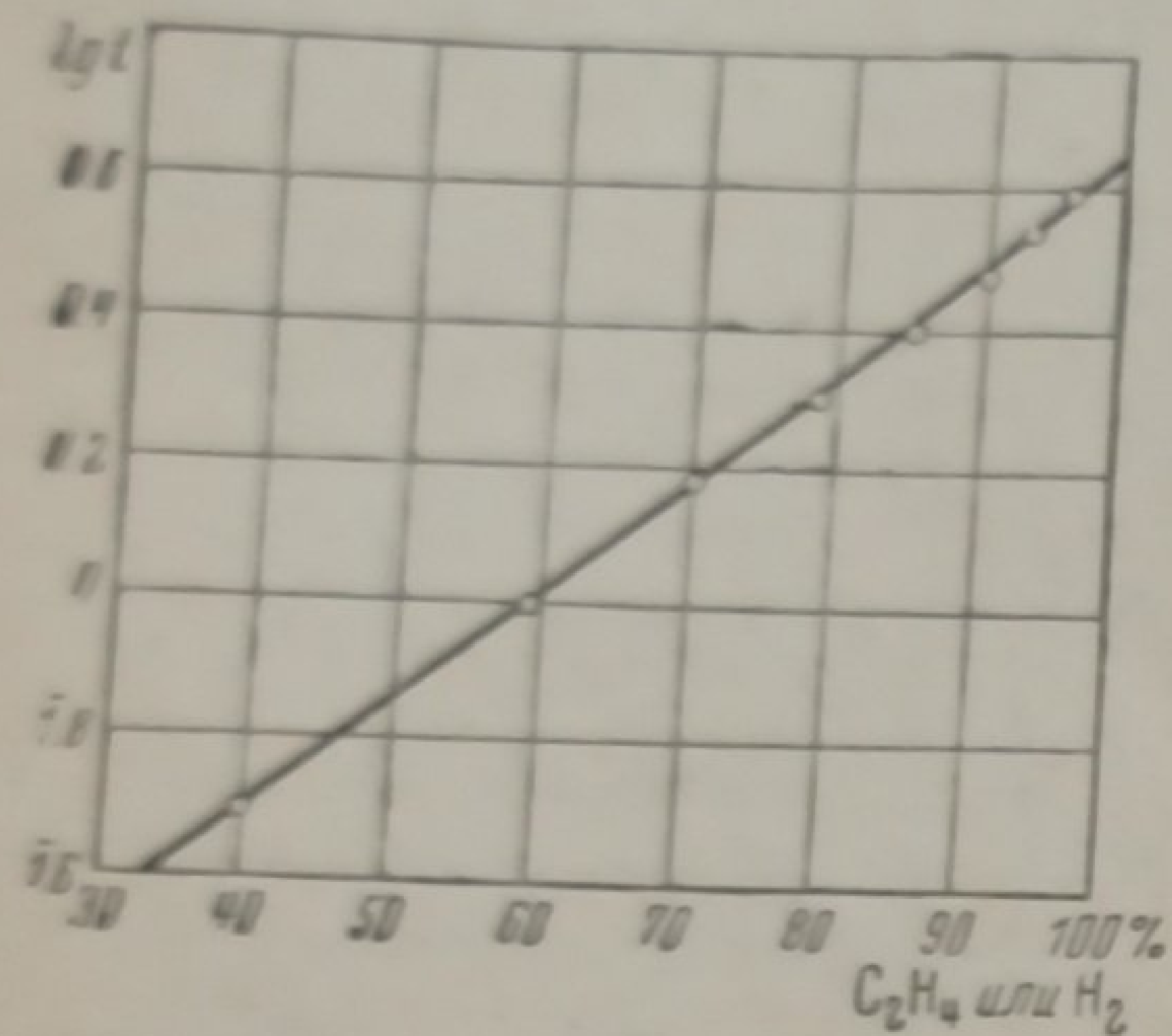


Рис. 12. Кинетика гидрирования этилена, характеризующаяся уравнением

$$\lg(t + t_0) = \frac{\alpha}{2,3} q - \lg(\alpha a)$$

коэффициента при температуре около 40°.

В дальнейшем изучалась зависимость начальной скорости  $a$  от начального давления смеси (рис. 13).

При этом оказалось, что в исследуемой области давления (0,05—0,2 мм) как начальная скорость, так и скорость реакции в данный момент времени зависят от начального давления смеси по первому порядку. Ниже приводится табл. 1 значений величин скоростей реакции гидрирования при трех различных начальных давлениях, соответствующая рис. 13.

Таблица 1

Начальное давление	$p_0 = 0,0612$	$p_0 = 0,123$	$p_0 = 0,1655$
Скорость <sup>1)</sup> : $a$	0,108	0,236	0,348
$W_1$	0,0095	0,0193	0,0270
$W_2$	0,0036	0,00735	0,0122

Как видно из таблицы, увеличение начального давления вдвое соответствует увеличению скорости во столько же раз.

Например:

$$\frac{0,123}{0,0612} = 2,01; \quad \frac{0,236}{0,108} = 2,18,$$

что означает зависимость скорости реакции по первому порядку от начального давления.

Для полноты кинетической картины необходимо также знание зависимости скорости реакции гидрирования от концентрации ее компонентов: этилена и водорода.

<sup>1)</sup>  $a$  — начальная скорость;  $W_1$  — скорость в первую минуту;  $W_2$  — скорость во вторую минуту.

Опыты, поставленные при постоянном давлении  $C_2H_4$  (одна из ловушек была погружена в жидкий кислород, что обеспечивало постоянное давление  $C_2H_4$ , равное 0,0292 мм, и давление  $C_2H_6$ , равное 0,011 мм), показали, что скорость реакции гидрирования в этом случае пропорциональна давлению водорода (рис. 14). Эти данные целиком согласуются с результатами опытов Штрассена, проведенных в аналогичных условиях.

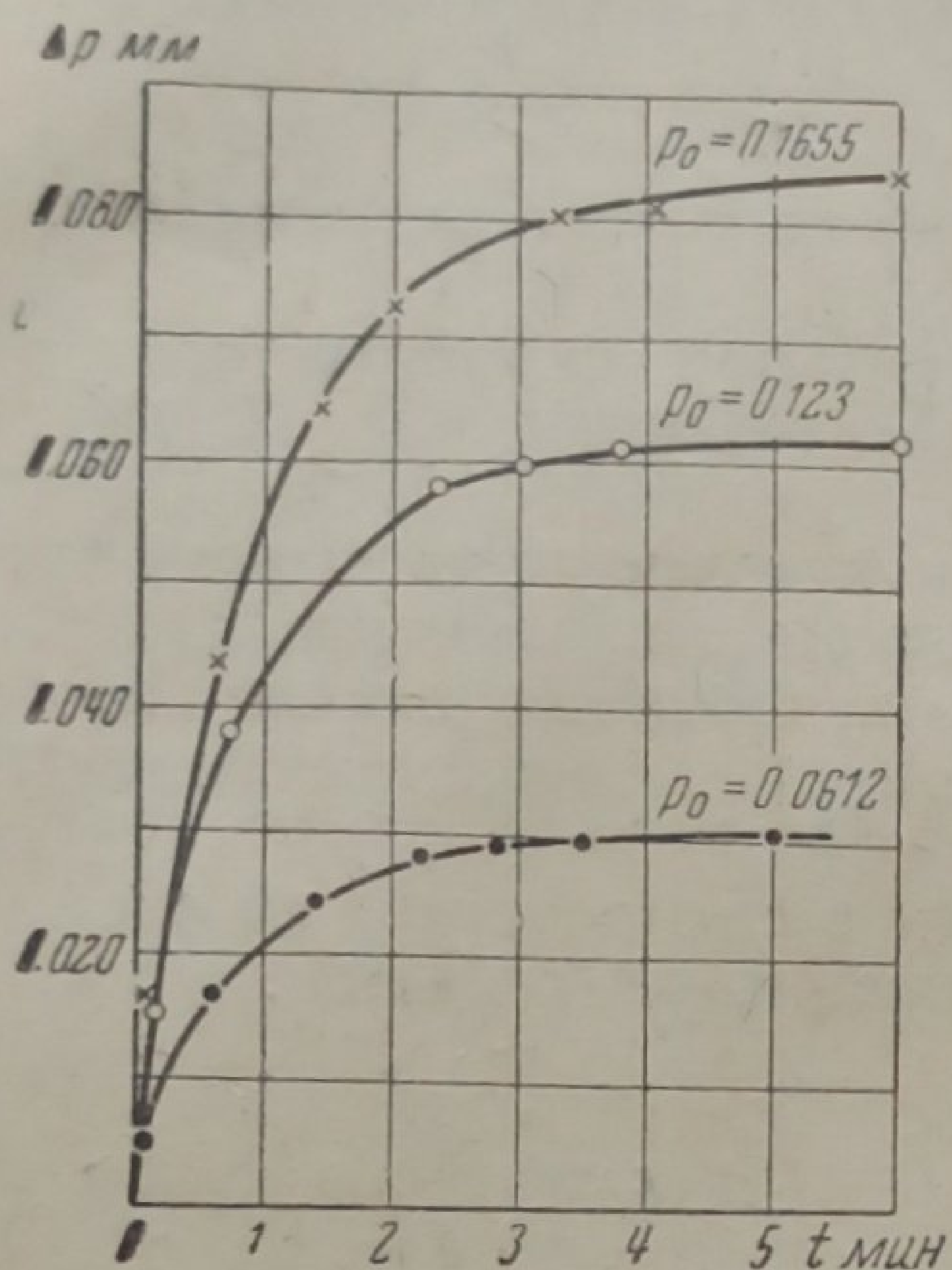


Рис. 13. Зависимость скорости гидрирования этилена от начального давления смеси. Опыт 37 —  $t = 0^\circ$ ; навеска NiO = 0,0154 г

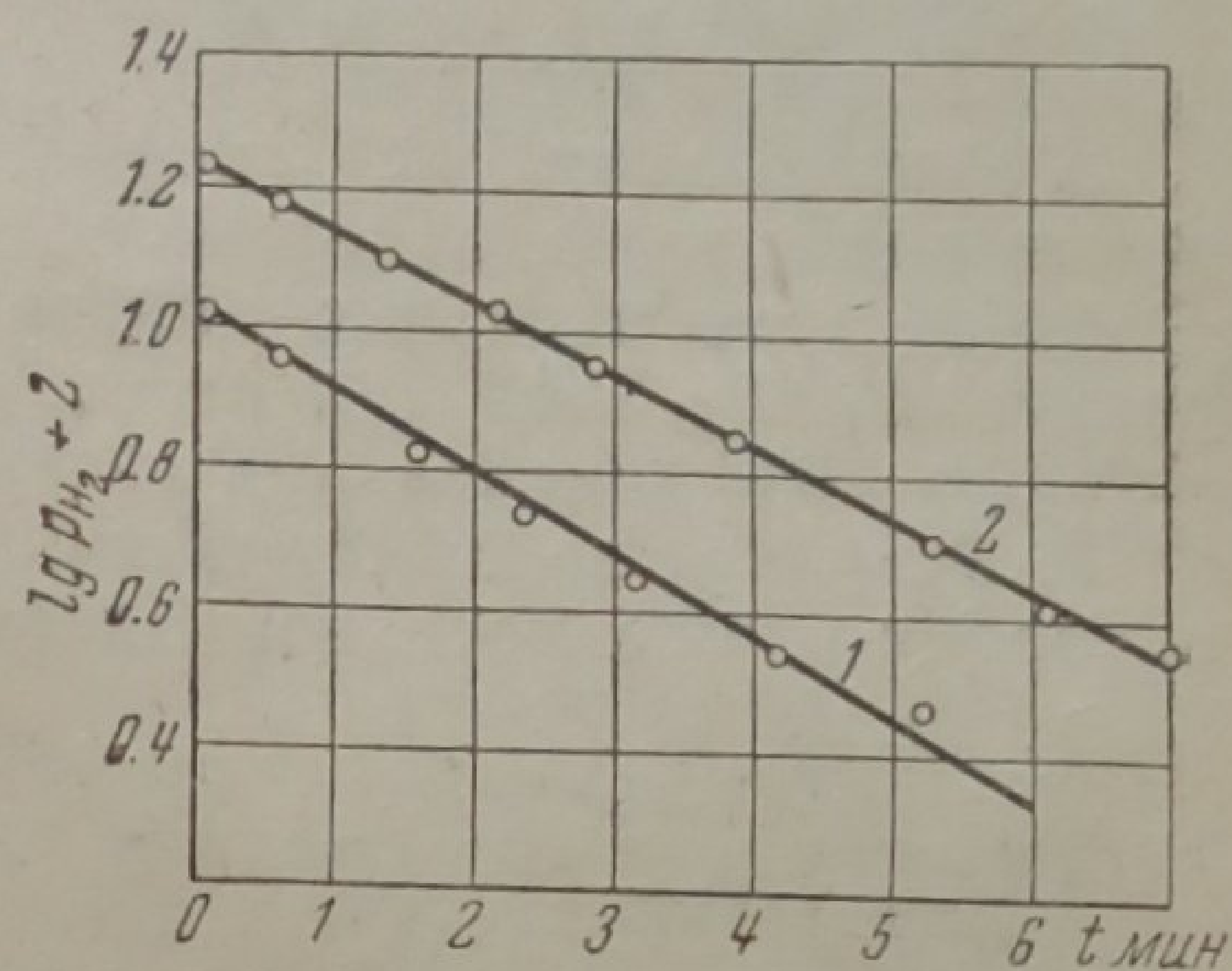


Рис. 14. Кинетика гидрирования этилена при постоянном давлении этилена.  $t = 0^\circ$ ; навеска NiO = 0,0109 г

Опыты, проведенные при избытке  $C_2H_4$ , показали небольшое тормозящее действие, оказываемое избытком этилена на скорость реакции гидрирования.

Суммируя все вышеизложенное, можно сделать вывод, что кинетика реакции гидрирования этилена в общих чертах согласуется со схемой адсорбционного катализа Лангмюра — Гиншельвуда — Шваба.

Однако применение этой схемы в нашем случае носит несколько формальный характер, не объясняя сущности явлений.

Своеобразие кинетики процесса гидрирования, связанное с непрерывным изменением активности катализатора во время самого хода каталитического процесса, нашедшее себе отражение в уравнении скорости  $\frac{dq}{dt} = ae^{-aq}$ , не может быть объяснено одной только схемой Лангмюра — Гиншельвуда и требует несколько другого подхода. Это же относится и к аномальному температурному коэффициенту реакции, который, несмотря на попытки ряда авторов объяснить его (Штрассен, Брунс), все же остается малообоснованным. Для того чтобы разобраться во всех этих вопросах, выяснить соотношение между различными стадиями катализа и приблизиться к пониманию механизма процесса гидрирования, необходимо обратить внимание на роль активированной адсорбции компонентов реакции, проследить ее характер на данном катализаторе.

Работы Тэйлора и его школы дают нам основание поставить вопрос именно в такой плоскости. Для выяснения вопроса о роли активированной адсорбции в процессе каталитического гидрирования мы предприняли специальное исследование.

Результаты этого исследования приведены в следующем сообщении.



## Выводы

1. Исследована кинетика гидрирования этилена в области давлений 0,04—0,2 мм на активном никелевом катализаторе, полученном при восстановлении NiO в струе водорода при  $t = 250^\circ$ .
2. Установлено, что скорость гидрирования этилена выражается уравнением:  $\frac{dq}{dt} = ae^{-aq}$ .
3. Измерены изотермы адсорбции компонентов реакции в исследуемой области давлений.
4. Установлено, что зависимость начальной скорости реакции гидрирования от начального давления стехиометрической смеси имеет первый порядок.
5. Установлено, что скорость реакции гидрирования выражается уравнением первого порядка при постоянном давлении этилена.
6. Найдено значение энергии активации реакции гидрирования, равное  $5000 \pm 1000$  кал/моль, и констатирован максимум температурного коэффициента при  $t \approx 40^\circ$ .
7. Результаты исследования приведены в соответствие со схемой адсорбционного катализа Лангмюра—Гиншельвуда—Шваба.

Ленинград  
Институт химической физики  
Лаборатория катализа

Поступило в редакцию  
23 июля 1939 г.

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Langmuir, Trans. Farad. Soc., 17, 621, 1922.
2. G. M. Schwab. Ergebnisse der Exakten Naturwissenschaften, 7, 276, 1928.
3. Benton, J. Am. Chem. Soc., 45, 887, 900, 1923.
4. H. S. Taylor, J. Am. Chem. Soc., 53, 578, 1931.
5. R. Klar, Z. physik. Chem., A 168, 215, 1934.
6. E. K. Rideal, J. Am. Chem. Soc., 121, 309, 1922.
7. R. N. Pease, J. Am. Chem. Soc., 45, 1196, 1923.
8. C. Schuster, Z. physik. Chem., B 14, 249, 1931.
9. G. Schwab u. H. Zorn, Z. physik., Chem., B 32, 169, 1936.
10. Dohse, Kälberer, Schuster, Z. Electrochem., 36, 677, 1930.
11. H. Zur Strassen, Z. physik. Chem., A 169, 81, 1934.
12. R. N. Pease a. C. A. Harris, J. Am. Chem. Soc., 49, 2503, 1927.
13. A. Farkas a. L. Farkas, J. Am. Chem. Soc., 60, 22, 1938.
14. O. Toyama, Rev. Phys. Chem. Jap., 11, № 3, 1937; 12, № 2, 1938.
15. R. C. Hansford a P. H. Emmett, J. Am. Chem. Soc., 60, 1185, 1938.
16. I. Horiuti a. M. Polanyi, Trans. Farad. Soc., 30, 1164, 1934.
17. Bruns u. Ablesowa, Acta Physicochimica URSS, 1, 90, 1934.
18. Р. Бурштейн и К. Каштанов, Журнал физич. химии, 6, 243, 1935.
19. С. З. Рогинский, Проблемы кинетики и катализа, III, 370.
20. Roginsky u. Zeldowitsch, Acta Physicochimica URSS, 1, 554, 1934.
21. Charachorin u. Elowitz, Acta Physicochimica URSS, 4, 326, 1936.

МЕХАНИЗМ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ГИДРИРОВАНИЯ ЭТИЛЕНА  
НА НИКЕЛЕII. РОЛЬ АКТИВИРОВАННОЙ АДСОРБЦИИ ЭТИЛЕНА И ВОДОРОДА  
В ПРОЦЕССЕ ГИДРИРОВАНИЯ. ОБЩАЯ СХЕМА ПРОЦЕССА*С. Ю. Елович и Г. М. Жаброва*

При изучении реакции каталитического гидрирования этилена пришлось столкнуться с вопросом о роли активированной адсорбции компонентов реакции в этом процессе.

Рядом авторов установлено, что в той области температур и давлений, в которых происходит реакция гидрирования, наблюдается и активированная адсорбция водорода и этилена.

Так, водород активированно адсорбируется всеми изученными до сих пор гидрогенизационными катализаторами: Cu, Ni, Pt, Pd, Fe и др., что наблюдалось в работах Бентона<sup>1</sup>, Бентона и Уайта<sup>2</sup>, Уорда<sup>3</sup>, Фаркаса<sup>4</sup> и ряда других. Для этилена также наблюдалась явно выраженная активированная адсорбция на Ni (работы Клара<sup>5</sup>, Стиси и Стовель<sup>6</sup>). Параллелизм в протекании процессов активированной адсорбции и реакции на одном и том же катализаторе в одном и том же интервале температур и давлений навел на мысль о причинной связи этих явлений.

Детальное изучение этого вопроса пришло Тейлора<sup>7</sup> к гипотезе, согласно которой активированная адсорбция играет существенную роль в катализе и является лимитирующей стадией каталитического процесса. Эта гипотеза в настоящее время получила всеобщее признание и подтверждена многочисленными работами школы Тейлора. К этой точке зрения склоняются, например, Еммет и Брюнауэр<sup>8</sup>, считающие, что скорость синтеза аммиака определяется скоростью активированной адсорбции азота как наиболее медленной стадией. Гориути и Поляни<sup>9</sup> при изучении процесса гидрогенизации этилена придерживались аналогичной точки зрения и постулировали активированную адсорбцию как этилена, так и водорода на Ni катализаторе, которая ими трактовалась как некий «хемосорбционный комплекс». Дальнейшей стадией процесса являлась реакция между активированно адсорбированными молекулами  $C_2H_4$  и  $H_2$ , после чего образовавшийся этан десорбировал в объем.

Однако в последнее время появился ряд работ, оспаривающих тейлоровскую точку зрения на роль активированной адсорбции в катализе и считающих ее побочным процессом.

К таким работам относятся, например, данные Лейпунского<sup>10</sup>, который показал, что активированная адсорбция водорода не приводит к диссоциации его на атомы, как это принято считать, работа Гаухман и Рэйтера<sup>11</sup>, утверждающих, что активированная адсорбция азота не определяет скорость процесса синтеза аммиака, и некоторые другие.

Таким образом вопрос о роли активированной адсорбции в каталитических процессах не может считаться в настоящее время разрешенным и требует изучения в каждом отдельном случае.

Стремясь к выяснению механизма гидрирования этилена на никелевом катализаторе, мы, конечно, тоже не могли пройти мимо этого столь важного и интересного вопроса.

Установив в предыдущей работе<sup>12</sup> общую кинетическую картину реакции гидрирования этилена, мы в настоящем исследовании занялись специально выяснением роли активированной адсорбции в механизме каталитического гидрирования,

Методика работы и аппаратура были такие же, как и в предыдущей работе. Точно так же условия температур и давлений, при которых изучалась активированная адсорбция, были аналогичны таковым для реакции гидрирования, т. е. область давлений 0,04—0,2 мм и температур  $-23^{\circ}$ ,  $+50^{\circ}$ .

Нами было установлено в полном согласии с литературными данными, что как водород, так и этилен показывают сильно выраженную способность к активированной адсорбции во всей исследуемой области температур и давлений.

Дальнейшее изучение активированной адсорбции поставило нас перед тем удивительным фактом, что скорость активированной адсорбции обоих газов выражалась тем же уравнением, которому подчинялась и кинетика реакции гидрирования этилена, а именно:

$$\frac{dq}{dt} = ae^{-\alpha q}, \quad (1)$$

где  $a$  — начальная скорость;  $\alpha$  — постоянная;  $q$  — количество адсорбированного газа.

После интегрирования уравнения (1) мы получили формулу следующего вида:

$$\lg(t+t_0) = \frac{\alpha}{2,3}q - \lg(\alpha a), \quad (2)$$

где  $t_0 = \frac{1}{\alpha a}$ , причем обычно мы выражали время  $t$  в минутах, а количество адсорбированного газа  $q$  через  $\Delta p = p_0 - p$  или через  $\frac{\Delta p}{p_0}$ , где  $p_0$  — начальное давление. Из рис. 1 и 2 видно, что линейная зависимость между  $\lg(t+t_0)$  и  $q$ , требуемая формулой (2), хорошо соблюдается для активированной адсорбции как этилена, так и водорода.

Идентичность уравнений, выражающих временной закон активированной адсорбции водорода и этилена и реакции гидрирования, заставила нас поставить следующие вопросы о соотношении между процессами активированной адсорбции и гидрированием:

- 1) является ли лимитирующая стадия активированной адсорбции лимитирующей стадией реакции гидрирования;
- 2) имеется ли вообще общая стадия у процессов активированной адсорбции и реакции.

Положительным ответом на первый вопрос могло бы явиться совпадение начальных скоростей реакции гидрирования и активированной адсорбции одного или обоих компонентов, а также такое соотношение между энергиями активации реакции и активированной адсорбции, при котором энергия активации активированной адсорбции была бы много меньше энергии активации каталитического процесса.

Последнее требование вызывается резким различием величин предэкспоненциального множителя, который для адсорбции равен при  $p = 760$  мм  $\sim 10^7 - 10^8$ , а для реакции в слое  $10^{12} - 10^{13}$ . Следовательно, для того чтобы скорости реакции и активированной

адсорбции были в какой-то мере сравнимы, необходимо, чтобы большая энергия активации скомпенсировала бы большой предэкспоненциальный множитель, и наоборот.

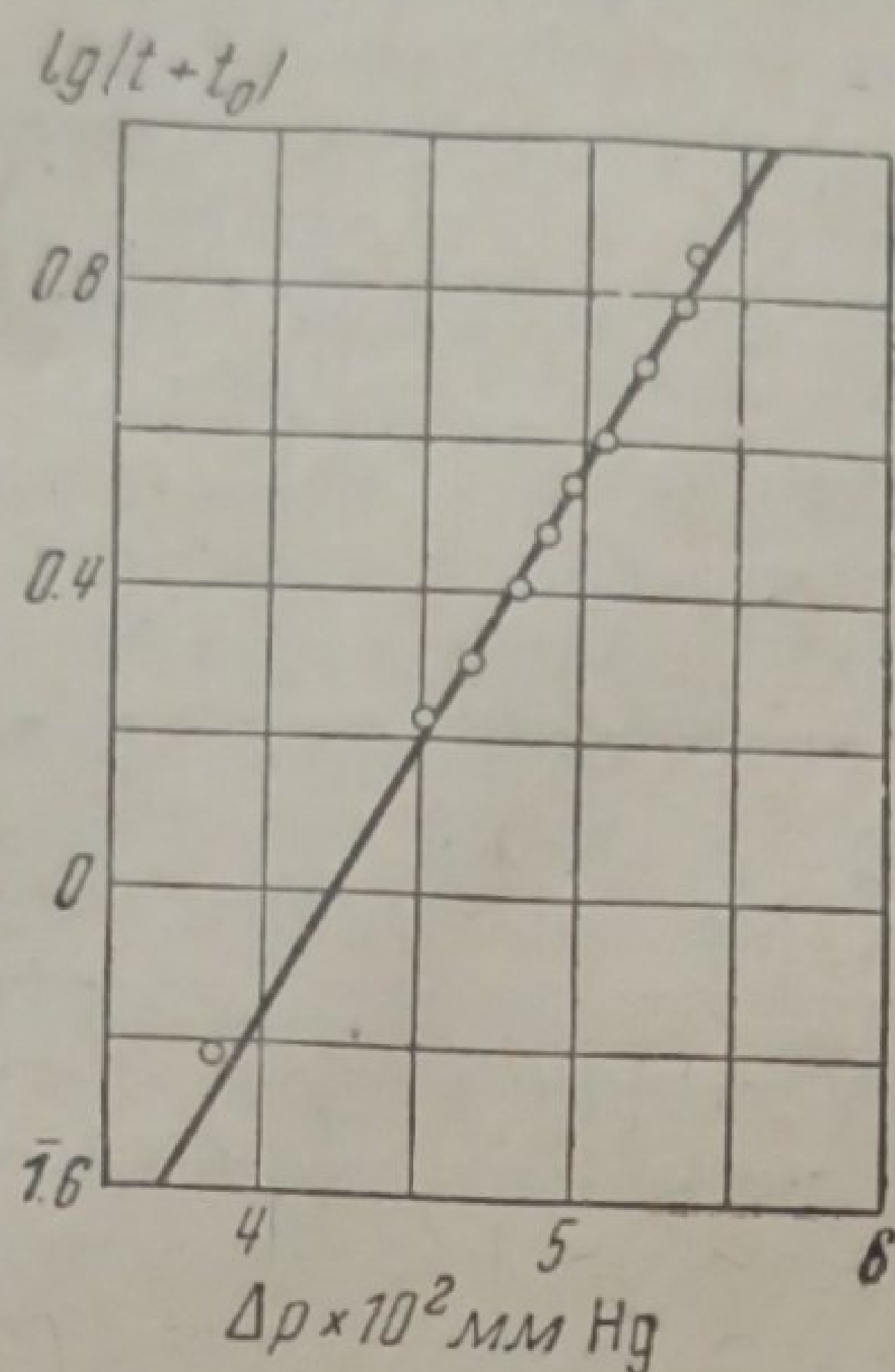


Рис. 1. Активированная адсорбция этилена на никеле.  $t = 0^\circ$ , рассчитанная по уравнению:  $\lg(t + t_0) = \frac{\alpha}{2,3} \Delta p - \lg(\alpha a)$

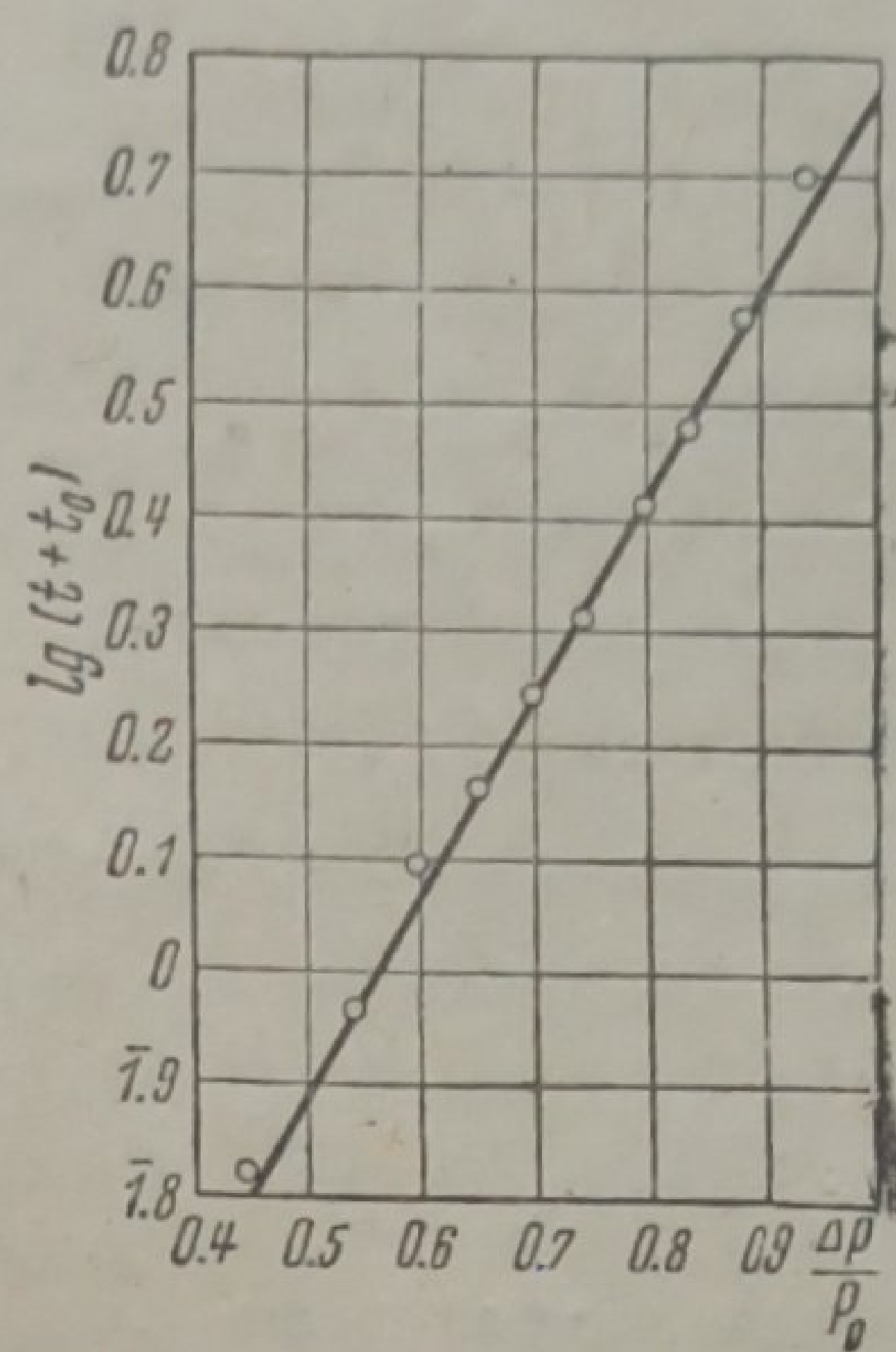


Рис. 2. Активированная адсорбция водорода на никеле при  $t = 30^\circ$ , рассчитанная по уравнению:  $\lg(t + t_0) = \frac{\alpha}{2,3} \frac{\Delta p}{p_0} - \lg(\alpha a)$

Проведенные нами кинетические измерения дали следующие значения для величин энергии активации, вычисленных из значений начальных скоростей при разных температурах. Энергия активации активированной адсорбции водорода равна  $16000 \pm 1000$  кал/моль.

Энергия активации активированной адсорбции этилена равна  $9000 \pm 1000$  кал/моль, и энергия активации реакции гидрирования равна  $5000 \pm 1000$  кал/моль.

Следует отметить, что энергетическая неоднородность поверхности делала наиболее трудными измерения энергии активации. Так, например, с увеличением заполнения поверхности замечалось резкое увеличение энергии активации, которое приводило для случая активированной адсорбции водорода к значению  $E = 27000$  кал/моль при достаточно больших заполнениях ( $\frac{\Delta p}{p_0} = 0,8$ ).

Для определения энергии активации водорода были сняты кинетические кривые при четырех различных температурах. Логарифмы начальных скоростей  $a$ , нанесенные против  $\frac{1}{T}$ , давали прямую линию (рис. 3).

Что же касается энергии активации активированной адсорбции этилена и реакции гидрирования, то для них она была определена из нескольких пар начальных скоростей при различных температурах и взяты средние значения.

Сравнение энергий активации активированной адсорбции этилена и водорода и реакции гидрирования показало, что очень правдоподобное на первый взгляд предположение о том, что лимитирующая стадия активированной адсорбции является лимитирующей стадией реакции, совершенно отпадает.

В самом деле, если бы лимитирующая стадия активированной адсорбции одного или обоих компонентов реакции являлась также лимитирующей стадией и для реакции гидрирования, то энер-

гия активации реакции была бы больше энергий активации активированной адсорбции компонентов, о чем уже говорилось выше. На деле же мы видим обратное соотношение.

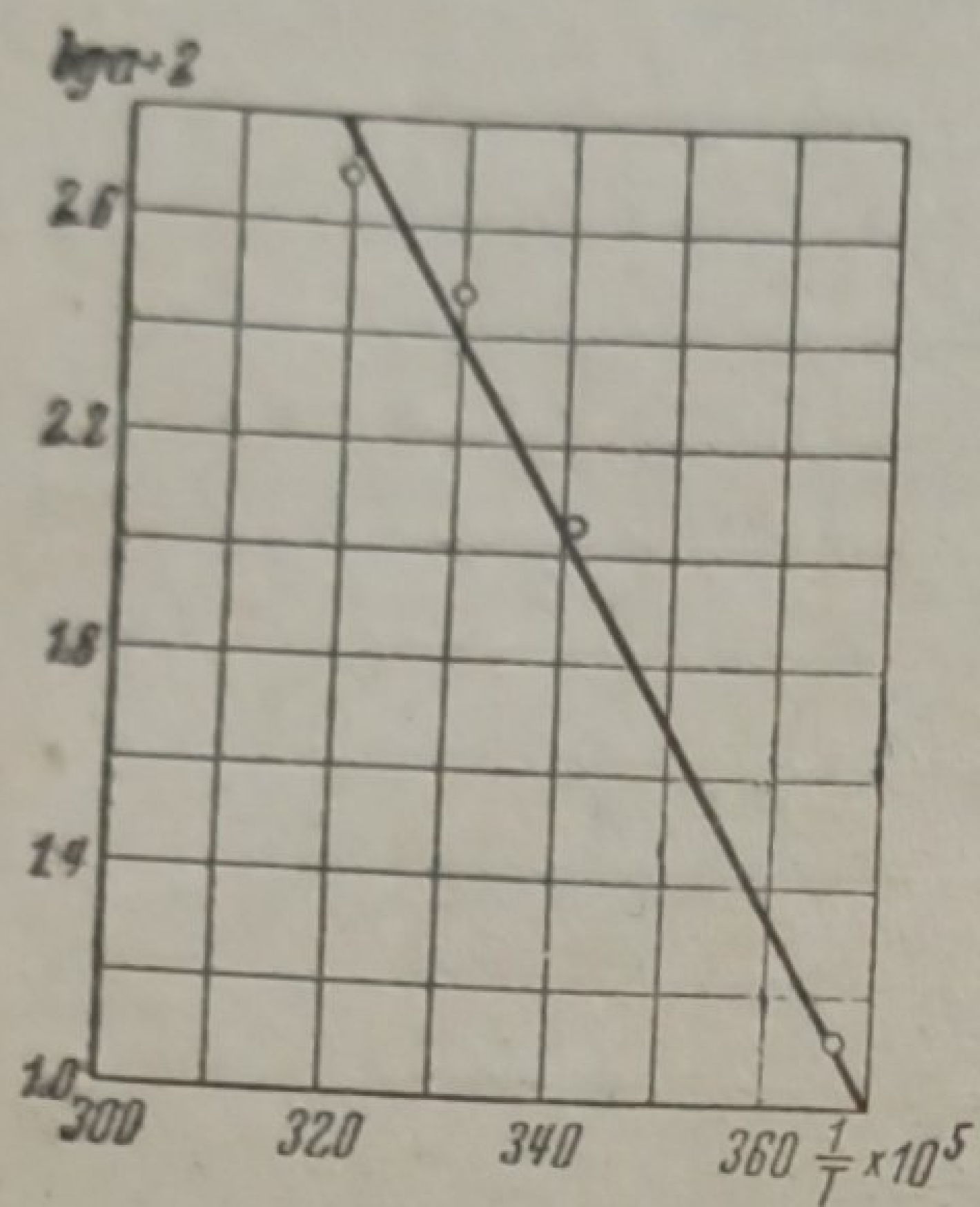


Рис. 3. Определение энергии активации активированной адсорбции водорода на никелевом катализаторе

Против этого предположения говорят также и сравнение начальных скоростей  $a$  реакции гидрирования и активированной адсорбции этилена и водорода.

Из табл. 1 видно, что начальная скорость активированной адсорбции этилена и водорода примерно в 40—60 раз меньше начальной скорости реакции гидрирования (само собой разумеется, что для сравнения скоростей надо относить их к одной и той же величине навески).

Таким образом мы видим, что сравнение энергии активации, а также скоростей реакции гидрирования и активированной адсорбции обоих компонентов реакции говорит против предположения о том, что лимитирующая стадия активированной адсорбции является таковой и для реакции гидрирования.

Таблица 1

Сравнение начальных скоростей  $a$  реакции гидрирования и активированной адсорбции водорода и этилена

Название процесса	№ опыта	Навеска NiO	Начальное давление $P_0$	$t^\circ \text{ C}$	Начальная скорость $a$
Активированная адсорбция водорода	34	0,0407	0,0860	0	0,324
Активированная адсорбция этилена	25	0,0462	0,0960	0	0,318
Реакция гидрирования . . . . .	41	0,0438	0,1781	0	21,32

Примечание.  $a$  выражается в  $\frac{\Delta p}{P_0}$  в 1 мин., что при умножении на 100 дает размерность процента прореагировавшего вещества в 1 мин.

Для того чтобы окончательно решить вопрос об активированной адсорбции, как о возможной лимитирующей стадии реакции, были поставлены специальные опыты.

Эти опыты заключались в стадийном проведении реакции гидрирования и производились следующим образом.

На оттренированном Ni катализаторе активированно адсорбировался водород, причем количество газа подбиралось таким образом, что после активированной адсорбции давление в реакционном приборе оставалось ничтожно малым. Затем, не откачивая прибора, мы впускали в него эквивалентное количество этилена. При этом замечалось падение давления этилена, которое выражалось уже известным нам уравнением:

$$\frac{dq}{dt} = ae^{-aq}.$$

Это падение давления ни в коей мере не говорило о наличии реакции между активированно адсорбированным водородом и этиле-

ном, налетающим из газовой фазы, так как в таком случае, благодаря неспособности этана адсорбироваться, мы не должны были бы замечать эффекта понижения давления, так как на каждую налетающую из газовой фазы молекулу этилена должна была появляться молекула этана и давление в реакционном объеме оставалось бы постоянным.

После опыта оставшийся в приборе газ был проанализирован при помощи конденсации жидким воздухом и был составлен баланс расхода газа, показавший, что действительно реакция гидрирования в данном случае не имела места.

Тот же результат получался, если на поверхности катализатора предварительно адсорбировался этилен, а затем впускался водород.

Однако, если на катализатор, насыщенный активированно адсорбированным водородом или этиленом, впускалась эквивалентная смесь  $C_2H_4 + H_2$ , реакция имела место как в том, так и в другом случаях.

Результаты наших опытов по стадийному проведению реакции гидрирования вполне согласуются с данными многих авторов. Так например, Штрассен<sup>13</sup>, обрабатывая свой катализатор (Ni-лента) этиленом при  $t = 180^\circ$  и добавляя потом водород, не наблюдал совершенно реакции гидрирования.

В работе Аблезовой и Брунса<sup>14</sup> отмечается совершенно аналогичный факт. Катализатор (платиновая чернь) насыщался водородом, после на него впускалось определенное количество  $C_2H_4$ . После долгого соприкосновения газ поглощался бромным раствором и анализировался.

Анализ показал, что никакой реакции при этом не происходит. Говорить об отравлении катализатора водородом не приходится, так как эквивалентная смесь  $C_2H_4 + H_2$  в присутствии этого же катализатора, насыщенного адсорбированным водородом, прекрасно реагирует.

Дальнейшие работы Аблезовой<sup>15</sup> по изучению реакции гидрирования этилена на слоях, полученных распылением Ni-ленты в вакууме, полностью подтверждают этот факт.

Проведенные ею опыты по стадийному проведению реакции гидрирования этилена, т. е. сначала адсорбция этилена, потом впуск водорода или наоборот, показали, что в этих условиях реакция гидрирования совершенно не идет. Таким образом на основании наших опытов, а также данных других авторов, повидимому, придется на вопрос о том, является ли лимитирующая стадия активированной адсорбции этилена и водорода стадией реакции гидрирования, ответить отрицательно. Более того, активированная адсорбция, повидимому, приводит адсорбированные молекулы водорода и этилена к такой тесной связи с активными центрами поверхности, что эти активированно адсорбированные молекулы делаются совершенно недействительными и неспособными реагировать как между собой, так и с молекулами соответствующих компонентов в газовой фазе.

Таким образом, активированная адсорбция водорода и этилена на катализаторе не является стадией реакции гидрирования, а представляет собой процесс, протекающий параллельно с реакцией. Этот побочный процесс является, если можно так выразиться, «индикатором» активности катализатора, мерой его неоднородности; он же вызывает постепенную «порчу» поверхности, выводя из строя активные центры путем стабилизации на активных местах поверхности активированно адсорбированных молекул этилена и водорода.

Реакция гидрирования поэтому протекает на непрерывно меняющейся поверхности катализатора, так как активированная адсорбция компонентов сопутствует реакции и выводит из строя активные центры.

Это делает понятным, почему кинетика реакции гидрирования хорошо отображается уравнением:

$$\frac{dq}{dt} = ae^{-aq},$$

так как именно это уравнение дает нам большую начальную скорость и затем непрерывный спад скорости, благодаря выводу из строя активных точек поверхности.

С этим выводом хорошо согласуется тот факт, что катализатор, полученный восстановлением NiO при  $t = 400^\circ$ , показывал очень слабо выраженную способность к активированной адсорбции этилена и водорода.

Вместе с тем и активность этого катализатора была значительно ниже, чем тех, которые мы получали при восстановлении NiO при  $t = 250^\circ$ .

Скорость реакции гидрирования на таком катализаторе довольно хорошо выражалась уравнением первого порядка. Эти данные дают основание предполагать, что в случае катализатора, полученного восстановлением NiO при высокой температуре ( $t = 400^\circ$ ), мы имеем дело с нивелированной поверхностью, обладающей малым числом активных центров.

На такой поверхности почти не имеет места активированная адсорбция компонентов реакции, и уравнение скорости реакции  $\frac{dq}{dt} = ae^{-aq}$  переходит в обычное уравнение первого порядка, так как, благодаря однородности поверхности, постоянству энергии активации, делается постоянным экспоненциальный член уравнения.

Это делается ясным, если написать уравнение скорости реакции в следующем виде:

$$\frac{dq}{dt} = Ke^{-\frac{Q_0}{RT}} e^{-\frac{aq}{RT}} (q_0 - q) = Ae^{-\frac{aq}{RT}} (q_0 - q), \quad (3)$$

где  $A = Ke^{-\frac{Q_0}{RT}}$  означает выражение для константы скорости при постоянной энергии активации, а член  $e^{-\frac{aq}{RT}}$  характеризует изменение энергии активации с увеличением заполнения поверхности.

Вполне понятно, что этот член меняется значительно сильнее, чем величина  $(q_0 - q)$ , вследствие чего уравнение (3) приобретает более простое выражение:

$$\frac{dq}{dt} = ae^{-aq}, \quad (4)$$

которым мы пользовались при всех расчетах.

Однако в случае нивелированной поверхности энергия активации делается постоянной величиной, и уравнение (3) переходит в обычное уравнение первого порядка:

$$\frac{dq}{dt} = A (q_0 - q), \quad (5)$$

так как в этом случае член  $(q_0 - q)$  имеет решающее значение.

Для того чтобы покончить с вопросом о роли активированной адсорбции в процессе гидрирования, следует ответить на второй вопрос, поставленный нами в начале этого раздела, а именно, имеется ли общая стадия у процессов активированной адсорбции и реакции.

Для ответа на этот вопрос изучалась зависимость начальной скорости активированной адсорбции  $a$  от начального давления  $p_0$ .

На рис. 4 приведены кривые: количество адсорбированного газа — время, для активированной адсорбции водорода на никелевом катализаторе при  $t = 0^\circ$  и различных начальных давлениях.

Если изменение давления в результате активированной адсорбции  $\Delta p$  отнести к начальному давлению  $p_0$  и изобразить полученные результаты графически, то кривые  $\frac{\Delta p}{p_0} - t$  совпадают для различных

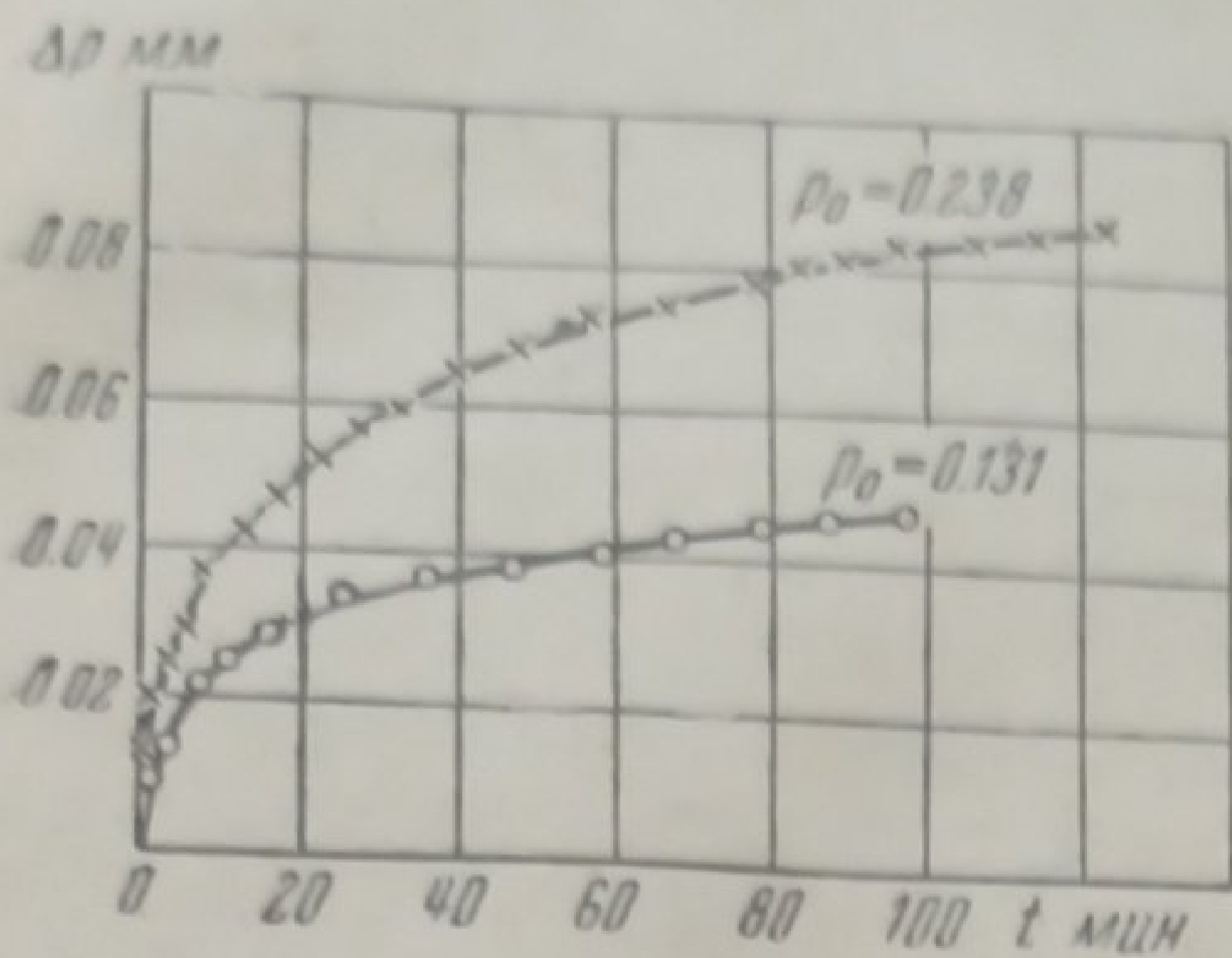


Рис. 4. Зависимость скорости активированной адсорбции водорода от начального давления

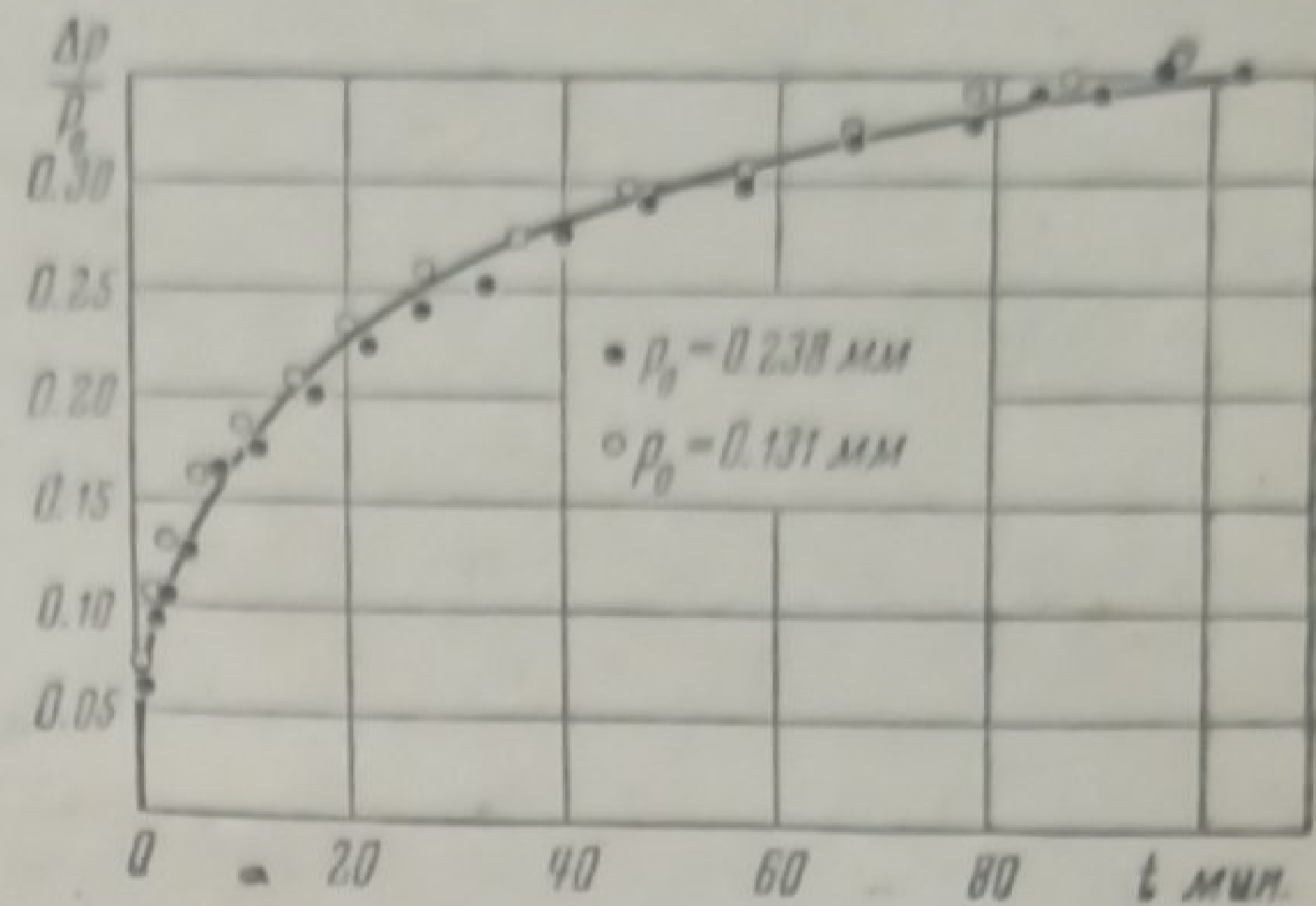


Рис. 5. Зависимость скорости активированной адсорбции водорода от давления по первому порядку: при делении  $\Delta p$  на начальное давление  $p_0$  кривые совмещаются;  $t = 0^\circ$

начальных давлений. Это совпадение означает зависимость скорости активированной адсорбции водорода по первому порядку от начального давления, и, как видно из рис. 5, она хорошо соблюдается.

Отклонение в обе стороны от кривой не превышает 3%. Скорости активированной адсорбции водорода в разные моменты времени, рассчитанные при помощи графического дифференцирования, показывают зависимость по первому порядку от начального давления, как это видно из табл. 2.

Таблица 2

Начальное давление	$p_0 = 0,238$	$p_0 = 0,131$
Время $t_{мин}$	Скорость $W_1$	Скорость $W_2$
15	0,0113	0,0056
40	0,0063	0,0029
60	0,0039	0,0018

$$\frac{p_{0I}}{p_{0II}} = \frac{0,238}{0,131} = 1,82 \sim 2$$

При  $t = 15$  мин.

$$\frac{W_1}{W_2} = \frac{0,0113}{0,0056} = 2,02$$

При  $t = 40$  мин.

$$\frac{W_1}{W_2} = \frac{0,0063}{0,0029} = 2,17$$

При  $t = 60$  мин.

$$\frac{W_1}{W_2} = \frac{0,0039}{0,0018} = 2,16$$

Таблица 3

Время $t_{мин}$	$p_{0I} = 0,1625$	$p_{0II} = 0,0452$
	$W_1 \cdot 10^3$	$W_2 \cdot 10^3$
3	1,28	0,81
0 (начальная скорость)	97,5	64,0

$$\frac{p_{0I}}{p_{0II}} = \frac{0,1625}{0,0452} = 3,6$$

$$\frac{W_1}{W_2} = \frac{97,5}{64,0} = 1,52$$

При  $t = 3$  мин.

$$\frac{W_1}{W_2} = \frac{1,28}{0,81} = 1,6$$



Что касается активированной адсорбции этилена, то скорость ее зависит тоже от начального давления, но в меньшей степени.

На рис. 6 приведены кривые  $\Delta p - t$  для активированной адсорбции этилена при различных начальных давлениях на Ni катализаторе при  $t = 0^\circ$ .

Как видно из табл. 3, скорость активированной адсорбции зависит по дробному порядку (примерно половинному) от начального давления.

Если сопоставить эту зависимость скорости активированной адсорбции этилена и водорода от давления с

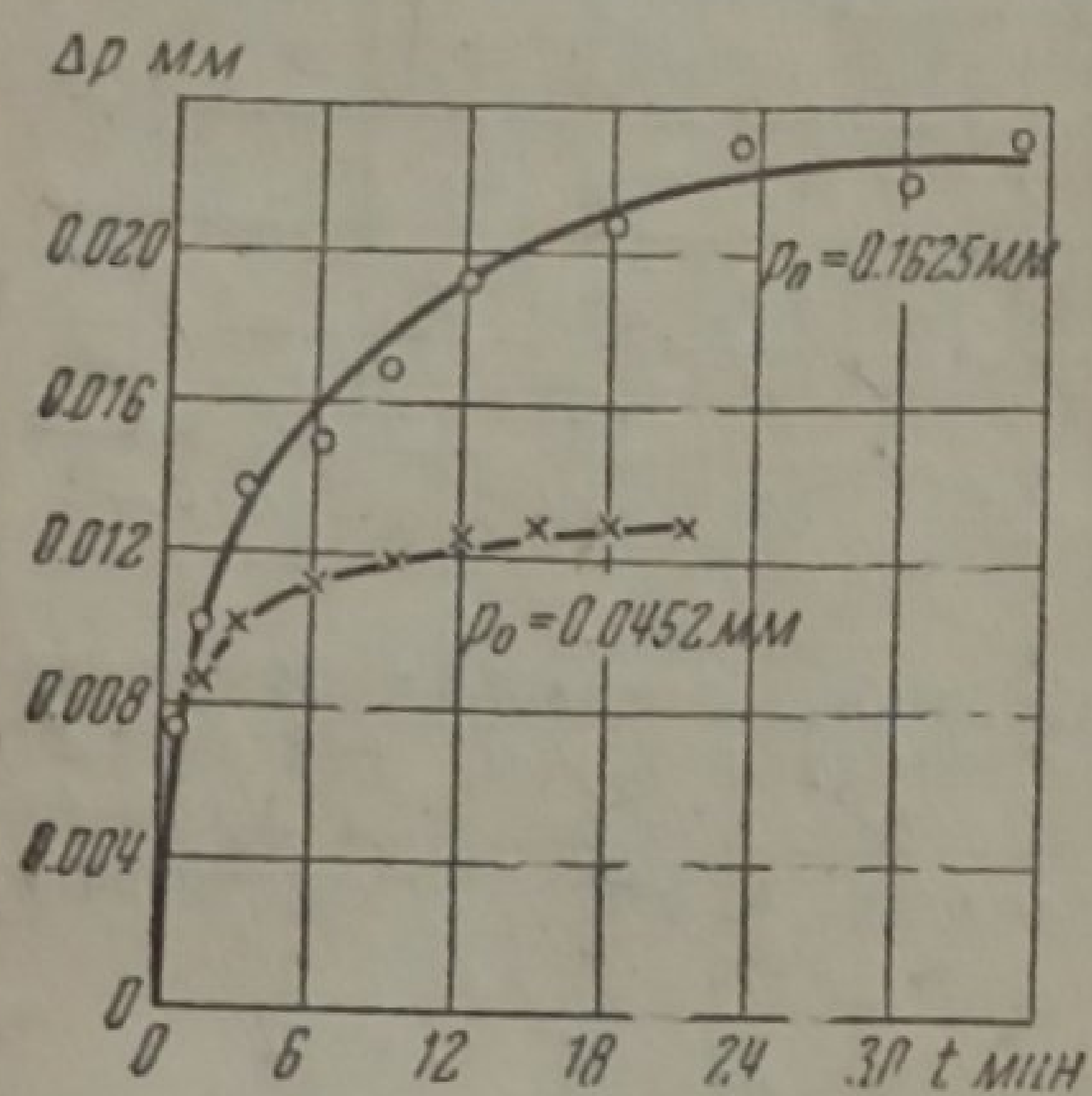


Рис. 6. Зависимость скорости активированной адсорбции этилена от начального давления;  $t = 0^\circ$

зависимостью поверхностной концентрации  $H_2$  и  $C_2H_4$  от давления в случае молекулярной адсорбции<sup>12</sup>, то получается аналогичная картина. Поверхностная концентрация молекулярно адсорбированного водорода зависит по первому порядку от давления (линейная часть изотермы Лангмюра), а поверхностная концентрация молекулярно адсорбированного этилена зависит по дробному порядку от давления (средняя часть изотермы Лангмюра).

Эта полная аналогия зависимости от давления молекулярно адсорбированного количества и начальной скорости активированного адсорбированного

газа как в случае водорода, так и этилена, по всей вероятности, означает больше чем простое совпадение.

Повидимому, можно предположить, что закон активированной адсорбции отражает ту часть изотермы адсорбции, которая характерна для водорода и этилена в данной области давления, т. е. отсюда можно сделать вывод, что молекулярная адсорбция переходит в активированную. А если это так, то, следовательно, можно считать молекулярную адсорбцию водорода и этилена первоначальной и общей и для гидрирования и для активированной адсорбции стадией.

### Механизм процесса гидрирования

На основании всего вышесказанного в качестве одной из схем можно предположить следующий механизм реакции гидрирования.

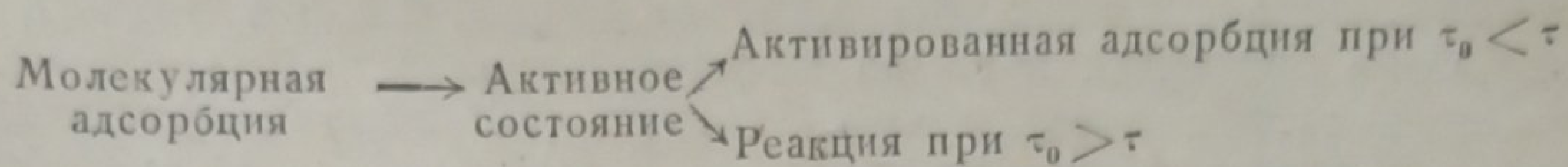
В первый момент времени на катализаторе происходит молекулярная адсорбция водорода и этилена, причем благодаря сравнительно небольшой энергии связи этилен и особенно водород могут перемещаться по поверхности катализатора.

При попадании молекулы одного из компонентов на активный центр поверхности она переходит в некоторое неустойчивое активное состояние и может существовать в таком виде некоторое время  $\tau_0$  (время жизни).

Если в течение этого времени на этот же активный центр попадает, в результате миграции, молекула другого компонента, то сейчас же происходит реакция с вылетом молекулы этана в объем.

Если же время  $\tau$  достижения такой активированной молекулы молекулой другого компонента больше времени жизни активированной молекулы, то активированная молекула стабилизируется на активном центре и делается нереакционноспособной, т. е. происходит то, что мы по существу называем активированной адсорбцией.

Следовательно, общую схему процесса можно представить в таком виде:



Далее можно предположить, что реакция происходит между двумя молекулами в активном состоянии или что молекула одного компонента, находящаяся в активном состоянии, реагирует с молекулярно адсорбированной молекулой другого компонента.

Для того чтобы иметь возможность выбора между этими схемами, были поставлены опыты с предварительной обработкой катализатора этиленом и водородом.

Предварительная обработка катализатора заключалась в посадке на поверхность его молекул активированно адсорбированного водорода или этилена. Такую посадку можно осуществить, впуская порцию газа на катализатор при  $t = 0^\circ$  и затем, через некоторый промежуток времени, быстро откачав ее при той же температуре. Как показано в работе Лейпунского<sup>10</sup>, большая часть активированно адсорбированных молекул водорода при этом остается на поверхности никелевого катализатора, о чем можно судить по уменьшению скорости активированной адсорбции водорода после такой обработки катализатора.

Таким же путем можно осуществить и посадку активированно адсорбированного этилена на поверхность катализатора. Нами было установлено, что скорость активированной адсорбции этилена значительно уменьшается после обработки катализатора этиленом, что можно объяснить только присутствием на поверхности никеля активированно адсорбированных молекул этилена. Таким образом, по-видимому, этот прием можно считать достаточно удачным для того, чтобы воспользоваться им для выяснения влияния эффекта предварительной обработки катализатора этиленом и водородом на скорость гидрирования.

Результаты опытов по выяснению эффекта предварительной обработки поверхности катализатора этиленом и водородом представлены на рис. 7.

Как видно из рис. 7, предварительная обработка водородом не влияет на активность катализатора, в то время как предварительная обработка этиленом заметно снижает его активность.

Этот эффект можно объяснить двояким путем:

1. Активированная адсорбция водорода связана с диффузией его внутрь катализатора, причем поверхность катализатора остается свободной.

2. Имеются два рода активных центров: активные центры первого типа являются общими для реакции гидрирования и активированной адсорбции этилена, в то время как на активных центрах второго рода может активированно адсорбироваться только водород.

Первое предположение опровергается экспериментальными дан-

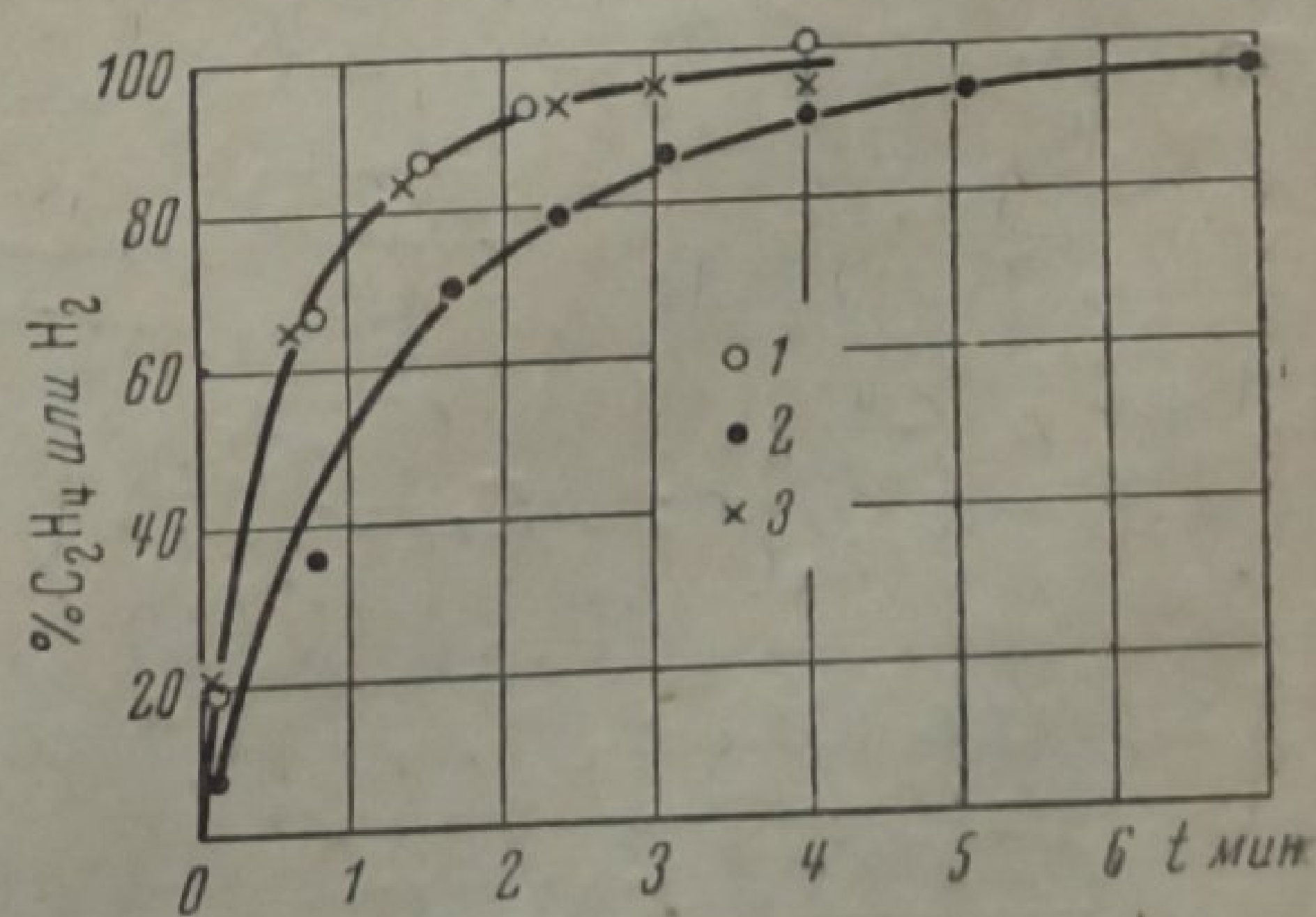


Рис. 7. Влияние предварительной обработки поверхности катализатора водородом и этиленом;  $t = 0^\circ$ . 1 — предварительное адсорбированное H<sub>2</sub>; 2 — предварительное адсорбированное C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>; 3 — чистый Ni

ными. Катализатор, на котором активированно адсорбирован водород, показывает совершенно ничтожную скорость активированной адсорбции при вторичном проведении на нем активированной адсорбции, чего не было бы при диффузии активированно адсорбированного водорода в глубь катализатора.

Остается, следовательно, допустить второе предположение и ввести в нашу схему понятие о двоякого рода активных центрах на поверхности активного никелевого катализатора.

На тех активных центрах, где происходит активированная адсорбция этилена, происходит и реакция гидрирования этилена. Те же активные центры, на которых активированно адсорбируется водород, не реакционноспособны по отношению к процессу гидрирования.

Таким образом результаты опытов с предварительной обработкой поверхности катализатора указывают совершенно однозначно на такой вариант схемы процесса гидрирования, при котором молекула этилена в активном состоянии реагирует с молекулой молекулярно адсорбированного водорода. Разберем более подробно эту схему:

	Константа скорости
1) $H_2 + Ni \rightleftharpoons H_2Ni$ молекулярная адсорбция	$K_1$
2) $C_2H_4 + Ni \rightleftharpoons C_2H_4Ni$ молекулярная адсорбция	$K_2$
3) $C_2H_4Ni \rightarrow C_2H_4Ni^*$ активное состояние	$K_3$
4) $C_2H_4Ni^* \rightarrow C_2H_4Ni$ активированная адсорбция	$K_4$
5) $C_2H_4Ni^* + H_2Ni \rightarrow C_2H_6 + Ni$ реакция	$K_5$
$C_2H_4Ni^*$ принимаем за активный неустойчивый комплекс.	

$$\frac{d(C_2H_4Ni^*)}{dt} = 0 = \frac{K_3 b P_{C_2H_4}}{1 + b P_{C_2H_4}} - K_4 (C_2H_4Ni^*) - K_5 (C_2H_4Ni^*) \cdot (H_2Ni).$$

$$(C_2H_4Ni^*) = \frac{K_3 b P_{C_2H_4}}{(1 + b P_{C_2H_4}) \cdot [K_4 + K_5 (H_2Ni)]}$$

Скорость реакции:

$$\frac{d(C_2H_6)}{dt} = K_5 (C_2H_4Ni^*) \cdot (H_2Ni) = \frac{K_5 K_3 b P_{C_2H_4} (H_2Ni)}{(1 + b P_{C_2H_4}) \cdot [K_4 + K_5 (H_2Ni)]}$$

но так как

$$(H_2Ni) = b_1 P_{H_2},$$

то

$$\frac{d(C_2H_6)}{dt} = \frac{K_0 P_{C_2H_4} P_{H_2}}{(1 + b P_{C_2H_4}) \cdot (1 + K_7 P_{H_2})},$$

где  $K_0 = \frac{K_5 K_3 b_1 b}{K_4}$ ;  $K_7 = \frac{K_5 b_1}{K_4}$ .

Скорость активированной адсорбции этилена:

$$\begin{aligned} \frac{d(C_2H_4Ni)}{dt} &= K_4 (C_2H_4Ni^*) = \frac{K_4 K_3 b P_{C_2H_4}}{(1 + b P_{C_2H_4}) \cdot [K_4 + K_5 (H_2Ni)]} = \\ &= \frac{K_4 K_3 b P_{C_2H_4}}{K_4 [1 + b P_{C_2H_4}] \cdot \left[1 + \frac{K_5 b_1}{K_4} P_{H_2}\right]} \cdot \frac{K_5 P_{C_2H_4}}{(1 + b P_{C_2H_4}) \cdot (1 + K_7 P_{H_2})} \end{aligned}$$

где  $K_8 = K_3 b$ ;

$$\frac{d(C_2H_4Ni)}{dt} = \frac{K_8 P_{C_2H_4}}{K_6 P_{C_2H_6} P_{H_2}} = \frac{K_9}{P_{H_2}}$$

где  $K_9 = \frac{K_8}{K_6}$ .

Такая схема дает возможность объяснить явление пределов по давлению, наблюдаемое, например, в работе Аблезовой<sup>15</sup>. Это явление заключается в том, что при достаточно низких давлениях реакции вовсе не происходит.

Так как концентрация водорода на поверхности определяется давлением его в объеме (соответственно линейной части изотермы), то понятно, что при каком-то очень малом давлении поверхностная концентрация водорода делается совершенно ничтожной, и поэтому столкновения водорода с находящимся на активном центре этиленом делаются крайне редкими, т. е. реакция практически не идет.

Из соотношения между скоростью активированной адсорбции этилена и скоростью реакции ясно, что чем меньше давление водорода, тем больше вероятность активированной адсорбции этилена и тем больше вероятность дезактивации этилена на поверхности.

Следовательно, можно ожидать, что при каких-то очень малых давлениях водорода реакция должна прекратиться.

Эта схема дает возможность объяснить максимум температурного коэффициента реакции гидрирования наложением двух процессов: реакции гидрирования и процесса активированной адсорбции компонента (этилена), связанного с порчей и дезактивацией поверхности. Оба эти процесса имеют положительный температурный коэффициент. С ростом температуры скорость активированной адсорбции возрастает сильнее, чем скорость реакции, благодаря тому, что энергия активации активированной адсорбции больше, чем энергия активации реакции.

Следовательно, можно ожидать, что при какой-то характерной для каждого катализатора температуре скорость активированной адсорбции делается больше скорости реакции—происходит сильная порча поверхности и благодаря этому скорость реакции начинает падать с ростом температуры, т. е. появляется дробный температурный коэффициент.

При этом совершенно понятно, что на разных катализаторах появление дробного температурного коэффициента наблюдается при разных температурах. Так как активность различных катализаторов различна, то и скорость активированной адсорбции на них тоже различна. Вследствие этого, например, на мало активных катализаторах максимум температурного коэффициента должен наблюдаться при более высоких температурах, так как скорость активированной адсорбции на мало активных катализаторах невелика и делается более или менее значительной только при довольно высоких температурах.

Таким образом предложенная нами схема объясняет процессы, связанные с порчей и утомляемостью катализатора, а также явление предела по давлению и максимум температурного коэффициента.

### Выводы

1. Установлено наличие активированной адсорбции обоих компонентов реакции гидрирования в той же области температур и давлений, где наблюдалась реакция.

2. Установлено, что скорость активированной адсорбции как этилена, так и водорода выражается тем же уравнением  $\frac{dq}{dt} = ae^{-aq}$ , которому подчиняется и кинетика гидрирования этилена.
3. Измерены энергии активации активированной адсорбции водорода ( $E = 16\,000 \pm 1000$  кал/моль) и этилена ( $E = 9000 \pm 1000$  кал/моль).
4. Начальная скорость реакции гидрирования этилена превышает в 40—60 раз начальную скорость активированной адсорбции этилена и водорода.
5. Установлена зависимость начальной скорости активированной адсорбции водорода по первому порядку от начального давления и начальной скорости активированной адсорбции этилена по дробному порядку от начального давления.
6. Показано отсутствие реакции гидрирования при стадийном проведении опыта: сначала активированная адсорбция водорода, потом этилена, или наоборот.
7. Выяснена роль активированной адсорбции в механизме каталитического гидрирования.
8. Предложена схема механизма реакции гидрирования.

Ленинград  
Институт химической физики  
Лаборатория катализа

Поступило в редакцию  
23 июля 1939 г.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Benton, Trans. Farad. Soc., 28, 202, 1932.
2. Benton a. White, J. Am. Chem. Soc., 53, 3301, 1931; 52, 2325, 1930.
3. Ward, Trans. Farad. Soc., 28, 1933; Pr. R. Soc., 133, 506, 1931.
4. A. Farkas, Z. physik. Chem., B 14, 371, 1931.
5. R. Klar, Z. physik. Chem., A 168, 215, 1934.
6. Steacie a. Stovel, J. Chem. Phys., 2, 581, 1934.
7. H. S. Taylor, J. Am. Chem. Soc., 53, 578, 1931.
8. Emmett a. Brunauer, J. Am. Chem. Soc., 56, 35, 1934.
9. J. Horiuti a. Polanyi, Trans. Farad. Soc., 30, 1164, 1934.
10. O. Leipunsky, Acta Physicochimica URSS, 2, 737, 1935.
11. Гаухман и Ройтер, Журнал физич. химии, 11, 569, 1938.
12. С. Ю. Елович и Г. М. Жаброва, Журнал физич. химии, XIII, 1761, 1939.
13. H. Zur Strassen, Z. physik. Chem., A 169, 81, 1934.
14. Brunu. Ablesowa, Acta Physicochimica URSS, 1, 30, 1934.
15. К. С. Аблезова, Неопубликованные данные.

## О САМОТОРМОЖЕНИИ ПРИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ

С. З. Рогинский

При исследовании каталитического бромирования бензола на бромистом цинке выявился ряд своеобразных кинетических эффектов, которые при более детальном изучении оказались обусловленными тормозящим действием продукта реакции. Это побудило нас подвергнуть специальному рассмотрению вопрос о самоторможении при гомогенных реакциях.

В современном учении о химическом процессе весьма существенная роль приписывается каталитическому ускорению процесса конечными и промежуточными продуктами.

В противоположность этому возможность самоторможения учитывается только в теории контактных реакций и, как правило, игнорируется в гомогенной кинетике. Это было вполне естественно, пока преобладающими считались простые процессы второго и первого порядка. Но сейчас, когда известно, что подавляющее большинство химических реакций является сложными стадийными процессами, возможностью самоторможения нельзя безоговорочно пренебрегать. Представлялось интересным выяснить условия возникновения самотормозящихся процессов и их кинетические особенности.

Для простых газовых реакций второго и третьего порядка возможность специфического самоторможения исключается в силу независимости числа столкновений и функции распределения от присутствия посторонних веществ. Возможно только тривиальное замедление, обусловленное обратной реакцией.

Для растворов, в особенности концентрированных, и чистых жидкостей такой вывод не очевиден, так как в этих случаях нельзя полностью исключить возможность тормозящего влияния продуктов реакции на простую реакцию, хотя бы по образцу действия молекул растворителя на скорость простых реакций в растворах, а также путем повышения вязкости и т. д. Продукты реакции не способны оказывать тормозящее действие также и на простейшие стадийные реакции, при которых в качестве необходимого звена гомогенной и нецелной реакции появляется некоторое промежуточное образование, например, продукт ассоциации или расщеления исходных молекул, находящийся в подвижном равновесии с обычными молекулами.

Примером промежуточных образований этого типа могут служить молекулы димера  $N_2O_2$  в случае окисления NO, атомы водорода в случае изомеризации пара-водорода и т. п. В этом случае специфическое торможение невозможно, пока промежуточная форма находится в истинном и быстро устанавливаемом равновесии с исходными молекулами и пока мы находимся в области малых концентраций, так как любой процесс специфического разрушения активной формы, например связывание ее в виде некоторого малоактивного образования, не отразится существенно на концентрации

активной формы, которая будет восстанавливаться в соответствии с равновесием.

При большом накоплении продукта реакции  $X$  и при прочности его связи с активной формой  $A^*$  возможно снижение концентрации исходных молекул  $A$ , но это действие не может быть резким и будет соответствовать наличию побочной реакции вещества  $A$  с продуктами реакции.

Вовсе никакого эффекта не может дать каталитическое превращение активной формы  $A^*$  в обычную, т. е. ее дополнительная дезактивация при столкновениях с  $X$ . Этот процесс будет автоматически компенсироваться равноценным ускорением процесса активации. Наконец, если под действием продукта реакции появятся новые направления для превращения активной формы, то это приведет к появлению побочной реакции без заметного торможения основной, т. е. мы будем иметь дело с избирательным самоускорением, а не с самоторможением.

Приведенные рассуждения справедливы независимо от конкретного характера  $A^*$ , в частности они справедливы и для мономолекулярных процессов в области  $k \approx k_{\infty}$ . Одним из условий появления характерного самоторможения при гомогенных процессах является участие в сложной реакции активных образований, не находящихся в равновесии с устойчивыми молекулами. Если процесс идет через такую форму, то ее разрушение, связывание или использование в новом направлении будет снижать наличную концентрацию этой активной формы, и если последняя является обязательным звеном реакции, соответственно будет снижаться и общая скорость. Такие случаи особенно вероятны для цепной кинетики. В этом, вероятно, лежит причина многих случаев остановки химических реакций, идущих далеко от предела, диктуемого равновесием и цепными условиями. Самоторможение, далее, весьма естественно при участии в процессе гомогенных положительных катализаторов, способных реагировать с утратой или снижением активности с молекулами продуктов реакции. На этом случае мы остановимся подробнее.

#### Самоторможение через понижение активной концентрации гомогенного катализатора

Допустим, что реакция протекает с участием гомогенного катализатора  $Y$ , избирательно реагирующего с продуктом реакции  $X$ . При отсутствии торможения скорость реакции — функция концентрации катализатора. Последняя в пределах каждого опыта — величина постоянная.

Примем для простоты, что константа скорости  $k'_1 = k_1 Y_0^n$ , где  $Y_0$  — начальная концентрация катализатора, а  $n$  может быть равно 0,5; 1; 2. Скорость реакции равна:

$$v = k_1 Y_0^n f(c_1, c_2, \dots) = k'_1 f(c_1, c_2, \dots) \quad (1)$$

Функция  $f(c_1, c_2, \dots)$  выражает зависимость скорости от концентрации компонентов реакции. С учетом обратной реакции выражение (1) приобрело бы вид:

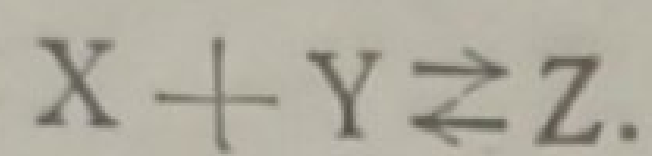
$$v = k'_1 f(c_1, c_2, \dots) - k'_2 f(c', c'' \dots) \quad (2)$$

Допустим, что катализатор  $Y$  реагирует с продуктом реакции  $X$ , полностью утрачивая способность ускорять процесс. Тогда в каждый момент времени  $t$  в выражение для скорости реакции будет

входить не  $Y_0^n$ , а  $Y_t^n$  — наличная концентрация катализатора, причем  $Y_0 > Y_t = Y_0 - Y'$ .

Определим  $Y'$ , т. е. снижение эффективной концентрации гомогенного катализатора за счет действия продукта реакции.

В случае обратимости процесса, понижающего эффективную концентрацию катализатора, в каждый данный момент  $Y'$ , а следовательно, и  $Y_t$ , задается наличной концентрацией продукта реакции  $x_t$  и константой равновесия  $\pi$  для реакции:



Для систем, подчиняющихся изотерме Вант-Гоффа:

$$Y' = \pi x_t' Y_t, \quad (3)$$

где  $x_t'$  — концентрация продукта реакции при наличии взаимодействия с  $Y$ :

$$x_t > x_t' = x_t - x'.$$

Отсюда

$$Y = \pi (Y_0 - Y') (x_t - x'). \quad (3a)$$

Пусть в изучаемой области  $Y_0$  — небольшая величина по сравнению с  $x$ , тогда  $x'$  можно пренебречь и записать уравнение (3) в виде:

$$Y' = \pi (Y_0 - Y') x. \quad (3b)$$

Отсюда

$$Y' = \frac{\pi x}{1 + \pi x} Y_0 \quad (4)$$

и

$$Y_t = Y_0 - Y' = Y_0 \left[ \frac{1}{1 + \pi x} \right]. \quad (5)$$

Выражение (4) весьма напоминает изотерму Лангмюра. Поскольку вместо  $Y_0$  в уравнение (1) надо подставить  $Y_t$ , то, подставляя уравнение (5) в уравнение (1), мы получаем:

$$v = \frac{dx}{dt} \approx k_1 \frac{Y_0^n}{(1 + \pi x)^n} f(c_1, c_2, \dots). \quad (6)$$

При

$$x \ll \frac{1}{\pi}$$

и разложении в ряд получим, довольствуясь первыми членами разложения:

$$\frac{dx}{dt} = k_1^n Y_0^n (a' - x) f(c_1, c_2, \dots),$$

где

$$k_1^n = k_1 n \pi \text{ и } a' = \frac{1}{n} \pi.$$

Таким образом в уравнении появляется лишний концентрационный член, соответствующий повышению порядка реакции на единицу (при любых  $n$ ). При  $\pi x \gg 1$  последней можно пренебречь в уравнении (6), и мы получаем:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_1 Y_0^n}{\pi x^n} f(c_1, \dots).$$

Разберем второй предельный случай:

Пусть реакция  $X$  и  $Y$  такова, что каждая образующаяся молекула  $X$  дезактивирует  $\alpha$  молекул  $Y$ . Тогда:

$$Y = Y_0 - \alpha x,$$



где  $dx$  — убыль концентрации молекул катализатора в эквивалентах продукта X. И в этом случае наблюдаются имитация более высокого порядка и линейный спад константы скорости каталитической реакции до нуля за счет разрушения (блокировки) катализатора. В этом случае для доведения реакции до конца необходимо, чтобы начальное  $Y_0$  было больше  $\alpha x_\infty$ .

Своеобразно также влияние температуры. Если  $\pi = \pi_0 e^{+\frac{Q}{RT}}$ , то с ростом температуры  $\pi$  падает и  $1 + \pi x$  стремится к единице. Иными словами, при повышении температуры самоторможение разбираемого типа будет ослабевать, и кинетика приближаться к нормальной кинетике, не осложненной торможением.

Не столь наглядны результаты в более общем случае, когда  $Y_0$  и  $x_\infty$  имеют величины одного порядка. В этом случае для  $Y'$  (оно же  $\alpha x'$ ) получаем уравнение с малонаглядным решением.

Просуммируем вкратце кинетические особенности самотормозящихся реакций, вытекающие из сказанного выше. Наиболее характерным является расхождение порядка, определенного по временному ходу, т. е. по текущим концентрациям, с порядком, определенным по влиянию изменения индивидуальных начальных концентраций реагирующих веществ и суммарной концентрации на скорость. Порядки, найденные по временному ходу, должны быть, далее, всегда завышенными по сравнению с истинным порядком реакции. Расхождение тем сильнее, чем меньше концентрация катализатора. При измерении кинетики в небольшом интервале концентраций возможна полная имитация одного из более высоких порядков.

В случае разрушения катализатора продуктом реакции или его прочной блокировки для проведения каталитической реакции до конца требуется количество катализатора по меньшей мере одного порядка величины с количеством каталитически перерабатываемого материала. Все эти свойства резко проявляются в реакции каталитического бромирования.

Действительно, как правило, количества катализатора  $Al NaI_3$ ,  $Zn NaI_2$ , применяемые при этом, велики и нередко достигают 100% от вводимого брома. Весьма резки кинетические аномалии. Еще Бруннер в 1904 г. истолковал снятые им кривые как указание на четвертый порядок по бром. Позднейшие авторы снизили эту величину до второго и полуторного порядка. Однако все же порядок по бром остался выше первого.

Как показали опыты с добавкой продукта реакции (монобромбензола), в случае бромирования бензола наблюдаемые аномалии действительно в основном обусловлены самоторможением, и при учете последнего получается простая и вполне рациональная кинетическая картина. Можно предполагать, что кинетические явления этого рода распространены и среди других каталитических и в особенности среди энзиматических реакций.

Ленинград  
Индустриальный институт  
Лаборатория химической  
физики

Поступило в редакцию  
5 июля 1939 г.