



А К А Д Е М И Я Н А У К С С С Р

ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. Н. Д. ЗЕЛИНСКОГО

С. Л. Киперман

ВВЕДЕНИЕ В КИНЕТИКУ
ГЕТЕРОГЕННЫХ
КАТАЛИТИЧЕСКИХ
РЕАКЦИЙ

Издательство «Наука»
Москва 1964

Предисловие

В настоящее время каталитические процессы получают все большее распространение. Осуществляемые на практике химические процессы в значительной части, если не в большинстве, являются каталитическими.

В исследовании каталитических реакций важнейшее место занимает изучение их кинетики. Как один из основных факторов выяснения механизма реакций изучение кинетики открывает в то же время путь для предсказания оптимальных параметров ведения процессов. Зная эти параметры, можно наметить условия практического осуществления процессов и произвести технологические расчеты соответствующей аппаратуры.

Значение кинетических исследований теперь возрастает в связи с возможностями применения электронно-вычислительной техники и методов моделирования для технологических расчетов процессов и анализа оптимальных условий их осуществления.

Всестороннее изучение каталитических реакций невозможно без применения кинетических методов, поэтому весьма существенно ознакомление широкого круга исследователей и практических работников с основными вопросами и принципами кинетики каталитических процессов.

Основные положения кинетики гомогенных реакций подробно освещены в ряде монографий [1—17, 33] (см. также обзор [18]). Однако многогранным и специфическим вопросам кинетики гетерогенных каталитических реакций, имеющим большое значение для теории и практики, отведено лишь относительно небольшое место в монографиях и обзорах. При этом в большинстве случаев рассматриваются лишь общие принципы, а некоторые существенные вопросы вообще опускаются.

В настоящей монографии автор пытался суммировать основные принципы и положения кинетики гетерогенных каталитических реакций, необходимые для проведения кинетических исследований и трактовки их результатов.

В монографии излагаются общие вопросы кинетики гетерогенных каталитических реакций, ее особенности и взаимосвязь кинетики и термодинамики процесса, обсуждаются закономерности отдельных стадий каталитических процессов, соотношение кинетики прямой и обратной реакций, кинетические уравнения процессов в идеальных и реальных адсорбированных слоях, рассматриваются вопросы об оптимальных условиях реакций и об оптимальном катализаторе. В заключение дается анализ особенностей различных экспериментальных методов изучения кинетики и проводится их сопоставление. Изложение дается в основном

с точки зрения представлений о протекании реакций в реальных адсорбированных слоях.

Фундаментальные вопросы кинетики гомогенных реакций здесь специально не рассматриваются; для ознакомления с ними рекомендуется указанная выше литература.

Поскольку здесь ставится задача обсуждения общих принципов и положений, кинетические закономерности отдельных каталитических процессов не излагаются подробно и рассматриваются лишь в качестве примеров, иллюстрирующих затрагиваемые вопросы.

Важнейший вопрос о конкретных путях использования кинетических данных при моделировании процессов и в технологических расчетах требует освещения его в отдельной монографии и здесь не затрагивается.

Обилие имеющегося материала заставляет ограничиваться рассмотрением физического смысла обсуждаемых закономерностей, с приведением в большинстве случаев лишь исходных предпосылок и конечных уравнений, но без математических выводов (если они имеются в оригинальных работах).

Наряду с изложением общих положений освещение ряда вопросов в известной мере отражает взгляды автора и потому в отдельных частях может быть спорным.

Все критические замечания будут приняты автором с благодарностью.

Автор считает приятным долгом выразить глубокую благодарность своим учителям — М. И. Темкину и А. А. Баландину, общение с которыми принесло ему неоценимую пользу, а также В. В. Воеводскому, А. Я. Розовскому, Л. Я. Марголис, Г. М. Жабровой, А. А. Лопаткину, и всем товарищам по Институту органической химии АН СССР, особенно Я. Т. Эйдусу, В. Э. Вассербергу, А. А. Дулову, А. Л. Клячко-Гурвичу, Г. И. Леви, Ю. С. Мардашеву, А. А. Слинкину и В. И. Якерсону, полностью или частично прочитавшим рукопись и высказавшим ценные замечания и советы.

Глава I

ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ КИНЕТИКИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

I. Химическая кинетика и ее взаимосвязь с катализом

Химическая кинетика — наука о скоростях химических реакций, о закономерностях протекания их во времени. Основные положения ее должны быть применимы независимо от характера реакций — гомогенных, гетерогенных или микрогетерогенных, некаталитических или каталитических, однако для каждой из них могут быть свои специфические особенности.

Специфика и сложность гетерогенных каталитических процессов, в известной мере обособливающие их от других типов химических реакций, делают целесообразным разграничение отдельной области кинетики, рассматривающей эти процессы.

Явление катализа по существу сводится к воздействию на химическую реакцию определенными веществами — катализаторами, приводящему к изменению скорости реакции и ее механизма, без изменений самих катализаторов в результате реакции*. Оно позволяет осуществить ускорение термодинамически возможных реакций, в частности идущих в отсутствие катализаторов даже с неизмеримо малыми скоростями. Такое воздействие означает новые возможности управления химическим процессом, в смысле осуществления его в желаемом направлении с заданной скоростью, по сравнению с возможностями управления некаталитическими процессами.

Возможность управления некаталитическими процессами заключается в варьировании температуры, давления и состава реакционной смеси, а также времени проведения реакции. Для управления каталитическими процессами добавляются новые факторы:

1) свойства катализатора (химическая природа, состав, а также размеры частиц, пористость, величина поверхности, зависящие от способа приготовления);

2) время контакта реакционной смеси с катализатором.

Эти факторы в значительной мере определяют кинетические закономерности каталитических реакций.

Химическая кинетика занимает важное место в развитии теории и практики катализа. Это отчетливо видно, если обратиться к истории катализа, которую можно условно разделить на четыре этапа:

1) накопление отдельных сведений о каталитических процессах (ферментативные реакции, этерификация, разложение спиртов, адсорбцион-

* Последнее не исключает возможности каких-либо изменений, происходящих с веществом катализатора на практике, в результате воздействия на него посторонних веществ или процессов, сопутствующих основной реакции.

ные свойства твердых тел, каталитические свойства металлов) (до начала XIX в.);

2) развитие знаний о важных каталитических процессах и свойствах катализаторов, попытки объяснения сущности и механизма отдельных реакций и сути катализа, формулировка некоторых общих принципов (до второй половины XIX в.);

3) разработка, развитие и внедрение каталитических процессов в промышленность, их детальное изучение, создание обобщающих представлений в области катализа, развитие теоретических основ смежных областей (до 20-х годов нашего столетия);

4) широкое внедрение каталитических процессов во все отрасли химической промышленности, создание ряда современных теорий катализа, интенсивное развитие экспериментальных и теоретических исследований, первые серьезные попытки предсказания каталитических свойств (по настоящее время).

Широкое распространение катализа началось тогда, когда потребности нарождающейся химической промышленности вызвали необходимость разработки новых и интенсификации существовавших производств. Развитие каталитических исследований могло быть достаточно плодотворным лишь после формирования смежных областей. В первую очередь это относится к химической кинетике, термодинамике, адсорбции, теории твердого тела. Не случайно, что начало широкого развития катализа совпадает со временем, когда были заложены основы химической кинетики, после того как были даны формулировка и кинетический вывод закона действующих масс (К. Гульдберг и П. Вааге, 1867 г.), введены понятия о скорости реакции как производной концентрации по времени, о порядке реакции, о температурной зависимости скорости реакции (Я. Вант-Гофф, 1883—1885 гг.; С. Аррениус, 1889 г.).

В развитии последнего, современного этапа теории и практики катализа существенную роль играет также создание кинетических представлений, в частности теорий абсолютных скоростей реакций, цепных реакций, процессов на неоднородных каталитических поверхностях, макрокинетики*.

В гетерогенных каталитических реакциях катализатор и реагирующие вещества находятся в разных фазах и процесс обычно протекает на границе раздела фаз. Поэтому при рассмотрении кинетических закономерностей гетерогенных каталитических реакций необходимо учитывать специфический характер явлений на фазовых границах. В гетерогенном катализе наиболее распространен случай, когда катализатор представляет собой твердую фазу. Этот случай и будет рассматриваться в дальнейшем. Закономерности кинетики в гетерогенном катализе в значительной степени зависят от характера взаимодействия на границах твердое тело — газ, или твердое тело — жидкость, в частности от природы и особенностей адсорбционных процессов.

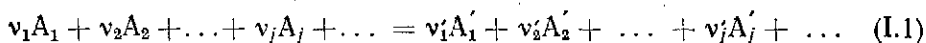
В гетерогенном катализе теснейшим образом переплетаются вопросы химической термодинамики, кинетики и адсорбции. Поэтому невозможно рассмотрение только вопросов кинетики гетерогенных каталитических реакций вне связи ее с вопросами химического равновесия и закономерностями адсорбции.

Химическая кинетика исходит из следующих общих законов и представлений, применимых к отдельным элементарным стадиям реакций или элементарным реакциям (т. е. реакциям, идущим в одну стадию).

* Здесь мы отмечаем лишь чисто кинетические представления, не касаясь других важных теорий, имеющих первостепенное значение для катализа (мультиплетная теория, электронные теории и др.) и смежных областей.

1. Закон действующих масс [19], устанавливающий пропорциональность скорости реакции концентрациям реагирующих веществ в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам.

Для элементарной реакции



($A_1, A_2, \dots, A_j, \dots$ — исходные вещества, A'_1, A'_2, A'_j, \dots — продукты реакции, $v_1, v_2, \dots, v_j, \dots, v'_1, v'_2, \dots, v'_j, \dots$ — соответствующие стехиометрические коэффициенты), скорость ее v , в соответствии с законом действующих масс, выражается следующим образом:

$$v = k \prod_j c_{A_j}^{v_j}, \quad (I.2)$$

где k — постоянная, называемая константой скорости, c_{A_j} — концентрации исходных веществ, v_j — стехиометрические коэффициенты. Поскольку в качестве v_j могут быть выбраны и любые пропорциональные им величины, в уравнение (I.2) входят минимальные целочисленные значения v_j , показывающие, сколько молекул вступает в реакцию в элементарном акте.

В случае отклонений реакционной смеси от идеального состояния концентрации в уравнении (I.2) должны быть заменены на активности.

2. Закон Аррениуса [20]:

$$\frac{\partial \ln k}{\partial T} = \frac{E}{RT^2}, \quad (I.3)$$

откуда вытекает экспоненциальная зависимость константы скорости от температуры:

$$k = k_0 e^{-\frac{E}{RT}}, \quad (I.4)$$

где k_0 — предэкспоненциальный множитель константы скорости реакции, в первом приближении не зависящий от температуры (иногда его называют «частотным фактором» или «константой действия»), E — постоянная, называемая энергией активации (см. ниже), также в первом приближении не зависящая от температуры, RT — произведение газовой постоянной на абсолютную температуру.

Из уравнений (I.2) и (I.3) следует, что

$$\frac{\partial \ln k}{\partial T} = \frac{\partial \ln v}{\partial T}, \quad ? \quad (I.5)$$

откуда вытекает зависимость

$$\frac{\partial \ln v}{\partial T} = \frac{E}{RT^2}, \quad (I.5a)$$

т. е. закон Аррениуса характеризует температурную зависимость скорости элементарной стадии реакции (или одностадийного процесса).

3. Теория абсолютных скоростей реакций, вскрывающая смысл кинетических констант. Эта теория позволяет вычислить значение предэкспоненциального множителя константы скорости с помощью статистической механики, что вместе с квантово-механической трактовкой элементарного акта реакции в принципе достаточно для предсказания скорости элементарной реакции.

Закономерности кинетики гетерогенных каталитических реакций могут часто быть более сложными, чем закономерности кинетики гомогенных реакций, по следующим причинам:

1) переход от гомогенной реакции к той же, но гетерогенно-каталитической реакции приводит к принципиальному изменению характера процесса, к направлению его чаще всего по более сложному, но энергетически более выгодному пути;

2) гетерогенные каталитические реакции протекают через сложный ряд последовательных стадий, природа и механизм которых различны;

3) величина энергии активации гомогенной реакции является однозначной характеристикой, зависящей лишь от природы и характера реакции; величина энергии активации гетерогенного каталитического процесса уже не является однозначной характеристикой, так как для одной и той же реакции она может быть различной в зависимости от активности катализатора, пористости, размеров частиц, степени покрытия поверхности катализатора;

4) в гетерогенных каталитических реакциях присутствующие в них посторонние вещества, не взаимодействующие с компонентами реакции, могут, однако, изменять характер и скорость процесса, если они адсорбируются на поверхности катализатора, отравляя его или вытесняя реагирующие вещества;

5) промежуточные соединения, образующиеся в ходе гетерогенных каталитических реакций, могут быть более сложными, чем в гомогенных реакциях; в обоих случаях возможно, что эти соединения являются ненасыщенными радикалами.

Разумеется, не исключена и обратная возможность, когда механизм процесса при введении катализатора становится проще. Так, если введение катализатора позволяет снизить температуру процесса, он может идти более простым путем, чем без катализатора при высоких температурах. Однако, в большинстве случаев можно ожидать усложнения закономерностей протекания процесса при введении катализатора.

При изучении кинетики процесса могут быть поставлены следующие цели и задачи:

1) Выяснение закономерностей протекания реакции в зависимости от изменений времени контакта, концентрации исходных, конечных и посторонних веществ, давления и температуры;

2) анализ полученных закономерностей и составление кинетического уравнения;

3) нахождение численных значений постоянных в кинетическом уравнении, в первую очередь — энергии активации;

4) на основе анализа полученных зависимостей и в сопоставлении с данными других физико-химических исследований — установление механизма процесса.

Наряду с этим изучение кинетики процесса может преследовать и практические цели:

1) расчеты выходов продуктов реакции при разных условиях;

2) нахождение оптимальных условий ведения процесса;

3) выбор условий осуществления процесса (выбор интервалов времени контакта, температур, давлений, состава смеси, количества катализатора, благоприятных размеров, формы и пористости его частиц);

4) получение данных для конструирования и расчетов контактных аппаратов.

Переход от изучения кинетики реакции к ее промышленному осуществлению может быть осуществлен с помощью моделирования. Теория моделирования химических процессов в значительной мере основывается на законах кинетики. Для моделирования необходимы подробные и достаточно точные кинетические данные.

2. Важнейшие понятия и термины химической кинетики

Скорость реакции — число элементарных актов реакции, осуществляющихся в единицу времени в единице объема системы. Это определение относится к гомогенным реакциям. Тогда скорость реакции выражается производной числа частиц N_j одного из исходных веществ или одного из продуктов реакции N_j' по времени τ , отнесенной к объему системы V [21, 22]:

$$v = -\frac{1}{V} \frac{dN_j}{d\tau}, \quad (I.6)$$

$$v = \frac{1}{V} \frac{dN_j'}{d\tau}. \quad (I.7)$$

Если объем реакционной системы не изменяется в ходе процесса, то уравнения (I.6) и (I.7) эквивалентны следующим:

$$v = -\frac{dc_j}{d\tau}, \quad (I.8)$$

$$v = \frac{dc_j'}{d\tau} \quad (I.9)$$

(c_j и c_j' — соответственно концентрации одного из исходных веществ и одного из продуктов реакции).

Для перехода от одного компонента в выражении скорости реакции к другому следует учитывать стехиометрические соотношения:

$$-\frac{1}{\nu_1} \frac{dN_1}{d\tau} = -\frac{1}{\nu_2} \frac{dN_2}{d\tau} = \dots = -\frac{1}{\nu_j} \frac{dN_j}{d\tau} = \dots = \frac{1}{\nu_j'} \frac{dN_j'}{d\tau} = \dots \quad (I.10)$$

Как видно, скорость реакции можно выразить как бесконечно малое изменение концентрации одного из компонентов реакции, отнесенное к бесконечно-малому промежутку времени, отвечающему этому изменению, в единице объема системы (если объем не изменяется в ходе реакции), или бесконечно-малое изменение числа частиц одного из компонентов реакции, отнесенное к бесконечно-малому промежутку времени и к исходному объему системы (если он изменяется в ходе реакции).

Для гетерогенных каталитических реакций скорость их относят не к единице объема системы, а к единице поверхности или, для практического удобства, к пропорциональным ей величинам, выражающим количество катализатора.

Величина скорости реакции может служить мерой каталитической активности [23, 24].

В общем виде понятие скорости реакции может быть выражено как изменение количества реагирующего вещества в единицу времени в единице реакционного пространства при данной концентрации. При этом под реакционным пространством в случае гетерогенных каталитических реакций понимается поверхность катализатора (как это формулируется в книге В. А. Ройтера [28]).

Выражение скорости обратимого химического процесса должно учитывать и возможность обратного превращения образующихся продуктов, т. е. скорость обратной реакции.

Наблюдаемая скорость одностадийной реакции может быть в общем случае выражена как разность скоростей реакции в прямом \vec{v} и обратном \overleftarrow{v} направлениях:

$$\omega = \vec{v} - \overleftarrow{v}. \quad (I.11)$$

Это выражение в простых случаях может быть распространено и на многостадийные реакции.

Здесь и далее символом ω мы будем обозначать суммарную скорость процесса или элементарной стадии, учитывая влияние обратной реакции, а символ v относить к скоростям отдельных стадий или всего процесса, без учета обратной реакции.

Кинетическое уравнение — зависимость, выражающая в явной форме скорость реакции как функцию концентраций c или парциальных давлений P компонентов реакции:

$$\omega = f(c_1, c_2, \dots, c_j, \dots, c'_1, c'_2, \dots, c'_j, \dots, c^n) \quad (I.12)$$

или

$$\omega = f(P_1, P_2, \dots, P_j, \dots, P'_1, P'_2, \dots, P'_j, \dots, P^n), \quad (I.13)$$

где $c_1, c_2, \dots, c_j, \dots$ или $P_1, P_2, \dots, P_j, \dots$ — соответственно концентрации или парциальные давления исходных веществ. Те же символы со штрихом относятся к продуктам реакции, с двумя штрихами — к посторонним веществам; f — некоторая функция от концентраций или парциальных давлений. В случае протекания реакций в условиях, когда законы идеальных газов или идеальных растворов неприменимы, концентрации должны быть заменены на активности, а давления — на летучести компонентов реакции.

В применении к элементарным стадиям процесса (или к элементарным реакциям) кинетическое уравнение отвечает выражению закона действующих масс [уравнение (I.2)].

Для процессов, протекающих более чем в одну элементарную стадию, кинетические уравнения характеризуют скорость всего процесса и могут представлять собой более сложные выражения, чем соответствующие уравнению (I.2). При этом в уравнения скорости прямой реакции могут входить и концентрации продуктов, а также посторонних веществ, а функция f не обязательно должна быть степенной, как в уравнении (I.2).

При выражении скорости реакции кинетическим уравнением обычно предполагается стационарное или квазистационарное протекание реакции. Это означает, что скорости образования и разложения промежуточных соединений предполагаются равными или близкими (в последнем случае разность величин этих скоростей должна быть малой по сравнению с каждой из величин). Вопрос о справедливости такого допущения, характеризующего метод М. Боденштейна [487], и случай, когда оно применимо, рассматривают Н. Н. Семенов [4, 931] и Д. А. Франк-Каменецкий [820, 1130].

Константа скорости. Величина константы скорости, входящая в уравнение (I.2), показывает, насколько быстро протекает реакция при данной температуре. При концентрации реагирующих веществ, равной единице, $\prod_j c_j^{v_j} = 1$, и тогда $k = v$; поэтому константе скорости иногда приписывают смысл удельной скорости элементарной реакции (т. е. скорости элементарной реакции при концентрациях реагирующих веществ, равных единице).

Если в выражении скорости реакции (I.12) для многостадийного процесса функция f содержит постоянный множитель k , который может быть вынесен за ее знак (например, при степенной зависимости), то общее уравнение (I.12) может быть переписано следующим образом:

$$\omega = kf(c_1 c_2, \dots, c_j, \dots, c'_1, c'_2, \dots, c'_j, \dots, c^n). \quad (I.14)$$

Здесь величина k также играет роль константы скорости*. Однако она может представлять собой более сложное выражение, чем величина, входящая в уравнение закона действующих масс, вследствие возможной зависимости ее от величин констант скоростей стадий. Указанный выше смысл ее как удельной скорости реакции сохраняется, если условие $f(c_1, c_2, \dots, c_j, \dots, c'_1, c'_2, \dots, c'_j, \dots, c'') = 1$ в выражении (I.14) выполняется при $c_1 = c_2 = \dots = c_j = \dots = c'_1 = c'_2 = \dots = c'_j = \dots = c'' = 1$. Если скорость многостадийного процесса выражается сложной зависимостью от концентраций (а не степенной зависимостью), то в аргумент функции f в уравнении (I.12) может входить несколько постоянных. Тогда выделение одной константы скорости может иногда быть и произвольным, но обычно уравнение (I.12) можно свести к выражению (I.14), т. е. условно рассматривать в качестве константы скорости постоянную (или функцию постоянных), вынесение которой за знак функции f не изменяет зависимости скорости реакции от концентрации. Так, например, если скорость процесса выражается кинетическим уравнением

$$v = \frac{kc}{1+k'c}, \quad (I.15)$$

то можно условно считать константой скорости величину k . Тогда

$$f(c) = \frac{c}{1+k'c}. \quad (I.15a)$$

В дальнейшем, для выражения кинетического уравнения в общем виде, мы будем пользоваться уравнением (I.14).

Размерность константы скорости зависит от вида кинетического уравнения. Очевидно, что сравнение численных значений разных констант скоростей возможно лишь при одинаковой их размерности, т. е. при одинаковом характере кинетических зависимостей.

В каталитических реакциях величина константы скорости может быть количественным критерием активности катализатора. В данных условиях ведения процесса активность катализатора характеризуют количеством вещества, реагирующего в единице времени, на единице поверхности катализатора [23, 24]. При практических расчетах возможно и отнесение к единице объема или единице веса катализатора с указанием его насыпного веса [23].

Энергия активации (E) — среднее избыточное (по сравнению со средней энергией всех исходных молекул при данной температуре) количество энергии реагирующих молекул. Это определение соответствует определению Р. Толмана [375], а также Р. Фаулера и Э. Гуггенгейма [384], рассматривающих энергию активации как разность средних энергий молекул в активированном ($\bar{E}_{\text{акт}}$) и исходном ($\bar{E}_{\text{исх}}$) состояниях при данной температуре:

$$E = \bar{E}_{\text{акт}} - \bar{E}_{\text{исх}}. \quad (I.16)$$

Такая статистическая трактовка энергии активации, строго говоря, отличается от микроскопической трактовки, определяющей энергию активации как минимальное количество энергии молекулы или взаимодействующих молекул, необходимое для осуществления элементарного акта реакции (E_0). Величина E_0 характеризует высоту энергетического барьера реакции (рис. 1), т. е.

$$E_0 = E_{\text{акт}} - E_{\text{исх}} \quad (I.16a)$$

и выражает энергию активации при абсолютном нуле. На рис. 1 изображена потенциальная кривая, показывающая изменение энергии молекул в

* Для удобства обозначения в уравнении (I.14) после вынесения k за знак функции для нее сохранен тот же символ.

зависимости от некоторого параметра (например, расстояния между реагирующими молекулами или взаимодействующими атомами) в ходе элементарного акта прямой и обратной реакций. Разность величин энергии активации прямой и обратной реакций, соответственно \vec{E} и \overleftarrow{E} , характеризует изменение внутренней энергии ΔU или энтальпии ΔH (в зависимости от выражения скорости реакции через концентрации или давления):

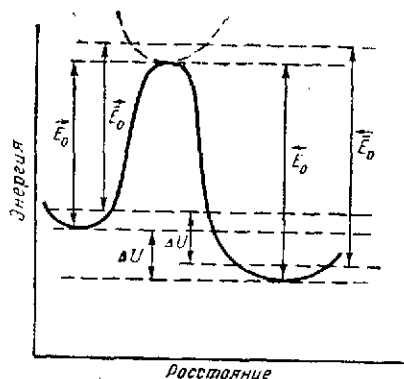


Рис. 1. Изменение потенциальной энергии системы в ходе реакции

$$\vec{E} - \overleftarrow{E} = -\Delta U \quad (1.17)$$

или

$$\vec{E} - \overleftarrow{E} = -\Delta H. \quad (1.17a)$$

Величина энергии активации связана с константой скорости элементарных реакций (протекающих в одну стадию) выражением закона Аррениуса (1.3) и (1.4). В эти выражения должна входить величина E , определяемая уравнением (1.16). Аналогичное разграничение между статистическим и микроскопическим определениями энергии активации проводит А. И. Розловский [176]. В. А. Ройтер [28, 169], следуя такому разграничению, называет (в случае элементарных реакций) величину E_0 энергией активации, а величину E — теплотой активации. Поскольку разница между этими величинами невелика (в простейших случаях в расчете на одну молекулу она составляет kT [384], где k — константа Больцмана), мы можем в дальнейшем пренебречь численными различиями между E и E_0 и во всех случаях, если не будет сделано специальных оговорок, рассматривать величину E .

Для сложных многостадийных процессов температурная зависимость константы скорости может уже не отвечать уравнению Аррениуса, как и температурная зависимость скорости реакции. Показателем невыполнимости уравнения Аррениуса будет резкая зависимость от температуры величины E , принимаемой за энергию активации. При выполнении закона Аррениуса величина E практически не должна зависеть от температуры, если механизм реакции или рассматриваемой стадии в данном интервале температур не изменяется.

Для многостадийных процессов закон Аррениуса может формально выполняться, если измеряемая на опыте величина константы скорости относится к одной из стадий процесса или, являясь функцией констант скоростей стадий, содержит их в виде произведения или же частного (возможно, в некоторых степенях). Тогда наблюдаемая энергия активации характеризует некоторую суммарную температурную зависимость и в общем случае отличается от истинной энергии активации, относящейся к отдельным элементарным стадиям.

Если же наблюдаемая константа скорости является более сложной функцией констант скоростей стадии (например, в нее входит сумма или разность констант), то уравнение Аррениуса может не выполняться.

Величина энергии активации определяет температурный коэффициент константы скорости реакции ρ , т. е. число, показывающее, во сколько раз изменится k при повышении температуры на ΔT . Обычно выбирают $\Delta T = 10^\circ$, тогда

$$\rho = \frac{k_{T+10}}{k_T} = e^{\frac{10E}{RT(T+10)}} \approx e^{\frac{10E}{RT^2}} \quad (1.18)$$

При выполнении условия (1.5)

$$\rho = \frac{v_{T+10}}{v_T} \quad (1.19)$$

Тогда величина ρ указывает на температурный коэффициент скорости реакции.

Как видно из соотношения (1.18), ρ сильно зависит от температуры. Поэтому В. Н. Кондратьев [5] рекомендует пользоваться для характеристики температурной зависимости скорости реакции наряду с величиной ρ величиной $\frac{\partial \ln k}{\partial \left(\frac{1}{T}\right)} = \frac{E}{R}$, не зависящей от температуры.

Очевидно, при прочих равных условиях (т. е. одинаковой зависимости скорости процесса от концентраций компонентов реакции и одинаковых величинах k_0), чем больше E , тем меньше скорость реакции, но тем больше ее температурный коэффициент.

Порядок реакции — показатель степени в кинетическом уравнении (1.12) — (1.14), если f — степенная функция, т. е.

$$v = kc_1^{n_1} c_2^{n_2} \dots c_1^{n'_1} c_2^{n'_2} \dots \quad (1.20)$$

Здесь величины $n_1, n_2, \dots, n'_1, n'_2, \dots$ характеризуют порядок реакции по данному компоненту; он может быть положительным, отрицательным, целым, дробным или равным нулю.

Алгебраическая сумма показателей степеней

$$n = n_1 + n_2 + \dots + n'_1 + n'_2 + \dots \quad (1.21)$$

составляет суммарный порядок реакции [25].

Для элементарных стадий процесса, или элементарных реакций (идущих в одну стадию), в соответствии с законом действующих масс, порядок реакции совпадает со стехиометрическим коэффициентом, показывающим, сколько молекул данного вещества одновременно участвует в элементарном акте реакции, т. е. $n_j = \nu_j$. Величину n_j часто называют кинетическим порядком реакции, а ν_j — стехиометрическим порядком реакции. Различие между ними заключается в том, что кинетический порядок реакции указывает, какой степени концентрации данного вещества пропорциональна скорость реакции, а стехиометрический порядок равен числу молекул данного вещества, одновременно участвующих в элементарном акте реакции (т. е. ее молекулярности). Молекулярность реакции характеризует общее число молекул реагирующих исходных веществ, участвующих одновременно в элементарном акте реакции, т. е. равна сумме минимальных целочисленных значений стехиометрических коэффициентов исходных веществ:

$$\nu = \nu_1 + \nu_2 + \dots \quad (1.22)$$

В зависимости от значений ν различают моно-, би- и тримолекулярные реакции. В отличие от кинетического порядка, стехиометрический порядок может быть только положительным и выраженным целым числом.

Для сложных реакций, идущих более чем через одну стадию, строго говоря, понятие стехиометрического порядка теряет смысл, поскольку в уравнении реакции (1.1) в качестве стехиометрических коэффициентов ν_j могут быть выбраны любые пропорциональные им числа [32]. Это понятие сохраняется для отдельных стадий сложного процесса, стехиометрический порядок которых может различаться и, следовательно, не будет в общем случае равен кинетическому порядку реакции.

В применении к гетерогенным каталитическим процессам различают также истинный и кажущийся порядок реакции [1], понимая под истинным порядком порядок реакции относительно концентраций компонентов реакции на поверхности катализатора, участвующих в элементарном акте реакции (т. е. ее молекулярность по поверхностным концентрациям), а кажущимся — порядок реакции относительно объемных концентраций компонентов реакции (находящихся в газовой или жидкой фазах). Последний зависит от соотношения между объемными и поверхностными концентрациями. Кинетическому уравнению с этой точки зрения отвечает кажущийся порядок реакции.

Величина наблюдаемого на опыте порядка реакции может зависеть от условий эксперимента. Например, если опыт проводится в избытке одного из компонентов реакции, то изменение его концентрации и влияние ее на скорость реакции окажутся незаметными. Тогда наблюдаемый порядок реакции по данному компоненту будет равен нулю.

Так, например, скорость реакции гидрирования часто выражают уравнением:

$$v = kc_{H_2}, \quad (1.23)$$

где c_{H_2} — концентрация водорода, и тогда порядок реакции равен единице. Однако, если реакцию вести при постоянной концентрации водорода (например, в растворе с непрерывным пополнением убыли водорода, когда концентрация растворенного водорода постоянна), то $c_{H_2} = \text{const}$ и $v = \text{const}$; следовательно, на опыте будет наблюдаться нулевой порядок.

Поэтому в дальнейшем мы будем различать наблюдаемый порядок реакции, отвечающий получаемым на опыте зависимостям, и действительный порядок реакций, соответствующий кинетическому уравнению реакции, не маскируемому специфическими условиями опыта.

Активированный комплекс (переходное состояние) — определенная конфигурация, характеризующая промежуточное состояние реагирующих молекул в момент преодоления ими энергетического барьера реакции. Этому состоянию отвечает некоторая определенная величина потенциальной энергии реагирующих частиц. Уровень энергии активированного комплекса является максимальным по отношению к исходному и конечному состояниям, но минимальным относительно необходимого запаса энергии при протекании реакции по другим возможным, но менее выгодным путям.

Время контакта τ — условная величина, указывающая на длительность пребывания компонентов реакции в реакционном пространстве или (для гетерогенного катализа) соприкосновения их с катализатором при данных параметрах осуществления процесса. Форма выражения τ может быть различной в зависимости от характера системы (реакции при постоянном объеме или постоянном давлении). Различные выражения τ рассмотрены дальше, в главах IX и XIII.

3. Скорость реакции и равновесие

Протекание химических реакций ограничено достижением равновесия. Поэтому кинетические закономерности не могут быть независимыми от условий химического равновесия, вытекающих из законов термодинамики, и должны соответствовать этим условиям. Последнее означает наличие определенных ограничений закономерностей кинетики процесса, вытекающих из требований химической термодинамики и статистической механики. Таким ограничением является условие, что катализатор изменяет скорость реакции, но не сдвигает равновесие. Поскольку случаи так называемого отрицательного катализа мы не рас-

смаатриваем, можно сказать, что катализатор способствует более быстрому достижению равновесия *.

Действительно, если бы катализатор мог сдвигать равновесие, то это приводило бы к изменению величины константы равновесия K , связанной со стандартным изменением свободной энергии Гиббса ΔG° соотношением:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K. \quad (I.24)$$

Изменение величины ΔG° , однако, при этом невозможно, так как она является функцией состояния системы, не зависящей от присутствия катализатора. Очевидность данного условия видна из того, что если бы катализатор мог сдвигать равновесие, то введение в систему и выведение из нее катализаторов, согласно определению, не участвующих в реакции и остающихся в результате ее неизменными, могло бы приводить к получению работы в изотермических условиях за счет тепла окружающей среды, т. е. к вечному двигателю второго рода, в противоречии со вторым законом термодинамики. Таким образом, катализаторы могут ускорять лишь реакции, которые термодинамически возможны в данных условиях **. Это положение было сформулировано В. Оствальдом [40].

Отсутствие влияния катализатора на равновесие означает, что он должен равным образом ускорять как прямую, так и обратную реакции. Однако такое одинаковое воздействие катализатора, строго говоря, обязательно лишь при равновесии. При удалении от равновесия влияние катализатора на скорость прямой и обратной реакций может быть различным, что не противоречит условиям термодинамики, если при равновесии одинаково ускоряются обе реакции. Следовательно, не обязательно, чтобы катализатор, активный в реакции в прямом направлении, был также одинаково активен в той же реакции в обратном направлении вдали от равновесия. Достаточно, чтобы с приближением к равновесию увеличение скорости прямой и обратной реакции становилось одинаковым.

Скорость реакции, как правило, увеличивается с температурой; поэтому чем выше температура, тем меньше времени требуется для достижения равновесия в данной системе (при одинаковом исходном расстоянии до равновесия). При данном времени контакта с катализатором система окажется тем ближе к равновесию, чем выше температура (при одинаковом исходном удалении от равновесия). Увеличение времени соприкосновения с катализатором способствует приближению к равновесию.

При химическом равновесии состав системы не изменяется, и это означает, что суммарная скорость процесса ω равна нулю. Из условия $\omega = 0$ и уравнения (I.11) следует, что при равновесии

$$\vec{v} = \vec{v}. \quad (I.25)$$

Условие (I.25), строго говоря, относится только к элементарным реакциям или к отдельным стадиям сложных многостадийных реакций. В дальнейшем мы будем предполагать, что наблюдаемая скорость сложной реакции

* Следует, однако, учитывать, что в случае гомогенных каталитических реакций в растворах введение катализатора в больших количествах может изменять величины коэффициентов активности реагирующих веществ и тем самым косвенно влиять на равновесие.

** Этому не противоречит возможность осуществления процессов, равновесие которых сдвинуто в невыгодную сторону, при условии непрерывного удаления по крайней мере одного продукта из сферы реакции (например, дегидрирование низших вторичных спиртов в жидкой фазе [667], синтез аммиака при низких давлениях в статической системе и т. п.). Разумеется, и здесь действие катализатора сводится лишь к ускорению достижения равновесия.

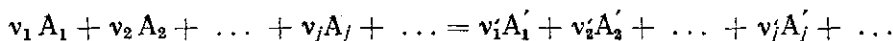
может быть представлена как разность двух выражений $\vec{f}(c_j, c_j)$ и $\overleftarrow{f}(c_j, c_j)$, где \vec{f} и \overleftarrow{f} — некоторые функции от концентраций компонентов реакции обладающие тем свойством, что при удалении от равновесия в сторону прямой реакции, имеет место неравенство $\vec{f}(c_j, c_j) \gg \overleftarrow{f}(c_j, c_j)$, а при удалении от равновесия в противоположном направлении — неравенство $\overleftarrow{f}(c_j, c_j) \gg \vec{f}(c_j, c_j)$. Таким образом, полагаем

$$\omega = \vec{f}(c_j, c_j) - \overleftarrow{f}(c_j, c_j), \quad (I.25)$$

причем выражения $\vec{f}(c_j, c_j)$ и $\overleftarrow{f}(c_j, c_j)$ можно считать характеризующими кинетические зависимости реакции в прямом и, соответственно, в обратном направлениях. Эти величины $\vec{f}(c_j, c_j)$ и $\overleftarrow{f}(c_j, c_j)$ обозначим через \vec{v} и \overleftarrow{v} ; в таком условии уравнение (I.25а) для сложной реакции будет аналогично уравнению (I.11), т. е. уравнение (I.11) при указанных предположениях можно распространить и на сложную реакцию. Введенные величины \vec{v} и \overleftarrow{v} обладают тем свойством, что при удалении от равновесия в ту или другую сторону выполняются неравенства $\vec{v} \gg \overleftarrow{v}$ или $\overleftarrow{v} \gg \vec{v}$. Тогда величины \vec{v} и \overleftarrow{v} можно считать характеризующими скорость реакции в прямом и обратном направлениях, а суммарное кинетическое уравнение (I.14) соответственно рассматривать состоящим из двух частей, характеризующих кинетические закономерности реакции в прямом и обратном направлениях. Указанные предположения получают обоснование в теории стационарных реакций [1145].

При достаточно большом удалении от равновесия можно считать, что $\omega \approx \vec{v}$ или $\omega \approx \overleftarrow{v}$.

Рассмотрим в общем виде реакцию (I.1):



Константа ее равновесия K выразится следующим образом:

$$K = \frac{[A'_1]_{eq}^{\nu'_1} [A'_2]_{eq}^{\nu'_2} \dots}{[A_1]_{eq}^{\nu_1} [A_2]_{eq}^{\nu_2} \dots}, \quad (I.26)$$

где $[A_1], [A_2], \dots, [A'_1], [A'_2]$ означают концентрации соответствующих компонентов реакции; индекс eq указывает, что эти концентрации равновесные.

Зададим величины \vec{v} и \overleftarrow{v} , характеризующие, как мы условились, скорости реакций в прямом и обратном направлениях, следующими кинетическими зависимостями, вытекающими из уравнения (I.14):

$$\vec{v} = \vec{k} \vec{f}([A_1], [A_2], \dots, [A'_1], [A'_2] \dots), \quad (I.27)$$

$$\overleftarrow{v} = \overleftarrow{k} \overleftarrow{f}([A_1], [A_2], \dots, [A'_1], [A'_2] \dots). \quad (I.28)$$

В дальнейшем для упрощения вместо выражений (I.27) и (I.28) будем писать $\vec{v} = \vec{k} \vec{f}$ и $\overleftarrow{v} = \overleftarrow{k} \overleftarrow{f}$.

Будем считать, что форма выражений (I.27) и (I.28) не изменяется приближением к равновесию (изменяются только концентрации компонентов реакции). Тогда из условия (I.25) следует, что

$$\frac{\vec{k}}{\overleftarrow{k}} = \frac{\vec{f}}{\overleftarrow{f}}. \quad (I.29)$$

Из уравнения Вант-Гоффа вытекает, что для одностадийной реакции

$$\frac{\vec{k}}{\overleftarrow{k}} = K, \quad (I.30)$$

следовательно,

$$\frac{\vec{f}}{\overleftarrow{f}} = K. \quad (I.31)$$

Это значит, что кинетические уравнения прямой и обратной реакций взаимосвязаны так, что при равновесии из условия (I.25) должно вытекать выражение для константы равновесия суммарного процесса.

Примером такого ограничения является необходимость соответствия уравнений, выражающих закон действующих масс (I.2) для скорости прямой и обратной реакций, уравнению, выражающему этот закон для равновесия:

$$K = \frac{\prod_j (c_j)_{eq}^{\nu_j}}{\prod_j (c_j)_{eq}^{\nu_j}}. \quad (I.32)$$

Если уравнение скорости прямой реакции с приближением к равновесию изменяется, то соответственно должно изменяться и уравнение скорости обратной реакции, чтобы их отношение удовлетворяло условию (I.31).

Условие (I.31) означает, что

$$\vec{f} = K\overleftarrow{f}, \quad (I.33)$$

т. е., что кинетическое уравнение обратной реакции может быть найдено из кинетического уравнения прямой реакции и выражения для константы равновесия.

Константа равновесия процесса связана с его тепловым эффектом соотношением, вытекающим из уравнения изохоры Вант-Гоффа:

$$K = K_0 e^{\frac{Q}{RT}}, \quad (I.34)$$

где Q — тепловой эффект реакции, K_0 — постоянная, в первом приближении не зависящая от температуры.

Из уравнений (I.30), (I.34) и (I.4) вытекает условие:

$$\vec{E} - \overleftarrow{E} = Q, \quad (I.35)$$

соответствующее уравнениям (I.17) и (I.17a), связывающее кинетические величины — энергию активации прямой и обратной реакций с термодинамической величиной — тепловым эффектом процесса, т. е. определенным образом ограничивающее кинетические закономерности.

Значения констант равновесия и тепловых эффектов, входящие в уравнения (I.33) и (I.34), зависят от выбора стехиометрических коэффициентов ν в общем уравнении реакции (I.1). Отсюда возникает вопрос: какие именно значения K и Q следует подставлять в рассматриваемые уравнения? Этот вопрос подробно обсуждается в VIII главе.

4. Стадийность каталитических процессов

Каталитические процессы обычно протекают через следующие последовательные стадии:

- 1) диффузия исходных веществ из объема системы к внешней поверхности твердого катализатора и в его порах,
- 2) адсорбция исходных веществ на поверхности катализатора,
- 3) акт реакции на поверхности катализатора,
- 4) десорбция продуктов реакции с поверхности катализатора,
- 5) диффузия продуктов реакции от поверхности катализатора через его поры и в объем системы.

Можно считать, что перечисленные стадии, кроме диффузионных, имеют химическую природу.

Стадии десорбции непрореагировавших исходных веществ, адсорбции продуктов реакции и их превращения в исходные вещества являются примерами обращения указанных выше химических стадий.

Механизм стадий, их скорость, а также зависимость от температуры и других параметров могут резко различаться, что может приводить к разным кинетическим закономерностям этих стадий. Возможно и совмещение некоторых стадий, а в других случаях, напротив, разделение их в свою очередь на несколько стадий. Так, например, стадия диссоциативной адсорбции может быть одновременно и поверхностным актом реакции: $C_2H_6(газ) = C_2H_4(адс) + H_2(газ)$, поверхностный акт реакции дегидрирования бутана в бутadiен складывается из стадий образования бутилена и его дегидрирования.

Акту адсорбции, как указывает С. З. Рогинский [29], могут предшествовать электронные процессы в твердом теле, подготавливающие эту стадию. Мы не будем их рассматривать отдельно, а будем считать входящими в стадию адсорбции.

В. А. Ройтер [30] указывает, что каталитические процессы могут протекать и в одну химическую стадию, если образование общего для реакции активированного комплекса более энергетически выгодно, чем образование активированных комплексов отдельных стадий. Он предупреждает против чрезмерного увлечения стадийными схемами, возражая Н. И. Кобозеву [31], полагающему, что катализ — способ расчленения сложного процесса на экзотермические или слабо эндотермические элементарные акты. Вопрос о разделении отдельных химических стадий каталитического процесса во времени рассматривается Б. П. Бруном [98], отмечающим случаи, когда это оказывается невозможным. Такая точка зрения об одностадийном протекании процесса в основном может быть справедлива в отношении поверхностного акта реакции. Здесь мы в дальнейшем будем придерживаться в общем случае представлений о стадийном протекании каталитических процессов, не исключая и возможности их одностадийности в частных случаях.

Для процессов, в которых исходные вещества находятся в разных фазах, указанная последовательность стадий может включать в себя также стадию растворения компонентов реакции из другой фазы в фазе, в которой находится катализатор. Так, например, реакции гидрогенизации в жидкой фазе, если водород реагирует в растворенном состоянии, должны протекать также через стадию растворения водорода в фазе, содержащей гидрируемый компонент.

Суммарная скорость каталитического процесса должна зависеть от скоростей его отдельных стадий и их соотношения. Рассматривая последовательные химические стадии каталитического процесса, можно считать, в соответствии с соотношением (I.11), что суммарная скорость каждой из них ω_s будет являться разностью скоростей ее в прямом и об-

ратном направлениях, т. е.

$$\omega_s = \vec{v}_s - \overleftarrow{v}_s. \quad (I.36)$$

При стационарном протекании процесса, хотя закономерности этих стадий могут быть различны, суммарные скорости каждой из них должны быть равны друг другу, т. е.

$$\vec{v}_I - \overleftarrow{v}_I = \vec{v}_{II} - \overleftarrow{v}_{II} = \dots = \vec{v}_s - \overleftarrow{v}_s \quad (I.37)$$

(индексы I, II, ..., s означают номер последовательной стадии), выражая скорость всего процесса. Соотношение величин \vec{v}_s и \overleftarrow{v}_s определяется степенью удаления от равновесия. При этом возможны два случая:

1. Все стадии, кроме одной, протекают настолько быстро, что в каждой из этих быстрых стадий практически достигается равновесие (по отношению к данной стадии). Это означает, что в каждой такой стадии

$$\vec{v}_s \approx \overleftarrow{v}_s \quad (I.38)$$

(или, другими словами, величины \vec{v}_s и \overleftarrow{v}_s велики по сравнению с разностью $\vec{v}_s - \overleftarrow{v}_s$). Одна из стадий L (суммарная скорость которой равна ω_L) оказывается далекой от равновесия. Поскольку

$$\omega_L = \omega_I = \omega_{II} = \dots = \omega_s, \quad (I.39)$$

так как

$$\omega_s \ll \vec{v}_s, \quad (I.40)$$

$$\vec{v}_L > \overleftarrow{v}_L, \quad (I.41)$$

и

$$\omega_L \approx \vec{v}_L \quad (I.42)$$

(величины \vec{v}_L и ω_L — одного порядка и сравнимы друг с другом), скорость этой стадии в прямом направлении \vec{v}_L будет значительно меньше скоростей других стадий в прямом направлении:

$$\vec{v}_L \ll \vec{v}_s. \quad (I.43)$$

При этом условии стационарности не нарушается, так как выполняется соотношение (I.39) и скорость стадии L практически выражает скорость всего процесса.

Стадию L называют лимитирующей. Закономерности этой стадии и должны определять наблюдаемые закономерности суммарного процесса. Действительно, так как принимается, что в остальных стадиях практически достигается равновесие, механизм установления такого равновесия несущественен. Следовательно, в данном случае скорость процесса определяется скоростью лимитирующей стадии (в прямом направлении); увеличение скоростей других стадий в прямом направлении будет сопровождаться таким же увеличением их скорости в обратном направлении (поскольку в них практически достигается равновесие), а потому не будет сказываться на скорости суммарного процесса*. Другими словами, в данном случае, скорость суммарного про-

* Диффузионные стадии можно считать практически равновесными, когда в них успевает происходить выравнивание концентраций в частях системы, между которыми имеет место диффузия (см. главу X).

песса практически есть скорость лимитирующей стадии. Изменение скоростей других стадий до тех пор, пока они остаются практически равновесными, не должно влиять на скорость процесса. Выражение (I.25a) тогда оказывается строго определенным, поскольку суммарная скорость процесса может быть представлена как разность скоростей лимитирующей стадии в прямом и обратном направлениях.

Этот случай вероятен, когда вся реакционная система в целом не очень удалена от равновесия.

Наличие лимитирующей стадии может означать, что характеризующая ее константа скорости k_L окажется меньше констант скоростей других стадий. Однако такое условие может и не быть справедливым во всех случаях, так как величины констант скоростей стадий могут различаться и вследствие того, что они имеют разную размерность.

Если выполняется условие

$$k_L \ll k_s, \quad (I.44)$$

т. е. константа скорости лимитирующей стадии значительно меньше констант скоростей других стадий, то в случае, когда различия предэкспоненциальных множителей k_0 не очень велики, это означает, что энергия активации лимитирующей стадии больше, чем энергия активации других стадий.

2. Реакция протекает так, что равновесие не достигается и в самых быстрых стадиях. Это означает, что соотношение (I.38) не выполняется ни в одной стадии и в процессе не может быть выделена лимитирующая стадия. Такой случай вероятен, когда вся реакционная система достаточно удалена от равновесия (для некоторых реакций, например для реакции изотопного обмена или пара-ортоконверсии водорода, он может реализоваться и недалеко от равновесия).

Возможен и промежуточный случай, когда, в сложном многостадийном процессе окажется несколько медленных неравновесных стадий, наряду с другими быстрыми равновесными стадиями.

Соотношение скоростей лимитирующей и других стадий может резко изменяться при изменении условий осуществления процесса. Для примера рассмотрим две стадии I и II, скорости которых в прямом направлении при температуре T различаются в 100 раз, т. е.

$$\left(\frac{v_I}{v_{II}} \right)_T = 100. \quad (I.45)$$

Если температурные коэффициенты скоростей этих стадий, определяемые уравнением (I.19), равны соответственно 2 и 1,1 (т. е. при повышении температуры на 10°C скорость I стадии возрастает в 2 раза, а скорость II стадии — на 10%), то при повышении температуры на 150° вместо соотношения (I.45) будет иметь место соотношение

$$\left(\frac{v_I}{v_{II}} \right)_{T+150} = \frac{1}{100} \cdot \frac{2^{15}}{1,1^{15}} = 80. \quad (I.46)$$

Как видно, если I стадия была лимитирующей при температуре T , то при таком изменении температуры возможно, что она станет быстрой, а II стадия — лимитирующей (если скорость ее в обратном направлении возрастет более медленно).

Аналогичным образом может влиять на соотношение скоростей стадий и изменение давления (в силу разной зависимости от него скоростей различных стадий) или изменение времени контакта τ (так как

изменение τ может значительно удалять всю систему от равновесия или приближать к нему).

Следовательно, изменение условий осуществления процесса может приводить к замене одной лимитирующей стадии другой или к протеканию реакции без того, чтобы какая-либо стадия была лимитирующей. Поэтому весьма существенно учитывать возможность изменения характера процесса даже при относительно небольшом изменении его параметров.

Если реакция протекает через ряд s последовательных стадий, то общее стандартное изменение свободной энергии ΔG^0 должно складываться из стандартных изменений свободной энергии ΔG_s^0 каждой стадии, т. е.

$$\Delta G^0 = \sum_s n_s \Delta G_s^0. \quad (1.47)$$

Множитель n_s показывает сколько раз должна повториться данная стадия при осуществлении одного элементарного акта реакции; этот множитель называется стехиометрическим числом стадии [32].

Соответственно, общее изменение энтальпии складывается из изменений энтальпии в каждой стадии

$$\Delta H = \sum_s n_s \Delta H_s. \quad (1.48)$$

Из уравнений (1.24) и (1.47) следует, что произведение констант равновесия стадий K_s должно быть равно константе равновесия K всего процесса в целом, т. е.

$$K = \prod_s K_s^{n_s}. \quad (1.49)$$

Полное изменение свободной энергии при реакции ΔG должно также складываться из полных изменений свободной энергии в каждой последовательной стадии:

$$\Delta G = \sum_s n_s \Delta G_s. \quad (1.50)$$

При наличии лимитирующей стадии это соотношение может быть записано следующим образом:

$$\Delta G = n_I \Delta G_I + n_{II} \Delta G_{II} + \dots + n_L \Delta G_L + \dots + n_s \Delta G_s, \quad (1.51)$$

где ΔG_L — изменение свободной энергии в лимитирующей стадии, n_L — число ее повторений при осуществлении одного элементарного акта реакции (стехиометрическое число лимитирующей стадии реакции [32]).

Принятие лимитирующей стадии означает предположение о настолько быстром протекании остальных стадий, что в каждой из них практически достигается (или почти достигается) равновесие; следовательно, полное изменение свободной энергии в них должно быть близко к нулю [32].

Поэтому можно считать, что все слагаемые в уравнении (1.51), кроме $n_L \Delta G_L$, практически обращаются в нуль. Отсюда

$$\Delta G \approx n_L \Delta G_L, \quad (1.52)$$

т. е. изменение свободной энергии реакции практически должно быть равно изменению свободной энергии в лимитирующей стадии.

Каждая из стадий каталитического процесса должна характеризоваться величиной энергии активации, значительно меньшей, чем энергия активации гомогенной реакции. В противном случае, если энергия активации хотя бы одной из химических стадий будет больше, чем для гомогенной реакции, протекание процесса каталитическим путем может

оказаться энергетически невыгодным (если большая величина энергии активации не будет компенсироваться большой величиной предэкспоненциального множителя константы скорости реакции).

Если процесс может осуществляться через одну или через другую стадии, идущие параллельно (а не последовательно), то преобладающим будет протекание реакции через более быструю стадию.

Конкретный характер стадийности и природа стадий обуславливаются в первую очередь тем или иным механизмом процесса. Выяснение механизма процесса, таким образом, означает:

- 1) детальное изучение сущности и природы отдельных стадий;
- 2) выяснение соотношения скоростей стадий и, в частности, выявление лимитирующей стадии, если она имеется в данных условиях;
- 3) выяснение характера образующихся промежуточных соединений и их изучение;
- 4) объяснение причин и характера влияния тех или иных компонентов реакции на ее скорость (например, причины торможения процесса продуктами реакции);
- 5) выяснение причин образования побочных продуктов и их влияния на закономерности протекания основного процесса.

Для первоначального суждения о механизме процесса не обязательно выяснение всех перечисленных факторов. Наиболее важным для гетерогенных каталитических реакций является вопрос о соотношении скоростей стадий, о наличии и природе лимитирующей стадии.

Преобладающее влияние природы и характера лимитирующей стадии на механизм всего процесса обусловлено тем, что, поскольку остальные стадии принимаются практически равновесными, механизм установления равновесия в них не имеет существенного значения для кинетики всего процесса и выяснения его механизма.

Возникает вопрос, достаточно ли изучения кинетики для выяснения механизма процесса? На это следует ответить отрицательно. Изучение только кинетики реакции не может привести к однозначному выяснению ее механизма, одни и те же кинетические закономерности могут быть обусловлены разными механизмами процесса. Выяснение механизма целесообразно при сочетании кинетических исследований с другими методами. Такими методами для гетерогенных каталитических реакций могут быть, например, изучение адсорбционного равновесия и кинетики адсорбции, изучение скорости изотопного обмена с компонентами реакции и сравнение со скоростью процесса, а также ряд других физических методов, дающих, в частности, возможность изучать характер и природу промежуточных соединений.

Однако изучение кинетики каталитической реакции позволяет сделать более или менее вероятные предположения о механизме процесса, которые могут быть подтверждены или отвергнуты применением других методов исследования. Поэтому при выяснении механизма каталитических процессов существенная роль принадлежит изучению их кинетики.

Иногда понятие кинетики реакций распространяют и на изучение механизма процессов. Так, например, химическую кинетику определяют как науку о скоростях реакций и их механизмах [17, 945], т. е. выяснение механизма реакции рассматривается не как цель изучения кинетики, а как ее предмет.


В настоящей монографии мы будем, однако, придерживаться данного выше определения, т. е. ограничим рассмотрение кинетики гетерогенных каталитических реакций закономерностями их скорости, обсуждая лишь в связи с этим, в виде примеров, механизмы отдельных процессов. Вопрос о промежуточных продуктах элементарных стадий каталитических реакций здесь поэтому специально рассматриваться не будет.

5. Ограничения кинетики и механизма реакций, вытекающие из принципа микроскопической обратимости

Наряду с законами классической термодинамики и их следствиями, применимыми к равновесным процессам, к химическим неравновесным процессам приложимы основные принципы термодинамики необратимых стационарных процессов [34—38] *.

Термодинамика необратимых процессов основана, в частности, на «соотношении взаимности» Л. Онзагера [34], вытекающем из принципа статистической механики, называемого принципом микроскопической обратимости [35—39]. Этот принцип формулируется Р. Толманом [39] следующим образом: если система в отсутствие внешнего воздействия на нее «приходит к состоянию равновесия, очевидно, что частота любого имеющего место молекулярного процесса должна быть равна частоте соответствующего обратного процесса...». Последнее означает «при равновесных условиях, что любой молекулярный процесс и обращение этого процесса будут иметь место в среднем с одинаковой частотой...», т. е. что скорости прямого и обратного ему процессов при равновесии всегда должны быть равны при любом возможном пути достижения этого равновесия. Отсюда следует, что равновесие в любой системе должно поддерживаться не за счет циклических процессов, а должно быть сбалансировано (уравновешено) на каждом участке.

Так, например, если в системе осуществляются процессы $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow A$, то при равновесии, с точки зрения классической термодинамики, было бы достаточно поддержание его за счет циклического процесса

 так, чтобы концентрации веществ А, В, С взаимно уравнивались. Однако с точки зрения принципа микроскопической обратимости этого оказывается недостаточно, и необходимо, чтобы уравнивались процессы $A \rightleftharpoons B$, $B \rightleftharpoons C$ и $C \rightleftharpoons A$, т. е. суммарный процесс должен быть изображен схемой:



где частоты переходов $A \rightarrow B$ и $B \rightarrow A$, $B \rightarrow C$ и $C \rightarrow B$, $C \rightarrow A$ и $A \rightarrow C$ соответственно одинаковы.

Поэтому принцип микроскопической обратимости в применении к химическим процессам означает принцип «детального баланса» (детального равновесия) [39], т. е. самоуравнивание каждого из химических процессов.

Следовательно, переход из одного состояния в другое должен при равновесии компенсироваться переходом из второго состояния в первое по тому же пути.

Существенным отличием детального равновесия, выражаемого схемой (I.53), от других возможных равновесий (например, циклических) является то, что прекращение любого из переходов в прямом и обратном направлениях (например, с помощью введения в систему отрицательного катализатора) не смещает равновесия в целом. Это означает, например, что прекращение переходов $A \rightleftharpoons B$ не должно изменить равновесные концентрации А, В и С [1197].

* Для первоначального ознакомления с кругом вопросов, охватываемых термодинамикой необратимых процессов, и ее основными положениями может быть рекомендован курс физической химии [1131].

Термодинамика необратимых процессов (в изложении ее Л. Онзагером [34]) выражает скорость любого потока v в виде общего линейного закона

$$v = \sum_k L_{jk} X_k, \quad (1.54)$$

где X_k — термодинамическая движущая сила (в частности, химическое средство, градиент концентраций и т. п.), L_{jk} — «кинетические коэффициенты»; индексы j и k указывают на характер потока. При $j = k$ поток зависит только от определяющих его движущих сил, например поток диффузии — от градиента концентраций. В общем случае уравнение (1.54) указывает, что скорость рассматриваемого потока в данной системе определяется всеми действующими в ней разными термодинамическими силами и зависит не только от непосредственно вызывающих его сил (например, порог диффузии зависит также от градиента температур).

Таким образом, этот закон учитывает наложение разных сил. «Кинетические коэффициенты» L_{jk} при $j \neq k$ показывают эффект взаимного наложения разных термодинамических движущих сил, а следовательно, разных потоков (например, изменение скорости процесса в результате изменения расстояния от равновесия и изменения градиента концентраций).

Согласно «соотношению взаимности» Онзагера, при соответствующем выборе потоков и сил

$$L_{jk} = L_{kj}, \quad (1.55)$$

т. е. «кинетические коэффициенты» взаимно налагающихся потоков должны быть симметричными и взаимнообратимыми. При этом выбор потоков v_k и сил X_k определяется условием:

$$\sum_k v_k X_k = S^* T, \quad (1.55a)$$

где S^* — скорость возрастания энтропии в единице объема системы, T — абсолютная температура, т. е. правая часть этого уравнения представляет собой скорость увеличения связанной энергии системы в единице объема.

Соотношение (1.55) в общем виде охватывает широкий круг неравновесных процессов [35—38], в частности кинетику химических реакций.

Ввиду того что соотношение (1.55) лежит в основе термодинамики необратимых процессов и вытекает из принципа микроскопической обратимости, применимость к химическим процессам положений термодинамики необратимых процессов фактически означает применимость принципа микроскопической обратимости.

Поскольку скорость (или частота) любого процесса в одном направлении (в отличие от скорости суммарного процесса) не должна зависеть от скорости обратного процесса, принцип микроскопической обратимости накладывает определенные ограничения и на неравновесные процессы, что и рассматривается термодинамикой необратимых процессов. В частности, такие ограничения возникают и для кинетики химических реакций.

Ниже рассматриваются ограничения закономерностей кинетики и механизма реакций, вытекающие из принципа микроскопической обратимости.

1. Если процесс протекает через некоторую последовательность стадий в прямом направлении, то обратный процесс в тех же условиях должен идти, как правило, через аналогичную последовательность обратных стадий.

Так, процессу $A \rightarrow B$, идущему через стадии



при равновесии должен соответствовать процесс $B \rightarrow A$, протекающий через стадии



Поскольку процессы $A \rightarrow B$ и $B \rightarrow A$ идут при равновесии каждый независимо от другого, это означает, что если бы один из них и не имел место, то другой должен был бы протекать таким же образом, т. е. через те же стадии (следовательно, вдали от равновесия). Однако следует все-таки учитывать, что для сложных процессов изменение концентраций, необходимое для обращения процесса, в принципе могло бы привести и к изменению последовательности стадий. При рассмотрении кинетических уравнений процессов с учетом влияния обратной реакции принимается вытекающее из принципа микроскопической обратимости условие аналогичной последовательности стадий в прямом и обратном направлениях.

2. Из предыдущего следует, что природа промежуточных соединений должна быть идентичной в прямой и обратной реакциях, идущих в тех же условиях (в указанном выше смысле).

Если бы промежуточные соединения могли быть различными в прямой и обратной реакциях, то это означало бы наличие некоторых дополнительных процессов их образования и уничтожения, не уравнивающихся в обратном направлении, в противоречии с принципом «детального баланса» (детального равновесия).

Так, если в реакции $C_2H_4 + H_2 = C_2H_6$ образуется полугидрированная форма — радикал C_2H_5 , то при рассмотрении влияния на нее обратной реакции $C_2H_6 = C_2H_4 + H_2$ в тех же условиях следует учитывать протекание обратной реакции через эту полугидрированную форму.

3. Если скорость прямой реакции определяется скоростью некоторой стадии, то в данных условиях обратная реакция должна характеризоваться той же лимитирующей стадией (в обратном направлении).

Действительно, при наличии лимитирующей стадии принимается, что в остальных стадиях практически достигается равновесие, поэтому скорость их в обратном направлении значительно превышает скорость лимитирующей стадии в обратном направлении (поскольку $\bar{v}_L < \bar{v}_L$). Следовательно, стадия, обратная лимитирующей, должна быть также лимитирующей при обращении процесса в тех же условиях.

Так, если скорость процесса в прямом направлении определяется скоростью превращения A в B , то в обратном направлении лимитирующей стадией должно быть превращение B в A ; если в прямом направлении скорость процесса определяется скоростью адсорбции вещества A , то в обратном направлении скорость должна определяться скоростью десорбции A и т. п.

4. В прямом и обратном направлениях в аналогичных условиях процессе локализуется на одних и тех же местах поверхности катализатора. Поэтому конфигурация активных мест поверхности для реакции в прямом направлении должна быть той же, что и для реакции в обратном направлении в тех же условиях*.

В частности, в случае промотированного катализатора, процесс не может протекать в прямом направлении на границе раздела с одним промотором, а обратно — на границе с другим промотором (если промоторы образуют отдельные фазы). Если предполагается, что в процессе имеет место переход компонентов реакции с одних мест поверхности катализатора на другие, то необходимо предположить, что в обратной реакции те же вещества должны переходить на поверхности в обратном направлении.

5. Адсорбция участвующих в реакции веществ, при протекании ее в прямом направлении, должна характеризоваться теми же закономерностями и величинами (теплотами адсорбции, адсорбционными коэффициентами; см. следующую главу), что и при обращении реакции в аналогичных условиях (в той же мере, в какой изменение концентраций не сказывается на этих закономерностях). Так, для реакции $C_2H_4 + H_2 = C_2H_6$, если исходный этилен адсорбируется сильно, а образующийся этан практически не адсорбируется, то при обращении реакции те же соотношения должны сохраняться. Последнее означает, например, что при соприкосновении этана с поверхностью катализатора в тех же условиях должна была бы сразу происходить диссоциация его с образованием промежуточной полугидрированной формы или этилена и водорода.

Игнорирование принципа микроскопической обратимости обычно приводит к ошибочным предположениям и неверной трактовке результатов.

Критерием возможности того или иного объяснения наблюдаемых кинетических закономерностей является согласие с требованиями термодинамики. Одного этого, разумеется, недостаточно, чтобы данное объяснение оказалось справедливым.

6. Метод переходного состояния в химической кинетике

Здесь мы кратко напомним основные предпосылки метода переходного состояния [7, 9, 26, 27, 118, 137, 648], с помощью которого дается современная трактовка смысла величин констант скорости.

Метод активированного комплекса, или переходного состояния, был развит Г. Эйрингом [27] и М. Поляни и М. Эвансом [26] первоначально для гомогенных реакций. Основы метода были заложены значительно раньше; например, К. Герцфельд [649], М. Поляни и Э. Вигнер [650], А. Марселен [651] рассматривали промежуточные образования или «критические комплексы» для моно- и бимолекулярных реакций.

Метод характеризуется следующими особенностями:

1. Рассматриваются элементарные акты реакции, для которых предполагается применимым закон действующих масс. Если речь идет о сложном многостадийном процессе, то в нем выделяются для рассмотрения отдельные элементарные стадии. Это означает, что скорость сложного процесса должна быть расчленена на скорости элементарных реакций.

* Этот вопрос специально обсуждался [41—45, 477] в связи с мультиплетной теорией катализа [46—48].

2. Рассматривается множество частиц, находящихся в разных состояниях, в равновесии, подчиняющемся закону Максвелла — Больцмана. Общая энергия системы складывается из потенциальной и кинетической энергий, соотношение между которыми может изменяться в результате протекания реакции. Состояние каждой частицы характеризуется определенными значениями ее координат $u_i(x_i, y_i, z_i)$ и импульсов $r_i(r_{x_i}, r_{y_i}, r_{z_i})$. Совокупность значений координат и импульсов всех частиц определяет состояние всей системы в фазовом пространстве.

Состоянию частиц, характеризующемуся координатами в пределах от x до $x + dx$, y и $y + dy$, z и $z + dz$, импульсов — в пределах r_x и $r_x + dr_x$ и так далее, т. е. находящихся в бесконечно-малом объеме фазового пространства $dx dy dz dr_x dr_y dr_z$, соответствует энергия в пределах ε_i и $\varepsilon_i + d\varepsilon$. Согласно закону Максвелла — Больцмана, характеризующему распределение частиц по их состояниям, вероятность нахождения их в данном состоянии

пропорциональна величине объема $dx dy dz dr_x dr_y dr_z$ и выражению $e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}$. Доля частиц dN , находящихся в указанном состоянии, определяется выражением:

$$dN = \frac{N e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} dx dy dz dr_x dr_y dr_z}{\int \dots \int e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} dx dy dz dr_x dr_y dr_z} \quad (1.58)$$

Как видно из уравнения (1.58), чем больше энергия ε_i , тем меньше вероятность такого состояния. Состояние с точно заданной энергией ε_i (а не в пределах от ε_i до $\varepsilon_i + d\varepsilon$) осуществиться не может, так как тогда объем фазового пространства равен нулю и вероятность состояния тоже равна нулю.

Если система находится в Максвелл-Больцмановском равновесии, то это значит, что вероятность осуществления разных состояний отвечает уравнению (1.58). Оно также показывает, что значительные отклонения от состояния со средней энергией будут мало вероятны.

Наличие Максвелл-Больцмановского равновесия означает, что при всяких изменениях в системе успевает установиться распределение состояний, отвечающее уравнению (1.58). В данном случае принимается, что в ходе рассматриваемого процесса Максвелл-Больцмановское равновесие существенно заметным образом не нарушается, т. е. при всяких изменениях оно успевает устанавливаться (это условие выполняется не во всех случаях).

3. В ходе реакции изменяется потенциальная энергия реагирующих частиц; изменения потенциальной энергии этих частиц можно рассматривать, как движение их в определенном направлении, характеризующемся разными состояниями. Такие изменения могут быть проиллюстрированы поверхностями потенциальной энергии, на которых, подобно топографическим картам, нанесены линии одинаковых энергий [7, 654] (рис. 2). Направление перехода реагирующих частиц из начального состояния в конечное, по тому из путей, вдоль которого энергия этих частиц изменяется наиболее выгодным образом, называют координатой реакции. Так как резкие изменения энергии невыгодны с точки зрения Максвелл-Больцмановского равновесия, движение системы по другой координате, значительно отличающейся от координаты реакции, мало вероятно.

4. Потенциальная энергия системы зависит от взаимных расстояний реагирующих частиц. Поэтому чтобы суммарная энергия, необходимая для реакции, была наименьшей, т. е. чтобы движение вдоль координаты

реакций было достаточно вероятно, необходимо, чтобы взаимные расстояния частиц были близки к некоторым определенным расстояниям, являющимся в этом смысле оптимальными. Чем больше минимальное значение энергии, необходимое для осуществления реакции, т. е., например, чем больше расстояния между частицами отличаются от оптимальных, тем труднее идет реакция.

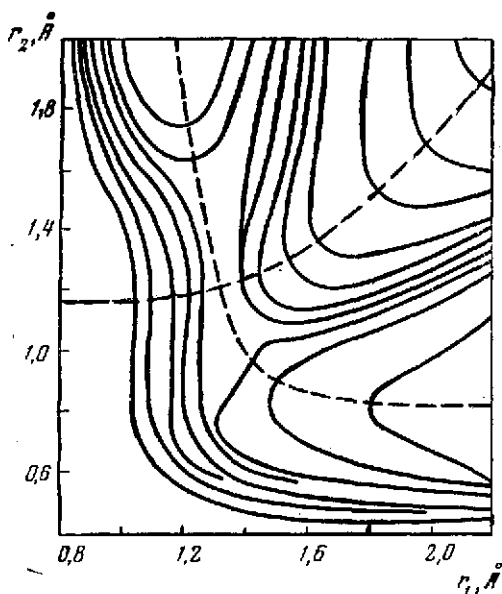


Рис. 2. Поверхность потенциальной энергии для взаимодействия трех атомов [7]

точной конфигурации реагирующих частиц с соответствующим промежуточным значением энергии. Реагирующие частицы, находящиеся в таком состоянии, и называют активированными комплексами (или переходным состоянием).

7. Для перехода реагирующих частиц из исходного состояния в конечное, т. е. для осуществления реакции, возможно бесчисленное множество путей, каждый из которых будет характеризоваться отвечающей ему высотой энергетического барьера. Однако одному из этих путей отвечает наименьшая из возможных высота энергетического барьера, требующая, следовательно, наименьших энергетических затрат. Данный путь является, естественно, наиболее выгодным путем, он и есть координата реакции, а точка, отвечающая вершине барьера, — активированный комплекс.

Таким образом, координата реакции — наиболее выгодный из всех возможных путей осуществления реакции, а активированный комплекс — состояние, которому соответствует максимум энергии относительно всех других энергетических состояний вдоль координаты реакции, по минимуму энергии по отношению к вершинам энергетических барьеров всех других возможных путей осуществления реакции. Поэтому активированный комплекс представляется точкой на седлообразной поверхности потенциальной энергии [7, 654], иллюстрирующей возможные пути протекания реакции. Сечение этой поверхности вдоль координаты реакции и дает потенциальную кривую, максимум которой характеризует состояние активированного комплекса (рис. 3).

8. Протекание реакции точно через состояние активированного комплекса не осуществимо, так как это состояние характеризуется точкой фазового пространства. Вероятность осуществления точно данного состояния с коор-

Для осуществления реакции необходимо преодоление некоторого энергетического барьера, высота которого зависит от конфигурации реагирующих частиц, величины энергии, требуемой для преодоления взаимного отталкивания частиц и некоторых других факторов. Без преодоления барьера реакция обычно произойти не может (если она не осуществится в некоторых определенных случаях с помощью туннельного эффекта [7]).

5. Каждому взаимному расстоянию между реагирующими частицами отвечает определенное значение их потенциальной энергии.

6. Область максимума потенциальной кривой также отвечает определенной промежу-

динатами $x_i, y_i, z_i, r_{x_i}, r_{y_i}, r_{z_i}$ всегда равна нулю, однако вероятность состояния с координатами между x_i и $x_i + dx, y_i$ и $y_i + dy, z_i$ и $z_i + dz, r_{x_i}$ и $r_{x_i} + dr_{x_i}, r_{y_i}$ и $r_{y_i} + dr_{y_i}, r_{z_i}$ и $r_{z_i} + dr_{z_i}$ может быть весьма велика в зависимости от объема $dx dy dz dr_x dr_y dr_z$. Поэтому реакция может осуществляться через состояние, как угодно близкое к состоянию активированного комплекса, т. е. через энергетический барьер, высота которого равна $\epsilon_t + d\epsilon$, где ϵ_t — энергия, отвечающая состоянию активированного комплекса, а величина $d\epsilon$ бесконечно мала. Реакция не может осуществляться через состояние с максимумом энергии, равным $\epsilon_t - d\epsilon$, как бы ни была мала величина $d\epsilon$, поскольку энергия ϵ_t — минимально необходимая.

Другие пути реакции с величинами энергии, значительно превышающими ϵ_t , не будут реализовываться, так как вероятность таких состояний, согласно закону Максвелла—Больцмана, будет мала. Следовательно, возможные отклонения от состояния активированного комплекса будут невелики. Поскольку состояния с величиной энергии, отвечающей точно значению ϵ_t , реализоваться не могут, в качестве активированных комплексов можно считать частицы, находящиеся в состояниях с энергией в пределах от ϵ_t до $\epsilon_t + d\epsilon$.

9. Активированные комплексы отличаются следующими особенностями.

1) Количество активированных комплексов в системе очень мало по сравнению с общим числом частиц. Поэтому возобновление их числа для пополнения убыли за счет реакции практически не сказывается на количестве исходных частиц.

2) Активированные комплексы — фактически те же частицы (или комплексы частиц), отличающиеся только конфигурацией, с соответствующим ей повышенным запасом энергии (по сравнению со средним). Они неустойчивы лишь в одном направлении — в направлении координаты реакции. Такая неустойчивость определяется формой потенциальной поверхности.

3) Поскольку принимается сохранение Максвелл-Больцмановского равновесия при всех состояниях исходных частиц, активированные комплексы также находятся в состоянии, отвечающем Максвелл-Больцмановскому равновесию их с этими исходными частицами. Никакое другое равновесие активированных комплексов с исходными частицами не предусматривается.

Очевидно, что Максвелл-Больцмановское равновесие может осуществляться в исходной системе независимо от наличия или отсутствия в ней каких-либо процессов, в то время как химическое равновесие имеет место только как следствие равенства скоростей реакции в прямом и обратном направлениях, т. е. непрерывного перераспределения (для Максвелл-Больцмановского равновесия такого перераспределения не требуется).

4) Движение системы вдоль координаты реакции после достижения состояния активированного комплекса возможно только в направлении

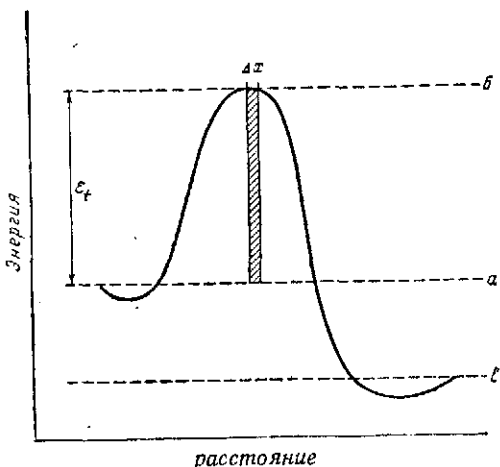


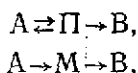
Рис. 3. Координата реакции

a — исходное состояние, b — активированное состояние, c — конечное состояние

образования продуктов реакции. Это значит, что активированный комплекс, раз он образовался, не может превращаться обратно в исходные вещества.

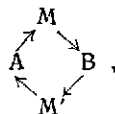
Это свойство коренным образом отличает активированные комплексы, описывающие элементарный акт реакции, от свойств промежуточных продуктов, описывающих путь химического превращения, или «критических комплексов» ранних теорий.

Если обозначить промежуточный продукт через Π , а активированный комплекс через M , то отличие между ними иллюстрируется схемами:



т. е. образовавшийся активированный комплекс не может не превратиться в продукт реакции. Это вытекает из того, что, как указывалось, вероятность осуществления состояния, отвечающего точно значению ϵ_f , равна нулю. Если максимальная энергия реагирующих частиц равна $E < \epsilon_f$, то энергетический барьер по координате реакции не будет достигнут и частицы возвратятся в исходное состояние. Если максимальная энергия $E > \epsilon_f$, то произойдет движение далее по координате реакции, частицы «скатятся» с барьера.

Однако для процесса в обратном направлении сохраняется та же координата реакции и при этом частицы должны пройти через то же состояние активированного комплекса с энергией ϵ . Поскольку прямая и обратная реакции должны осуществляться независимо, направлению $A \rightarrow M \rightarrow B$ отвечает обратное направление $B \rightarrow M' \rightarrow A$, причем $M = M'$. При этом существенно, что M образуется только из A , а M' — только из B , т. е. эту схему можно представить следующим образом:



но не схемой $A \rightleftharpoons M \rightleftharpoons B$. Комплексы M и M' отличаются друг от друга только противоположными направлениями их превращений.

Таким образом, уже самого факта образования активированного комплекса достаточно для осуществления реакции. Активированный комплекс описывает элементарный акт реакции, т. е. конфигурацию частиц, необходимую для осуществления реакции, и путь изменений энергии, отвечающих этим состояниям; промежуточный продукт указывает лишь на «химический путь» протекания реакции.

10. Координата реакции — наиболее выгодный путь протекания реакции, требующий наименьших энергетических затрат.

Движение активированного комплекса вдоль координаты реакции характеризует одну из его степеней свободы.

Нормальная молекула, состоящая из n атомов, обладает, как известно, $3n$ степенями свободы, из которых три степени свободы определяют поступательное движение, три степени свободы — вращательное (у линейных молекул — две степени свободы) и $3n - 6$ колебательных степеней свободы ($3n - 5$ колебательных степеней свободы у линейных молекул). Если движение молекулы характеризовать нормальными координатами, показывающими отклонения от ее равновесной конфигурации, то три координаты центра тяжести определяют ее поступательное движение, три (или две) — вращательное движение в трех (или двух) направлениях и $3n - 6$ (или $3n - 5$) координат, соответствующих нормальным колебаниям (т. е. колебаниям, при которых отдельные составляющие молекул двигаются в одной фазе). Эти координаты опре-

деляют характер зависимости движения молекул от их положения и соответствующий запас энергии.

Активированный комплекс также характеризуется тремя поступательными и тремя вращательными степенями свободы и еще одной особой степенью свободы — движением вдоль координаты реакции. Поэтому на нормальные колебания активированного комплекса приходится $3n - 7$ координат. Координата реакции может в разных случаях, в зависимости от конфигурации молекул, заменять ту или иную координату нормального колебания молекул. Так, например, для реакции $X - X + Y = X + X - Y$ координата реакции возникает взамен нормального валентного антисимметричного колебания $\leftarrow X - X \rightarrow \leftarrow Y$. При этом, если запас энергии достаточно велик, связь $X - X$ разорвется с образованием связи $X - Y$, т. е. произойдет реакция.

Таким образом, наличие у активированного комплекса дополнительной степени свободы — координаты реакции — уменьшает на единицу другие координаты, число которых не может превышать $3n$. Наличие поступательных, вращательных и колебательных координат не означает, что активированный комплекс обязательно должен использовать все эти степени свободы для своего движения. Кратковременность существования активированного комплекса не позволяет реализовать такие возможности; наличие данных степеней свободы у активированного комплекса лишь указывает на аналогию зависимости характера и законов его движения закономерностям движения обычных молекул.

11. В связи с тем, что для протекания реакции необходимо осуществление конфигурации активированного комплекса, каждому элементарному акту реакции отвечает образование одного активированного комплекса и каждому образованию одного активированного комплекса отвечает осуществление одного элементарного акта реакции. Следовательно, число образующихся активированных комплексов в единицу времени должно выражать скорость реакции. Поэтому для вычисления скорости реакции достаточно подсчитать число конфигуративных точек, изображающих движение реагирующих частиц, проходящих над энергетическим барьером вдоль координаты реакции в единицу времени.

12. Число активированных комплексов, образующихся в единицу времени, подсчитывается методами статистической механики. Применение статистической механики здесь возможно потому, что предполагается достаточно большое число частиц и наличие статистического равновесия Максвелла—Больцмана.

Поскольку вероятность нахождения системы в данной точке фазового пространства равна нулю, необходимо вычислить концентрацию активированных комплексов C_t (т. е. соответствующих им в данный момент времени конфигуративных точек) на единицу длины координаты реакции, находящихся в интервале Δx между воображаемыми параллельными плоскостями, проведенными перпендикулярно к плоскости координаты реакции так, чтобы внутри этого интервала оказалась вершина энергетического барьера (см. рис. 3).

Скорость реакции, очевидно, зависит от концентрации активированных комплексов C_t в интервале Δx , которая в свою очередь должна зависеть от концентрации исходных частиц. Однако этих величин недостаточно для вычисления скорости реакции. Последняя должна также зависеть от скорости движения \bar{v}_t частиц над энергетическим барьером вдоль координаты реакции, т. е. от продолжительности жизни активированных комплексов τ . Чем меньше τ или чем больше \bar{v}_t , тем больше скорость реакции.

13. При подсчете числа активированных комплексов принимается, что все частицы, попавшие в интервал Δx , и есть активированные

комплексы. Интервал Δx или dx , как указывалось выше, образуется сечением потенциальной поверхности двумя параллельными плоскостями, перпендикулярными к плоскости координаты реакции.

Если количество активированных комплексов в этом интервале равно $C_t \Delta x$, то средняя продолжительность их жизни:

$$\tau = \frac{\Delta x}{v_t}, \quad (1.59)$$

а скорость реакции v :

$$v = \frac{C_t \Delta x}{\tau} = C_t \bar{v}_t, \quad (1.60)$$

т. е. скорость реакции может быть выражена концентрацией активированных комплексов (на единицу длины вдоль пути реакции), умноженной на среднюю скорость их движения вдоль координаты реакции. Как видно, ширина интервала Δx значения не имеет, так как в уравнении (1.60) она сокращается.

Для перехода от уравнения (1.60) к выражению скорости реакции вводится величина c^* , характеризующая концентрацию воображаемых частиц с эффективной массой m^* , аналогичных по своим свойствам активированным комплексам, находящихся в равновесии с исходными частицами, но характеризующихся вместо координаты реакции колебательной степенью свободы с бесконечно-большой частотой (т. е. с полностью замороженным соответствующим колебанием) [7, 18]. Концентрацию c^* относят к единице длины поступательного движения таких частиц над энергетическим барьером; эта длина дается выражением $\frac{(2\pi m^* kT)^{1/2}}{h}$, где kT — произведение константы Больцмана на абсолютную температуру, h — постоянная Планка. Тогда

$$c^* = \frac{2C_t h}{(2\pi m^* kT)^{1/2}} \quad (1.60a)$$

(рассматривается удвоенное количество частиц, в соответствии с тем, что активированные комплексы, образующиеся при пересечении вершины барьера в прямом и обратном направлениях, т. е. за счет прямой и обратной реакций, идентичны). Средняя скорость движения частиц над барьером \bar{v}_t выражается с помощью статистической механики соотношением:

$$\bar{v}_t = \left(\frac{2kT}{\pi m^*} \right)^{1/2}. \quad (1.60b)$$

Из уравнений (1.60), (1.60a) и (1.60b) следует:

$$v = \frac{kT}{h} c^*. \quad (1.61)$$

Учитывая, что рассматриваемые частицы предполагаются в равновесии с исходными, из уравнения (1.61) и выражения закона действующих масс имеем:

$$v = k' c_1 c_2 \dots = \frac{kT}{h} c^*, \quad (1.62)$$

где k' — константа скорости, c_1, c_2, \dots — концентрации исходных веществ.

Возможность применения закона действующих масс здесь очевидна, так как, по условию, рассматриваются элементарные стадии реакции.

Из уравнения (I.62) следует:

$$k' = \frac{kT}{h} \frac{c^{\ddagger}}{c_1 c_2 \dots} \quad (\text{I.63})$$

Отношение $\frac{c^{\ddagger}}{c_1 c_2}$ может рассматриваться как константа равновесия образования активированных частиц K^{\ddagger} , т. е.

$$K^{\ddagger} = \frac{c^{\ddagger}}{c_1 c_2 \dots} \quad (\text{I.64})$$

Статистическая механика дает следующее выражение для константы равновесия:

$$K = \frac{\prod F_{\text{прод}}^{v_i}}{\prod F_{\text{исх}}^{v_i}} e^{-\frac{\Delta U_0}{kT}}, \quad (\text{I.65})$$

где $\prod F_{\text{прод}}^{v_i}$ и $\prod F_{\text{исх}}^{v_i}$ — произведения статистических сумм состояний (отнесенных к единице объема) в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, для продуктов реакции и исходных веществ, ΔU_0 — изменение нулевой энергии.

В данном случае мы имеем из уравнений (I.64) и (I.65):

$$K^{\ddagger} = \frac{F^{\ddagger}}{F_1 F_2 \dots} e^{-\frac{\Delta U_0^{\ddagger}}{kT}}, \quad (\text{I.66})$$

где F_1, F_2 — статистические суммы состояний исходных веществ (на единицу объема), F^{\ddagger} — статистическая сумма состояний тех воображаемых частиц с замороженным колебанием вместо координаты реакции, которые рассматривались вместо активированных комплексов при выводе выражения для скорости реакции. Поскольку все остальные свойства таких частиц предполагались аналогичным свойствам активированных комплексов, величина F^{\ddagger} может быть выражена через статистическую сумму для активированных комплексов F_i^{\ddagger} по всем состояниям, за исключением координаты реакции (замененной при выводе замороженным колебанием, для которого сумма состояний характеризуется множителем, равным единице), т. е.

$F^{\ddagger} = \frac{F_i^{\ddagger} (2\pi m^* kT)^{1/2}}{h}$. Входящая в уравнение (I.66) величина ΔU_0^{\ddagger} представляет собой теплоту образования активированного комплекса при $T=0$, причем

$$\Delta U_0^{\ddagger} = (\epsilon_t - \epsilon_1)_0, \quad (\text{I.67})$$

где $(\epsilon_t - \epsilon_1)_0 = E_0$ — разность энергии активированного комплекса и исходных молекул при абсолютном нуле, т. е. высота барьера. Отсюда имеем:

$$k' = \frac{kT}{h} \frac{F_i^{\ddagger}}{F_1 F_2 \dots} e^{-\frac{(\epsilon_t - \epsilon_1)_0}{kT}} \quad (\text{I.67a})$$

(множитель $\frac{(2\pi m^* kT)^{1/2}}{h}$ в окончательном выражении выпадает).

14. Всем предыдущим изложением предусматривалось, что при всяких изменениях вдоль пути реакции конфигурация электронных облаков соответствует конфигурации ядер атомов. Это означает, что при любых изменениях координат атомов успевает происходить соответствующая

перестройка легких электронных оболочек (растяжение, деформация и т. п.). Общий запас потенциальной энергии частиц складывается из энергетических уровней ядер и электронов, поэтому система будет характеризоваться энергией, отвечающей их местоположению в фазовом пространстве, только в том случае, если расположение электронных оболочек соответствует конфигурации ядер. В противном случае, поскольку потенциальная энергия электронов зависит от конфигурации электронных облаков, вклад ее в общую энергию частиц при движении вдоль координаты реакции будет меньшим, чем требуемый для достижения состояния активированного комплекса. Поэтому реагирующие частицы не смогут пройти энергетический барьер и «скатятся» обратно. Такая возможность учитывается введением в уравнения (1.60), (1.62) и (1.63) трансмиссионного коэффициента κ , который представляет собой вероятность возможности прохождения частиц через наивыгоднейшее состояние.

Процессы, в которых удается осуществляться перестройка электронных облаков и принятие ими конфигураций, соответствующих конфигурациям ядер, называют адиабатическими (термин совпадает с термином, применяемым в термодинамике только по названию, но не по смыслу). Для адиабатических процессов трансмиссионный коэффициент близок к единице. Если перестройка электронных облаков не удается осуществляться, то эти процессы называют неадиабатическими, для них $\kappa < 1$, причем возможны значения $10^{-5} - 10^{-8}$. Неадиабатические переходы возможны главным образом при изменении ориентации спинов электронов, если последнее необходимо для осуществления процесса. Теория неадиабатических процессов развита Л. Д. Ландау [440]. Расчеты показывают, что в большинстве случаев интересующие нас процессы являются адиабатическими. А. Сольбаккен [652] предполагает, что неадиабатическое протекание гетерогенных реакций может быть более распространено, чем это обычно считают.

15. Учитывая возможность неадиабатического протекания реакций, из уравнений (1.63) — (1.65) имеем:

$$k' = \frac{\kappa kT}{h} \frac{F'_t}{F} e^{-\frac{(e_t - e_0)}{kT}} \quad (1.68)$$

В уравнении (1.68) символ F (без индексов) обозначает соответствующее произведение статистических сумм исходных веществ. Статистические суммы F_1, F_2 относятся ко всем степеням свободы (поступательным, вращательным, колебательным). Расчет их может быть произведен по формулам статистической механики.

Так, для двухатомной молекулы и линейной многоатомной молекулы (например, CO_2):

$$F = \frac{(2\pi m kT)^{3/2}}{h^3} \frac{8\pi^2 I kT}{\sigma h^2} \left(1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}\right)^{-1} F_{эл}, \quad (1.69)$$

где m — масса молекулы, h — постоянная Планка, σ — число симметрии, $F_{эл}$ — статистическая сумма состояний электронов, I — момент инерции.

Для нелинейных многоатомных молекул (без внутреннего вращения)

$$F = \frac{(2\pi m kT)^{3/2}}{h^3} \frac{8\pi^2 (8\pi^3 I_A I_B I_C)^{3/2}}{\sigma h^3} (kT)^{3/2} \prod_i \left(1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}\right)^{-1} F_{эл}. \quad (1.70)$$

Здесь I_A, I_B, I_C — главные моменты инерции вращения жесткой линейной молекулы. Статистическая сумма активированного комплекса F'_t

в уравнении (I.68) относится также ко всем степеням свободы, кроме координаты реакции.

В уравнении (I.68) разность $(\varepsilon_t - \varepsilon_1)_0$ выражает высоту энергетического барьера при $T = 0$ и потому не равна точно значению энергии активации E , определенной на опыте из уравнения Аррениуса. Для перехода к значениям E уравнение (I.68) преобразуется следующим образом [137]:

$$k' = \frac{\kappa kT}{h} \frac{F_t' e^{1+T \frac{d \ln F_t'}{dT}}}{F_e e^{T \frac{d \ln F}{dT}}} e^{-\frac{E}{kT}}, \quad (I.71)$$

т. е. предэкспоненциальному множителю уравнения Аррениуса отвечает выражение:

$$k_0 = \frac{\kappa kT F_t'}{hF} e^{1+T \frac{d \ln F_t'}{dT}} \frac{1}{e^{\frac{T d \ln F}{dT}}}. \quad (I.72)$$

Из уравнений (I.24), (I.64), (I.66) и (I.68), учитывая изменения свободной энергии Гиббса с изменением энтальпии ΔH и энтропии ΔS ,

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S, \quad (I.73)$$

имеем:

$$k' = \frac{\kappa kT}{h} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}}. \quad (I.74)$$

Уравнения (I.71) — (I.74) вскрывают смысл величины константы скорости реакции. Предэкспоненциальный множитель ее представляет собой выражение, определяемое энтропией образования активированного комплекса (энтропией активации) ΔS^\ddagger (отнесенной к определенному стандартному состоянию), температуры и степенью адиабатичности реакции. Общее выражение константы скорости определяется статистическими суммами состояний (отнесенными к единице объема) активированного комплекса и исходных молекул и теплотой образования активированного комплекса.

Энергия активации представляет собой с рассматриваемой точки зрения теплоту образования активированных комплексов ΔH^\ddagger .

Из уравнений (I.3) и (I.74) следует, что определяемое из температурной зависимости k' опытное значение энергии активации $E_{\text{набл.}}$ связано с ΔH^\ddagger следующим образом:

$$E_{\text{набл.}} = \Delta H^\ddagger + RT \quad (I.75)$$

(при выражении k' через единицы давления) и

$$E_{\text{набл.}} = \Delta H^\ddagger + RT - P \Delta V^\ddagger \quad (I.76)$$

(при выражении k' через единицы концентрации), где P — давление, ΔV^\ddagger — изменение объема при образовании активированного комплекса.

Таким образом, рассматриваемые представления вскрывают физическую сущность константы скорости элементарной стадии реакции.

Расчет предэкспоненциального множителя константы скорости может быть произведен с помощью выражений статистической механики для сумм состояний [см. уравнения (I.69) и (I.70)], при выборе определенной модели активированного комплекса и справочных величин — для масс молекул, моментов инерции и частот колебаний исходных веществ.

Величины $(\epsilon_i - \epsilon_1)_0$ могут быть в принципе, хотя и весьма приближенно, для простейших случаев вычислены с помощью квантовой механики из потенциальных поверхностей, в предположении об определенном соотношении между кулоновским и обменным взаимодействиями [7, 655, 656].

Поскольку предполагается применимость закона действующих масс, расчет величин k' по формуле (I.71) есть фактически вычисление абсолютной скорости элементарной реакции.

В силу указанных обстоятельств, представляения, ведущие к расчетам скорости реакции, называют также теорией абсолютных скоростей реакций.

При использовании опытных значений энергии активации, для расчетов скорости реакции, т. е. вычисления предэкспоненциального множителя служит уравнение (I.72).

Более общий вывод уравнения скорости элементарной реакции (с использованием метода канонического ансамбля Гиббса), в частном случае совпадающего с уравнениями метода переходного состояния, был дан в работе Дз. Гориути [653]. Там же отмечены ограничения метода, связанные с предполагаемой динамической независимостью системы (т. е. отсутствие сил связи между частями системы), что строго справедливо для разбавленных газов.

Метод активированного комплекса был применен также к различным процессам, протекающим во времени, — диффузионным, электродным, адсорбционным, каталитическим, к реакциям в растворах, к сложным превращениям протеинов. Применение его к гетерогенным процессам (катализу и адсорбции) рассмотрено в главе VII.

Глава II

ОБЩИЕ ОСОБЕННОСТИ АДСОРБЦИОННЫХ СТАДИЙ В КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ

Процессы адсорбции и десорбции — необходимые стадии гетерогенных каталитических реакций. Закономерности кинетики гетерогенного каталитического процесса (если скорость его не лимитируется скоростью диффузионных стадий), существенным образом определяются характером и закономерностями адсорбции компонентов реакции. Поэтому для трактовки кинетических закономерностей в гетерогенных каталитических реакциях необходимо детальное выяснение природы и характера адсорбционных стадий.

Ниже кратко рассмотрены некоторые особенности адсорбционных стадий, существенные для интерпретации кинетических закономерностей реакций и понимания их механизма. Адсорбционные явления подробно описаны в ряде монографий и обзоров ([49—58]; см. также [1132, 1133]).

1. Основные особенности химической и физической адсорбции

Соприкосновение твердого катализатора с реагирующими веществами может приводить к их адсорбции, а также к частичному проникновению в приповерхностный слой, или в кристаллическую решетку.

Адсорбционная способность твердого тела должна зависеть от избыточной свободной энергии его поверхности. Поверхность твердого тела может характеризоваться определенными уровнями энергии электронных состояний (поверхностными уровнями [58, 64, 182, 188, 277]), отличными от уровней их в кристаллической решетке. Эти поверхностные уровни должны быть одной из причин избыточной свободной энергии поверхности твердого тела.

Избыточная поверхностная энергия — один из факторов «пересыщения катализаторов», рассматриваемого С. З. Рогинским [59]. Наличие избыточной поверхностной энергии проявляется в возможном различии термодинамических характеристик поверхности твердого тела и его кристаллической решетки. Так, например, еще в работе Дж. Олмквиста и С. Блэка [1198] было показано, что величина свободной энергии окислов, образующихся на поверхности железного катализатора может значительно отличаться от аналогичной величины для кристаллической решетки. Вопрос об избыточной свободной энергии поверхности рассматривается в обзорах [1199, 1200], природа поверхностей твердых тел — в обзоре [57].

Адсорбция в ходе каталитического процесса может быть химической и физической. Хотя оба вида адсорбции иногда бывает трудно разграничить, их особенности и различия можно свести к следующему.

Природа адсорбционной связи. При химической адсорбции образующиеся связи по природе и прочности близки к химическим связям. Они могут быть ковалентными, ионными, координационными. Характер химической адсорбции определяется взаимными переходами электронов между адсорбирующимся веществом и адсорбентом, т.е. электронным взаимодействием адсорбирующихся молекул и твердого тела.

При физической адсорбции природа связи обусловлена в основном ван-дер-ваальсовыми (дисперсионными) или другими физическими взаимодействиями, обычно близкими по величине к энергии конденсации насыщенного пара.

Взаимодействие адсорбирующихся молекул с электронами твердого тела при физической адсорбции оказывается слабым, с сохранением «индивидуальности» адсорбированных частиц [56]. При этом действие твердого тела на адсорбируемые молекулы рассматривается как слабое возмущение, адсорбент и адсорбированные молекулы трактуются как независимые системы [63]. При химической адсорбции твердое тело и адсорбированное вещество должны образовывать единую квантово-механическую систему [63, 65]. Отсюда можно ожидать изменения электропроводности твердого тела в результате химической, но не физической адсорбции. Это показано экспериментально [66].

Длина связи. В случае химической адсорбции длину связи можно считать меньшей, чем при физической адсорбции. Длина связи при химической адсорбции близка к соответствующей длине связи в обычных химических соединениях. При физической адсорбции ее энергия быстро убывает с расстоянием r , изменяясь пропорционально r^{-n} , где $n \approx 6-12$ в зависимости от характера сил [52, 67].

Количество адсорбированного вещества. Пределом химической адсорбции обычно является покрытие поверхности мономолекулярным слоем (при поглощении больших количеств образуются трехмерные структуры или сорбирующееся вещество растворяется в твердом теле). При физической адсорбции возможно образование полимолекулярных слоев; пределом ее является конденсация насыщенного пара адсорбируемого вещества.

Избирательность адсорбции. Химическая адсорбция характеризуется избирательностью; она зависит от определенного средства поверхности твердого тела и соприкасающегося с ним вещества. В случае поверхности сложной химической природы (например, промотированный катализатор) возможна адсорбция разных веществ на различных ее участках [68].

Природа твердого тела и свойства адсорбирующегося вещества также могут быть существенны и для закономерностей физической адсорбции [67, 69].

Зависимость от кристаллической структуры. Химическая адсорбция может зависеть от кристаллической структуры твердого тела. Межатомные расстояния и рельеф поверхности должны обеспечивать наложение адсорбирующихся молекул без существенных деформаций (принцип структурного соответствия мультиплетной теории катализа А. А. Баландина [46—48]) и резких искажений валентных углов [70, 72]. Нерегулярный характер структуры поверхности твердого тела [72] и наличие разных межатомных расстояний на поверхности могут облегчать химическую адсорбцию и в тех случаях, когда основные параметры кристаллической решетки сильно отличаются от геометрических размеров адсорбируемых молекул.

Физическая адсорбция в меньшей степени зависит от кристаллической структуры твердого тела, но зависит от его пористости.

Степень ориентации. При химической адсорбции, особенно в случае сложных молекул, обычно возникает их определенная ориента-

ция к поверхности. Это происходит вследствие химического сродства атомов адсорбента и соответствующих групп атомов в адсорбирующихся молекулах.

Ориентация при физической адсорбции выражена в меньшей степени; она обусловлена в основном электростатическим притяжением или отталкиванием полярных групп.

Многообразие форм адсорбции. Химическая адсорбция одного и того же вещества может осуществляться в различных формах, зависящих от характера связи, диссоциации, образования разных промежуточных соединений и т. д. (см. дальше).

Физическая адсорбция не приводит, как правило, к многообразию форм адсорбированных частиц.

Теплота адсорбции. Тепловые эффекты химической адсорбции могут быть велики и близки к тепловым эффектам химических реакций. Вследствие этого образующаяся адсорбционная связь оказывается весьма прочной и удаление адсорбированных веществ с поверхности часто возможно лишь при очень высоких температурах.

Теплота адсорбции q зависит от межатомных расстояний на поверхности адсорбента и в адсорбирующихся молекулах. При их благоприятном соотношении величина q максимальна. Это, например, показано расчетами для адсорбции этилена и ацетилена на никеле [71, 73].

Тепловые эффекты физической адсорбции обычно невелики: в большинстве случаев они не превышают нескольких ккал/моль, хотя могут достигать и больших величин [56, 69].

Энергия активации адсорбции. Химическая адсорбция (в ее некоторых формах) может протекать медленно со значительной энергией активации («активированная адсорбция» [74]), близкой к

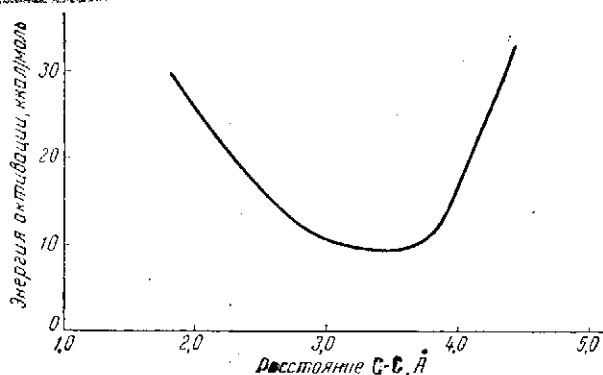


Рис. 4. Изменения энергии активации адсорбции H_2 на угле при разных расстояниях C—C на поверхности угля (по расчетам [75])

величинам энергии активации химических реакций. Энергия активации адсорбции (E_a) зависит от межатомных расстояний в адсорбирующихся молекулах и на поверхности; при их благоприятном соотношении E_a не может быть минимальна. Последнее было показано расчетами на примерах адсорбции водорода на угле [75] и на никеле [71, 73, 76].

На рис. 4 показано изменение величины E_a для адсорбции водорода при разных расстояниях C—C на поверхности угля по данным квантово-механического расчета [75] (взято из [2]).

Физическая адсорбция протекает быстро; энергия активации ее близка к нулю.

Интервал адсорбции. Химическая адсорбция происходит при низких и высоких температурах, при малых и больших давлениях, при

чем в разных условиях или одновременно могут осуществляться различные формы адсорбции одного и того же вещества. Так, например, химическая адсорбция водорода на металлах наблюдается при -196°C и при высоких температурах, причем в разных формах [77—81].

Физическая адсорбция заметна, как правило, при невысоких температурах (обычно — немногим выше комнатных) и давлениях, не очень малых по сравнению с давлением насыщенного пара данного вещества. Границы между химической и физической адсорбцией не всегда оказываются достаточно четкими [69], и их различия часто могут быть условными.

Отмеченные особенности обоих видов адсорбции определяют их роль в каталитических процессах. В некоторых случаях для осуществления каталитической реакции достаточно физической адсорбции. Так, например, реакция орто-пара-конверсии водорода при низких температурах может протекать по магнитному механизму [82], благодаря воздействию неоднородного магнитного поля поверхности катализатора на физически адсорбирующийся водород.

В ряде случаев физическая адсорбция в катализе может играть лишь второстепенную роль, если, например, для реакции необходима диссоциация исходных молекул на поверхности катализатора, т. е. процесс должен протекать через стадию химической адсорбции.

Э. Ридизл и Д. Эли [86, 87] предполагают, что в некоторых реакциях (изотопный обмен, гидрирование и т. п.) могут одновременно участвовать одни вещества химически адсорбированные и другие — физически адсорбированные. Однако, если такой механизм и возможен при низких температурах, он, по-видимому, мало вероятен при высоких температурах [88—90].

Хотя в каталитических реакциях могут проявляться оба вида адсорбции, можно считать, что основное значение для гетерогенного катализа имеет химическая адсорбция. Это определяется указанными особенностями химической адсорбции — прочностью адсорбционной связи, возможностью протекания данного вида адсорбции при высоких температурах, ориентацией адсорбированных частиц, образованием реакционно-способных поверхностных радикалов и т. п.

Химическая адсорбция иногда может оказывать и отравляющее действие, приводя к блокированию поверхности [83—85], благодаря образованию слишком прочной связи.

В некоторых работах (например [83, 91, 92]) предполагается существенная роль физической адсорбции — в тех случаях, когда химическая адсорбция приводит к отравлению катализатора. В настоящее время, по-видимому, можно считать, что в таких случаях скорее имеют место разные формы химической адсорбции, одни из них приводят к блокированию поверхности, а другие формы способствуют протеканию реакции.

Таким образом, рассматривая адсорбционные стадии каталитических реакций, идущих при не очень низких температурах, можно в основном трактовать закономерности этих стадий как закономерности химической адсорбции.

2. Поверхностные соединения в катализе

Различные вещества — молекулы, атомы, радикалы, ионы, химически адсорбированные на поверхности катализатора в ходе реакции, можно рассматривать как некоторые промежуточные поверхностные соединения, в которых катализатор участвует своими поверхностными атомами*.

* Такие промежуточные поверхностные соединения не следует в общем случае смешивать с обычными поверхностными соединениями, которые могут образовываться

Пользуясь этим термином, мы условно, там, где в этом нет необходимости, не будем делать различий между случаем, когда катализатор химически взаимодействует с адсорбированными веществами, давая промежуточные соединения типа поверхностных окислов, нитридов, гидридов и т. д. (с соответствующим изменением потенциальной энергии системы), и мыслимым случаем, когда катализатор участвует лишь в образовании активированного комплекса данной реакции без явно выраженного промежуточного химического взаимодействия. В первом случае процесс может протекать через несколько стадий образования и разложения таких поверхностных соединений, второму случаю (в общем менее вероятному) отвечает одна стадия промежуточного образования и разложения активированного комплекса («деформационный катализ» [60—62]).

Скорость и направление каталитического процесса должны определяться природой и прочностью этих промежуточных поверхностных соединений, а также их концентрацией на поверхности катализатора.

Концентрации таких поверхностных соединений могут быть различными, поэтому поверхностный слой следует рассматривать как фазу переменного состава, по аналогии с твердым раствором, или как поверхностный раствор. Концентрация поверхностного раствора определяет его термодинамические свойства, аналогично тому, как это имеет место в объемном растворе, в отличие от фаз постоянного состава [94].

При полном покрытии поверхности концентрация тех или других поверхностных соединений может быть различной. Это обусловлено тем, что в зависимости от структуры адсорбирующихся молекул и поверхности катализатора поверхностное соединение может занимать разное количество мест. Так, на никелевых пленках водород и азот занимают вдвое больше мест, чем окись углерода [99], а этилен — в четверо больше [99, 100].

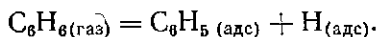
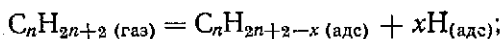
Многообразие возможных форм химической адсорбции обуславливает различную природу поверхностных соединений. Образование поверхностных соединений может происходить следующим путем.

Без разрыва исходных связей — вследствие изменения характера электронных орбит и возникновения координационных, ионных связей. Например, при адсорбции водорода на металлах — в форме молекул H_2 , ионов H_2^+ и H_2^- [81], при адсорбции CO и CO_2 на окислах — с образованием поверхностных карбонатов (CO_3^- , $(CO_3)^{2-}$ и (CO_2)) [50, 1203] и т. п. Так, в работе [101] предполагается образование плоских поверхностных соединений с возникновением π -связи с поверхностью (аналогично ферроценовым соединениям) и sp^2 -гибридизации.

С диссоциацией на атомы, с возникновением ковалентной или ионной связи; например, при адсорбции водорода на никеле с образованием адсорбированных атомов H или ионов H^+ , H^- [80] и т. д.

С диссоциацией на радикалы, с возникновением ковалентной связи; например, при адсорбции этана на никеле могут образоваться радикалы $CH_3(адс)$ [102].

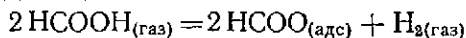
С диссоциацией на атомы и радикалы, например при адсорбции углеводородов на металлах [103, 105—113, 1204—1206]:



в некаталитических реакциях с участием твердой фазы; они также не являются теми нестабильными веществами обычной химической природы, которые предполагаются теорией промежуточных соединений в катализе (см., например, [93]).

С диссоциацией на адсорбированные атомы и молекулы, выделяющиеся в газовую фазу; например $\text{H}_2\text{O}_{(\text{газ})} = \text{O}_{(\text{адс})} + \text{H}_{2(\text{газ})}$ [95—97].

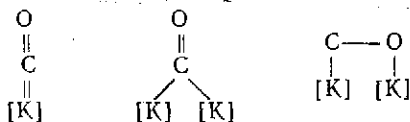
С диссоциацией на адсорбированные радикалы и молекулы, выделяющиеся в газовую фазу; например [1154, 1201]:



С разрывом π -связей; например, образование адсорбированных бирадикалов при адсорбции этилена, ацетилен, бензола.

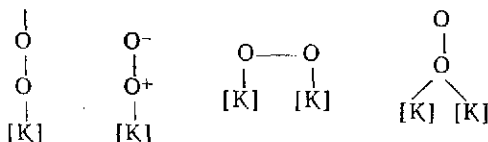
С возникновением ионных радикалов [114—117]: адсорбированные частицы, имеющие характер радикалов, могут быть заряженными, образуя ионную связь с поверхностью, например $\text{НСOO}_{(\text{адс})}^-$ [102].

С возникновением одноцентровых или многоцентровых связей. Например, при адсорбции окиси углерода на металлах образуется [118—121] линейная или «мостичная» структура:

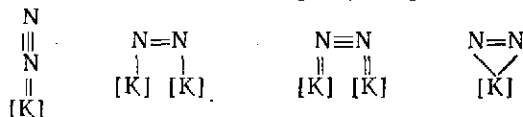


([K] — места поверхности твердого тела), причем различие в теплотах адсорбции разных форм может быть более, чем в два раза [119], приводя к разной прочности адсорбционных связей [1183]:

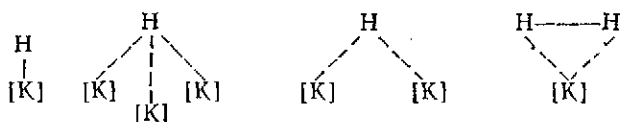
При адсорбции кислорода на металлах [122]:



При адсорбции азота на металлах [123, 124]:



При адсорбции водорода на никеле и других металлах [79, 125]:



С различной ориентацией. Образующиеся поверхностные соединения могут характеризоваться ориентацией только некоторых атомов или групп атомов, например: R или расположением всей



молекулы на поверхности: R—O—H. При адсорбции циклических углеводородов рассматриваются реберная или плоскостная ориентация [46—48, 73, 126—128]. Соотношение разных форм ориентации может изменяться с температурой [129, 130].

При адсорбции смесей нескольких веществ могут образовываться сложные поверхностные комплексы [131].

Характер структуры, формы и ориентации поверхностных соединений и зависящая от этого их прочность в значительной мере определяют скорость и направление каталитического процесса.

3. Термодинамика адсорбции

Адсорбция является самопроизвольным процессом, поэтому она сопровождается убылью свободной энергии системы. В результате локализации адсорбирующегося вещества на поверхности число его степеней свободы уменьшается, а следовательно, уменьшается энтропия системы. Из соотношений (I.73) или соотношения

$$\Delta A = \Delta U - T\Delta S \quad (II.1)$$

(A — свободная энергия Гельмгольца, U — внутренняя энергия), следует, что величины U (для процессов, идущих при постоянном объеме) и H (для процессов, идущих при постоянном давлении) в данном случае также уменьшаются, т. е. тепловой эффект адсорбции q , выраженный как

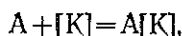
$$q = -\Delta U \quad (II.2)$$

или

$$q = -\Delta H, \quad (II.3)$$

должен быть положителен, адсорбция — экзотермический процесс.

Если образование поверхностного соединения представить схемой



где $[K]$ — места поверхности твердого тела, A — реагирующее вещество, то по аналогии с законом действующих масс для равновесия, константа равновесия этого процесса a выразится следующим образом:

$$a = \frac{(A[K])}{(A)([K])}. \quad (II.4)$$

При этом концентрации поверхностного соединения ($A[K]$) и свободных мест поверхности ($[K]$) могут быть выражены в произвольных, но одних и тех же единицах, а (A), если исходное адсорбирующееся вещество находится в газовой фазе, — через соответствующее равновесное парциальное давление p . Тогда

$$a = \frac{(A[K])}{([K])p}. \quad (II.5)$$

При $(A[K]) = ([K])$ концентрация поверхностного соединения равна концентрации свободных мест поверхности. Другими словами, когда поверхность покрыта наполовину, из уравнения (II.5) вытекает:

$$a = \frac{1}{p_{1/2}} \quad (II.6)$$

$p_{1/2}$ — давление, отвечающее половине заполнению поверхности).

Следовательно, константа равновесия образования поверхностного соединения (т. е. константа адсорбционного равновесия) равна обратной величине равновесного давления исходного адсорбированного вещества, при котором поверхность покрыта им наполовину.

Величину a называют адсорбционным коэффициентом. Являясь константой адсорбционного равновесия, она связана со стандартным изменением свободной энергии адсорбции соотношением, аналогичным соотношению (I.24):

$$\Delta G^0 = RT \ln a. \quad (II.7)$$

Из уравнений (II.1), (I.73) или (II.7) имеем:

$$a = e^{\frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta U^0}{RT}} \quad (II.8)$$

или

$$a = e^{\frac{\Delta S^0}{R}} e^{-\frac{\Delta H^0}{RT}}, \quad (\text{II.8a})$$

откуда с учетом равенств (II.2) и (II.3)

$$a = A_0 e^{\frac{q}{RT}}, \quad (\text{II.9})$$

где

$$A_0 = e^{\frac{\Delta S_0}{R}}. \quad (\text{II.10})$$

Как видно, константа адсорбционного равновесия уменьшается с ростом температуры: чем выше температура, тем меньше адсорбция. На связь величины адсорбционного коэффициента с термодинамическими функциями указал А. А. Баландин [132].

Величина, обратная адсорбционному коэффициенту — «упругость десорбции» [133], или «десорбционный коэффициент» [54]:

$$b = \frac{1}{a}, \quad (\text{II.11})$$

выражает равновесное давление, при котором поверхность покрыта наполовину. Она также экспоненциально связана с температурой:

$$b = B_0 e^{-\frac{q}{RT}}, \quad (\text{II.12})$$

где

$$B_0 = e^{-\frac{\Delta S_0}{R}}. \quad (\text{II.13})$$

Чем больше адсорбция при данных условиях, тем меньше давление, требуемое для половинного покрытия поверхности. Поэтому с увеличением адсорбционной способности твердого тела величина a возрастает, а b — уменьшается.

Количеству адсорбированного вещества Γ на поверхности при данной температуре отвечает определенное его равновесное давление p в газовой фазе или определенная равновесная концентрация в жидкой фазе (если рассматривается адсорбция из раствора). Зависимость между Γ и p при постоянной температуре или, что то же самое, между степенью покрытия поверхности θ и p , дается изотермой адсорбции.

Таким образом, каждому равновесному давлению p при данной температуре отвечает определенное количество Γ адсорбированного вещества или определенная степень покрытия поверхности θ ($0 \leq \theta \leq 1$).

Величина p при данном θ зависит от адсорбционной способности твердого тела: чем больше адсорбционная способность, тем больше θ при меньшем p . Если поверхность не адсорбирует данное вещество, то, очевидно, $b = \infty$. Тогда для любого θ также $p = \infty$. Так как величины p могут быть очень велики, то в общем случае следует рассматривать не равновесное давление, а летучесть адсорбированного слоя.

Величина p не равна наблюдаемому парциальному давлению P адсорбирующегося вещества. Это — термодинамическая величина, характеризующая определенную степень покрытия поверхности при данной температуре. Только тогда, когда в системе устанавливается адсорбционное равновесие, $p = P$. Во всех случаях каждой величине θ отвечает некоторое значение p , определяемое равновесием (II.5), независимо от величины наблюдаемого давления P .

Если в системе идут разные процессы с изменением давления, но скорость установления адсорбционного равновесия больше, чем скорости всех других процессов, то тогда каждое мгновенное значение P , изменяющееся со временем, будет одновременно равновесным давлением p , и каждому P будет отвечать определенная θ .

Из сравнения адсорбционного равновесия с равновесием твердого тела или жидкости с паром видно следующее [134]: испарение и конденсация насыщенного пара происходят по всей поверхности жидкости или твердого тела, при адсорбционном равновесии адсорбция происходит только на свободной части поверхности, а десорбция — лишь с занятой части поверхности; при $\theta = 1/2$ обе части поверхности равны и оба вида равновесия сходны. Этим сходством оправдано именование величины b как упругости десорбции, по аналогии с упругостью насыщенного пара. Поэтому для адсорбционного равновесия, аналогично закону Клаузиуса—Клапейрона

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\lambda}{RT^2} \quad (\text{II.14})$$

(λ — теплота испарения) имеет место зависимость:

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{q}{RT^2} \quad (\text{II.15})$$

или

$$\frac{d \ln b}{dT} = \frac{q}{RT^2}, \quad (\text{II.16})$$

интегральной форме которой отвечает уравнение (II.12).

Величины теплот адсорбции, рассматриваемые в адсорбционных процессах, играющие существенную роль в кинетических закономерностях, могут быть по своему характеру различны. Величину теплоты адсорбции q_θ , определяемую при постоянном покрытии поверхности из температурной зависимости равновесного давления, т. е.

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T} \right)_\theta = \frac{q_\theta}{RT^2}, \quad (\text{II.17})$$

называют изостерной теплотой адсорбции. Она практически совпадает с дифференциальной теплотой адсорбции, определенной калориметрически, отличающейся от q_θ на RT (работу, совершенную при расширении идеального газа). Дифференциальная теплота адсорбции — бесконечно малое приращение тепла при изменении степени покрытия поверхности на бесконечно малую величину. Так как численные значения RT часто находятся в пределах ошибок измерений теплот адсорбции (или настолько малы по сравнению с величинами q , что несущественны для их оценки), мы не будем в дальнейшем делать различий между изостерными и дифференциальными теплотами адсорбции.

Интегральной теплотой адсорбции $q_{\text{инт}}$ называют общее количество тепла, выделившееся в адсорбционном процессе, т. е.

$$q_{\text{инт}} = \int_0^\theta q_\theta d\theta. \quad (\text{II.18})$$

Рассмотрим теперь величины A_0 и B_0 в уравнениях (II.9) и (II.12). Они могут быть оценены с помощью методов статистической механики или вычислены приближенным путем.

М. И. Темкин [134] показал применимость теплового закона Нернста к адсорбционному равновесию и на основе приближенной формулы Нернста оценил величину B_0 :

$$\lg B_0 \approx 1,75 \lg T + i, \quad (\text{II.19})$$

где i — условная химическая постоянная, значения которой для разных газов были вычислены В. Нернстом [135]. Для простоты рекомендуется принять $i=3$ при адсорбции газа в виде молекул и $i=1,5$ при адсорбции в виде атомов.

По оценке С. З. Рогинского [54], на основе кинетической теории газов,

$$B_0 \approx 4 \cdot 10^5 \sqrt{MT} \quad (\text{II.20})$$

(M — молекулярный вес). Г.-М. Шваб [136] дал приближенную оценку величины A_0 , предположив, что

$$A_0 = \frac{V_m}{RT} \quad (\text{II.21})$$

(V_m — молекулярный объем адсорбирующегося вещества в жидком состоянии), или

$$A_0 = \frac{V_m}{\nu V_{\text{адс}} (2\pi MRT)^{1/2}}, \quad (\text{II.21a})$$

где ν — частота колебаний адсорбированного вещества перпендикулярно к поверхности, $V_{\text{адс}}$ — объем адсорбированного вещества на единице поверхности.

На основе этих соотношений Г.-М. Шваб оценил значение $A_0 \approx 10^{-4} \text{ атм}^{-1}$. М. И. Темкин [118, 137] вывел на основе статистической механики соотношение:

$$a = \frac{F_a}{FkT} e^{-\frac{q^0}{kT}}, \quad (\text{II.22})$$

где F и F_a — статистические суммы состояний для адсорбирующегося вещества, соответственно в газообразной и адсорбированной формах, (величина F отнесена к единице объема), k — константа Больцмана, q^0 — теплота адсорбции (рассчитанная на одну молекулу) при абсолютном нуле. Значения F могут быть рассчитаны с помощью табличных данных о частотах колебаний ν и моментах инерции I молекул [см. уравнения (I.69) и (I.70)].

Для перехода к выражению, учитывающему теплоту адсорбции при температуре T , уравнение (II.22) преобразуется [137], после чего получается следующее выражение для A_0 :

$$A_0 = \frac{F_a e^{T \frac{d \ln F_a}{dT}}}{F e^{1 + T \frac{d \ln F}{dT}} kT} \quad (\text{II.23})$$

При адсорбции могут исчезать поступательные (если адсорбированные молекулы локализованы) и вращательные степени свободы, которые заменяются на шесть нормальных колебаний адсорбированной молекулы (нормальными колебаниями считают основные колебания молекул, при которых составляющие их ядра колеблются с одинаковой частотой в одной фазе). Если в адсорбированном состоянии сохра-

няются только колебательные степени свободы, то при невысоких температурах для простых молекул можно принять

$$F_a \approx 1. \quad (\text{II.24})$$

В случае, когда адсорбция сопровождается диссоциацией молекул, вместо уравнения (II.23) должна быть справедлива зависимость [118]:

$$A_0 = \frac{F_a^2 e^{2T \frac{d \ln F_a}{dT}}}{F e^{1+T \frac{d \ln F}{dT}} kT}. \quad (\text{II.25})$$

Методом, аналогичным [118], может быть получено приближенное статистическое выражение величины A_0 для более сложного случая адсорбции, сопровождающейся диссоциацией на несколько разных частей:

$$M_{(\text{газ})} = n_1 A_{(\text{адс})} + n_2 B_{(\text{адс})} + n_3 C_{(\text{адс})},$$

имеющее вид:

$$A_0 = \frac{F_{(A)}^{n_1} F_{(B)}^{n_2} F_{(C)}^{n_3}}{\gamma F k T e^{1+T \frac{d \ln F}{dT}}} e^{T \frac{d}{dT} \{ \ln (F_{(A)}^{n_1} F_{(B)}^{n_2} F_{(C)}^{n_3}) \}}, \quad (\text{II.26})$$

где

$$\gamma = \frac{n_1^{n_1} n_2^{n_2} n_3^{n_3}}{(n_1 + n_2 + n_3)^{n_1 + n_2 + n_3}};$$

$F_{(A)}$, $F_{(B)}$ и $F_{(C)}$ — соответственно статистические суммы состояний адсорбированных частиц А, В и С.

Таким путем, с помощью соотношения (II.25) и условия (II.24), М. И. Темкин и автор [138] рассчитали для адсорбции азота на железе $A_0 \approx 10^{-11} \text{ атм}^{-1}$, в согласии с опытом.

А. А. Баландин [139] дал следующее выражение величины F_a для многоатомных молекул в адсорбированном состоянии:

$$F_a = \prod_3 \left(\frac{2\pi kT I^{1/2}_{(\text{адс})}}{h} \frac{1}{\rho} \right) \prod_3 \left(\frac{2\pi kT m}{h} \frac{1}{\delta} \right) F_{i(\text{адс})}, \quad (\text{II.27})$$

вращательные колебания остальные нормальные колебания внутренние колебания

где ρ — коэффициент упругости при закручивании молекулы на поверхности, δ — коэффициент упругости при деформационных нормальных колебаниях.

О. Янтш [1169], рассматривая электронный обмен при адсорбции, получил выражение для адсорбционного коэффициента, близкое к указанным выше:

$$a = \frac{\sigma' \alpha_0 h}{n_m (2\pi m kT)^{1/2} \alpha' \alpha'' kT} e^{\frac{\Delta G}{kT}}, \quad (\text{II.28})$$

где σ' — коэффициент конденсации, α_0 — трансмиссионный коэффициент процесса перехода физической адсорбции в химическую при $\theta=0$, α' — трансмиссионный коэффициент процесса перехода химической адсорбции в физическую, α'' — трансмиссионный коэффициент процесса физической адсорбции, n_m — количество адсорбированных молекул при $\theta=1$, ΔG — изменение свободной энергии Гиббса в процессе химической адсорбции.

Значения адсорбционных коэффициентов для разных моделей адсорбции (т. е. при потере тех или иных степеней свободы), вытекающие из статистического смысла величин a , приведены в монографии С. З. Рогинского [54]. При этом показано, что величины a в зависимо-

сти от количества сохраняемых степеней свободы могут изменяться более чем в 10 000 раз.

Оценка величин A_0 и B_0 с помощью статистической механики является приближенной, поскольку в большинстве случаев неизвестны точно значения частот колебаний и моменты инерции адсорбированных частиц. Величины A_0 и B_0 могут быть определены экспериментально из адсорбционных, а в некоторых случаях из кинетических данных. Так как эти величины связаны с изменением энтропии при адсорбции [см. уравнения (II.10) и (II.13)], рассмотрим подробнее вопрос об энтропии адсорбированного слоя, который детально обсуждается в работах [96, 97, 134, 140—145].

Химический потенциал адсорбирующегося вещества в газовой фазе μ_g связан с его равновесным давлением над адсорбированным слоем соотношением:

$$\mu_g = \mu_g^0 + RT \ln p, \quad (\text{II.29})$$

где μ_g^0 — стандартное значение μ_g при $p = 1$.

Каждой величине p отвечает определенное значение μ_g . При высоких давлениях соотношение (II.29) должно быть заменено соотношением:

$$\mu_g = \mu_g^0 + RT \ln P^*, \quad (\text{II.30})$$

где P^* — летучесть адсорбированного слоя. При равновесии:

$$\mu_a = \mu_g, \quad (\text{II.30a})$$

где μ_a — химический потенциал адсорбированного слоя. Энтропия адсорбированного слоя S_a связана с химическим потенциалом соотношением

$$S_a = - \left(\frac{\partial \mu_a}{\partial T} \right)_\theta, \quad (\text{II.31})$$

Поэтому, как видно из уравнений (II.29), (II.30a) и (II.31),

$$S_a = S_a^0 - R \ln p, \quad (\text{II.32})$$

где S_a^0 — стандартное значение S_a , не зависящее от θ (но зависящее от выбора стандартного состояния), т. е.

$$S_a = S_a^0 + f(\theta), \quad (\text{II.33})$$

где $f(\theta)$ — некоторая функция степени покрытия поверхности, определяющая характер изотермы адсорбции.

Если при образовании поверхностного соединения сохраняются лишь колебательные степени свободы, то стандартную энтропию адсорбированного слоя можно приближенно считать равной аналогичной величине соответствующего объемного соединения твердого тела (например, величину S_a^0 для поверхностного окисла равной величине S^0 для объемного окисла). Такое предположение возможно на основе приложимости теплового закона Нернста к адсорбционному равновесию [97, 134]; другими словами, поверхностное и объемное соединения могут рассматриваться подобно разным аллотропическим модификациям твердого тела. Изменение энтропии адсорбированного слоя определится слагаемым $f(\theta)$, называемым конфигурационным членом энтропии, зависящим от способов расположения адсорбированных частиц на поверхности [134]. Конфигурационный член энтропии не входит в величину a , определяя вид изотермы адсорбции (так как A_0

не содержит члены, зависящие от θ). Если выбранное стандартное состояние отвечает $\theta=1/2$, конфигурационный член обычно равен нулю.

Если при адсорбции сохраняются поступательные степени свободы движения вдоль поверхности или вращательные степени свободы, величина стандартной энтропии S_a не может быть отождествлена с энтропией соответствующего объемного соединения.

Согласно Ч. Кембаллу [140], энтропия поступательного движения идеального двухмерного газа S^t выражается следующим образом:

$$S^t = RT \ln MTs + 65,8, \quad (\text{II.34})$$

где M — молекулярный вес, s — площадь поверхности, приходящаяся на одну молекулу. Энтропия вращательного движения S^r адсорбированного слоя выражается уравнением [144]:

$$S^r = R \ln \frac{8\pi^2 kT (I_A^{a'} I_B^{b'} \dots I_G^{g'})^{1/n}}{\sigma h^2} + \frac{Rn}{2}, \quad (\text{II.35})$$

где I_A, I_B, \dots, I_G — моменты инерции многоатомной молекулы, могущей вращаться всего n независимыми способами, причем $n = a' + b' + \dots + g'$, σ — число симметрии.

Таким образом, значения энтропии адсорбированного слоя могут быть вычислены и сопоставлены с теоретически ожидаемыми величинами. Так, Ф. Свит и Э. Ридиэл [146] вычисляли энтропию адсорбированного слоя по своим данным для адсорбции водорода на никеле, пользуясь уравнением

$$S_a = S_g - \frac{R}{\theta} \int_0^\theta \ln p d\theta - \frac{q_{\text{инт}}}{T}, \quad (\text{II.36})$$

в котором значение интеграла находили графически. Полученное выражение S для θ , близких к насыщению, как считают авторы, указывало на подвижность адсорбированного слоя. В области θ до 0,4 значение S соответствовало величине ее для неподвижного слоя. Отсюда было сделано предположение о «сжимаемости» адсорбированного слоя при больших θ . Э. Ридиэл и Б. Трепвел [528] аналогичным расчетом показали, что водород на вольфраме образует подвижный адсорбированный слой.

Таким образом, сравнение численных значений S из опытных данных с ожидаемыми величинами ее, вычисляемыми на основе определенных предположений о характере адсорбированного слоя, может указать на степень подвижности адсорбированных частиц. Однако следует учитывать приближенность таких расчетов, поскольку значения соответствующих параметров адсорбированного слоя в большинстве случаев точно неизвестны.

4. Подвижность адсорбированного слоя

Как указывалось в предыдущем параграфе, адсорбированная частица может быть фиксирована все время на одном и том же месте поверхности или же может обладать некоторой, более или менее ограниченной подвижностью вдоль поверхности.

Степень подвижности зависит от характера и величины адсорбции, прочности связи, структуры и рельефа поверхности и адсорбированных частиц.

Если рассматривать адсорбированные частицы и занятую ими поверхность как промежуточные поверхностные соединения, то в случае поверхностной подвижности состав таких поверхностных соединений фактически изменяется благодаря замене одних атомов катализатора другими. При равноценности разных мест поверхности такие замены, очевидно, не должны влиять на прочность поверхностных соединений. Однако если для реакции необходимо взаимодействие нескольких частиц, расположенных рядом на поверхности, то миграция может облегчать превращения поверхностных соединений.

Для осуществления поверхностной диффузии может требоваться определенная энергия активации $E_{\text{дифф}}$. Значение ее зависит от природы поверхностного соединения и других факторов. В некоторых случаях она мала, в других — весьма велика, составляя, например, 36—60 ккал/моль для СО на W [148]. Верхним пределом этой величины является энергия десорбции.

Отношение величин энергии активации миграции и десорбции, по данным [149], составляет в разных случаях от 0,1 до 0,8.

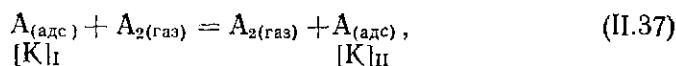
Для водорода на никеле $E_{\text{дифф}} = 7$ ккал/моль [150], для кислорода на вольфраме 22—25 ккал/моль [149] (по измерениям в эмиссионном микроскопе).

По данным Ф. Свита и Э. Ридизла [146], энергия активации миграции водорода на никеле, вычисленная из адсорбционных данных, уменьшается с ростом покрытия поверхности от 2,5 ккал/моль при $\theta = 0,4$ до 0,34 ккал/моль при $\theta = 0,8$. В данном случае следовало ожидать обратных изменений величин $E_{\text{дифф}}$, поэтому авторы и высказывают предположение о «сжимаемости» адсорбированного слоя.

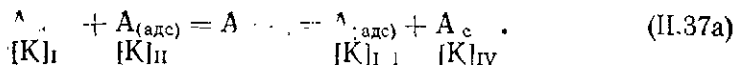
Очевидно, что наличие или отсутствие поверхностной подвижности, особенно в случае сложных поверхностных соединений, может сказываться на их концентрации при полном покрытии поверхности. При наличии поверхностной подвижности можно ожидать, что молекулы, занимающие на поверхности более одного места, раздвинутся так, чтобы смогли адсорбироваться последующие порции. Это приводит к практически полному покрытию поверхности при насыщении; тогда свободные места на ней будут отсутствовать.

Если же адсорбированный слой неподвижен, то пространство между первоначально адсорбированными частицами может оказаться недостаточным для дополнительной адсорбции последующих порций, а потом, поверхность уже достигнет насыщения, когда некоторая ее часть, примерно до 30%, будет еще оставаться свободной. В случае, когда адсорбция происходит с диссоциацией молекул, при десорбции будут в первую очередь удаляться адсорбированные атомы, находящиеся по соседству друг с другом, и тогда на поверхности могут оставаться разрозненные атомы. Такие «ложные» равновесия при адсорбции, как отмечено в работе [118], могут восприниматься как наличие двух родов активных мест поверхности катализатора, сильно и слабо адсорбирующих данное вещество [2].

При неподвижности адсорбированного слоя в случае адсорбции, сопровождающейся диссоциацией молекул, перенос атомов с одного места на другое может происходить через газовую фазу благодаря равновесиям:



([K]_I, [K]_{II} и т. д. — разные места поверхности катализатора), а также



Этот перенос может восприниматься как поверхностная миграция. Установление равновесия типа (II.37) будет приводить и к ускорению десорбции.

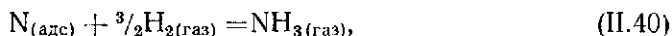
Аналогичный эффект может возникнуть, когда в газовой фазе находится и другое вещество, если в этом случае быстро устанавливается равновесие:



Так, например, реакция гомомолекулярного изотопного обмена азота



на железе ускоряется в присутствии водорода в газовой фазе [151]. Такое ускорение, по-видимому, обусловлено быстрым установлением равновесия



благодаря чему атомы азота переносятся с одного места на другое.

Равновесия типа (II.38), устанавливающиеся в результате реакции между одними веществами, адсорбированными на поверхности катализатора, и другими веществами, находящимися в газовой фазе, называемые адсорбционно-химическими [153], играют, как будет показано дальше, существенную роль при протекании каталитических реакций.

Таким образом, суммарный эффект, воспринимаемый как поверхностная диффузия адсорбированных частиц, может на самом деле быть обусловлен переносом их благодаря равновесию с газовой фазой. Вследствие высоких значений энергии активации поверхностной диффузии и прочности адсорбционной связи при химической адсорбции, поверхностная подвижность при этом, как правило, менее вероятна, чем при физической адсорбции. Вероятность поверхностной подвижности увеличивается с повышением температуры. Возможны и эпизодические переходы частиц с одного места поверхности на другое; если вероятность такого поступательного движения адсорбированных частиц будет значительно меньше вероятности колебательного и вращательного движений, то, несмотря на наличие этих переходов, они могут практически не сказываться на величинах статистических сумм и энтропии адсорбции.

Подвижность адсорбированных частиц может характеризоваться средним временем τ' их пребывания на данном месте поверхности, причем всегда $\tau' \ll \tau$, где τ — средняя продолжительность жизни адсорбированной частицы на поверхности. Отношение τ/τ' показывает среднее число перемещений частицы по поверхности.

Величина τ , называемая Я. де-Буром «временем адсорбции» подробно рассмотрена в его монографии [58]. Эта величина экспоненциально связана с теплотой адсорбции [154]:

$$\tau = \tau_0 e^{q/RT}, \quad (II.41)$$

где τ_0 — постоянная, зависящая от числа степеней свободы, теряемых при адсорбции. По приближенной оценке Ж. Жермена [155], при потере всех поступательных степеней свободы $\tau_0 \approx 10^{-16}$ сек. Де-Бур указывает, что τ_0 должна быть близка к частоте колебаний адсорбированной молекулы 10^{-12} — 10^{-14} сек, причем, если $\tau_0 = 10^{-13}$ сек и $q = 30\,000$ кал/моль, то величина τ превышает 100 лет [58].

Величина τ связана со значением адсорбционного коэффициента a следующей зависимостью [156]:

$$\tau = \frac{\sqrt{M}}{\chi\mu} a, \quad (II.42)$$

где χ — коэффициент аккомодации, равный единице, M — молекулярный

Если рассматривать адсорбированные частицы и занятую ими поверхность как промежуточные поверхностные соединения, то в случае поверхностной подвижности состав таких поверхностных соединений фактически изменится благодаря замене одних атомов катализатора другими. При равноценности разных мест поверхности такие замены, очевидно, не должны влиять на прочность поверхностных соединений. Однако если для реакции необходимо взаимодействие нескольких частиц, расположенных рядом на поверхности, то миграция может облегчать превращения поверхностных соединений.

Для осуществления поверхностной диффузии может требоваться определенная энергия активации $E_{\text{дифф}}$. Значение ее зависит от природы поверхностного соединения и других факторов. В некоторых случаях она мала, в других — весьма велика, составляя, например, 36—60 ккал/моль для CO на W [148]. Верхним пределом этой величины является энергия десорбции.

Отношение величин энергии активации миграции и десорбции, по данным [149], составляет в разных случаях от 0,1 до 0,8.

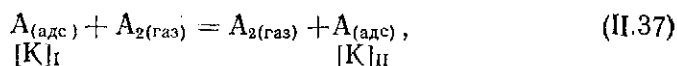
Для водорода на никеле $E_{\text{дифф}} = 7$ ккал/моль [150], для кислорода на вольфраме 22—25 ккал/моль [149] (по измерениям в эмиссионном микроскопе).

По данным Ф. Свита и Э. Ридизла [146], энергия активации миграции водорода на никеле, вычисленная из адсорбционных данных, уменьшается с ростом покрытия поверхности от 2,5 ккал/моль при $\theta = 0,4$ до 0,34 ккал/моль при $\theta = 0,8$. В данном случае следовало ожидать обратных изменений величин $E_{\text{дифф}}$, поэтому авторы и высказывают предположение о «сжимаемости» адсорбированного слоя.

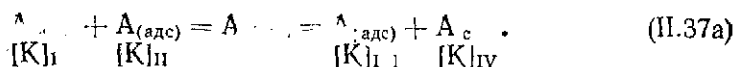
Очевидно, что наличие или отсутствие поверхностной подвижности, особенно в случае сложных поверхностных соединений, может сказываться на их концентрации при полном покрытии поверхности. При наличии поверхностной подвижности можно ожидать, что молекулы, занимающие на поверхности более одного места, раздвинутся так, чтобы смогли адсорбироваться последующие порции. Это приводит к практически полному покрытию поверхности при насыщении; тогда свободные места на ней будут отсутствовать.

Если же адсорбированный слой неподвижен, то пространство между первоначально адсорбированными частицами может оказаться недостаточным для дополнительной адсорбции последующих порций, а потому поверхность уже достигнет насыщения, когда некоторая ее часть, примерно до 30%, будет еще оставаться свободной. В случае, когда адсорбция происходит с диссоциацией молекул, при десорбции будут в первую очередь удаляться адсорбированные атомы, находящиеся по соседству друг с другом, и тогда на поверхности могут оставаться разрозненные атомы. Такие «ложные» равновесия при адсорбции, как отмечено в работе [118], могут восприниматься как наличие двух родов активных мест поверхности катализатора, сильно и слабо адсорбирующих данное вещество [2].

При неподвижности адсорбированного слоя в случае адсорбции, сопровождающейся диссоциацией молекул, перенос атомов с одного места на другое может происходить через газовую фазу благодаря равновесиям:



($[K]_I$, $[K]_{II}$ и т. д. — разные места поверхности катализатора), а также



Этот перенос может восприниматься как поверхностная миграция. Установление равновесия типа (II.37) будет приводить и к ускорению десорбции.

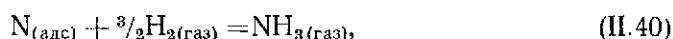
Аналогичный эффект может возникнуть, когда в газовой фазе находится и другое вещество, если в этом случае быстро устанавливается равновесие:



Так, например, реакция гомомолекулярного изотопного обмена азота



на железе ускоряется в присутствии водорода в газовой фазе [151]. Такое ускорение, по-видимому, обусловлено быстрым установлением равновесия



благодаря чему атомы азота переносятся с одного места на другое.

Равновесия типа (II.38), устанавливающиеся в результате реакции между одними веществами, адсорбированными на поверхности катализатора, и другими веществами, находящимися в газовой фазе, называемые адсорбционно-химическими [153], играют, как будет показано дальше, существенную роль при протекании каталитических реакций.

Таким образом, суммарный эффект, воспринимаемый как поверхностная диффузия адсорбированных частиц, может на самом деле быть обусловлен переносом их благодаря равновесию с газовой фазой. Вследствие высоких значений энергии активации поверхностной диффузии и прочности адсорбционной связи при химической адсорбции, поверхностная подвижность при этом, как правило, менее вероятна, чем при физической адсорбции. Вероятность поверхностной подвижности увеличивается с повышением температуры. Возможны и эпизодические переходы частиц с одного места поверхности на другое; если вероятность такого поступательного движения адсорбированных частиц будет значительно меньше вероятности колебательного и вращательного движений, то, несмотря на наличие этих переходов, они могут практически не сказываться на величинах статистических сумм и энтропии адсорбции.

Подвижность адсорбированных частиц может характеризоваться средним временем τ' их пребывания на данном месте поверхности, причем всегда $\tau' \ll \tau$, где τ — средняя продолжительность жизни адсорбированной частицы на поверхности. Отношение τ/τ' показывает среднее число перемещений частицы по поверхности.

Величина τ , называемая Я. де-Буром «временем адсорбции» подробно рассмотрена в его монографии [58]. Эта величина экспоненциально связана с теплотой адсорбции [154]:

$$\tau = \tau_0 e^{q/RT}, \quad (II.41)$$

где τ_0 — постоянная, зависящая от числа степеней свободы, теряемых при адсорбции. По приближенной оценке Ж. Жермена [155], при потере всех доступательных степеней свободы $\tau_0 \approx 10^{-16}$ сек. Де-Бур указывает, что τ_0 должен быть близка к частоте колебаний адсорбированной молекулы 10^{-12} — 10^{-14} сек, причем, если $\tau_0 = 10^{-13}$ сек и $q = 30\,000$ кал/моль, то величина τ превышает 100 лет [58].

Величина τ связана со значением адсорбционного коэффициента α следующей зависимостью [156]:

$$\tau = \frac{\sqrt{M}}{\kappa \mu} \alpha, \quad (II.42)$$

где κ — коэффициент аккомодации, равный единице, M — молекулярный

вес, μ — число ударов о место поверхности в секунду при данной температуре и давлении 1 атм.

Для двух адсорбированных веществ А и В отношение τ_A / τ_B А. А. Баландин [156] называет анизохронией одного вещества относительно другого; это отношение показывает, во сколько раз А находится на поверхности в среднем больше, чем В.

Как отмечает С. З. Рогинский [54], зависимость (II.41) справедлива лишь для случая, когда энергия активации E_a адсорбции равна нулю. В общем случае она должна быть заменена выражением

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{q + E_a}{RT}} = E_{\text{физ}} \quad (\text{II. 43})$$

(т. е. время нахождения молекулы на поверхности зависит от энергии активации десорбции).

Отметим, что в случае катализаторов, состоящих из активного вещества, нанесенного на инертный носитель, наносимое вещество обычно покрывает поверхность неравномерно, а в виде кристалликов — «островков» полимолекулярных слоев, обладающих, как правило, поверхностной подвижностью [157]. Если же при нанесении образуются химические соединения, например гидросиликаты никеля [141] (как в случае никеля на силикагеле), то поверхностный слой, по-видимому, неподвижен.

5. Энергетические соотношения при адсорбции

Изменения энергии в ходе адсорбции иллюстрируются потенциальными кривыми [158], подробно рассмотренными для разных случаев Я. де-Буром [52].

Следует иметь в виду, что потенциальные кривые выражают изменения энергии отдельных частиц в зависимости от их взаимных расстояний, поэтому они не касаются термодинамических закономерностей, являющихся статистическими, т. е. применимыми для большого количества частиц.

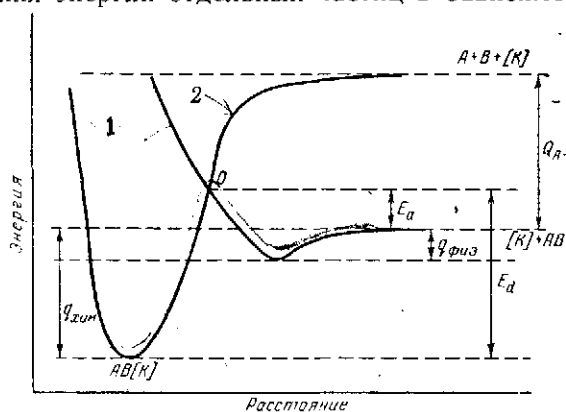


Рис. 5. Изменение потенциальной энергии молекулы АВ и атомов А и В при сближении с поверхностью

На рис. 5 кривая 1 иллюстрирует изменения потенциальной энергии молекулы АВ по мере приближения ее к поверхности, кривая 2 — изменение потенциальной энергии системы А + В + [К] по мере сближения атомов А и В с поверхностью [К].

При сближении молекулы АВ с поверхностью потенциальная энергия уменьшается и минимум на кривой 1 указывает на оптимальное расстояние молекулы от поверхности при физической адсорбции (расстояние до оси ординат) и на величину теплоты адсорбции (расстояние до уровня АВ+[К]). При дальнейшем уменьшении расстояния АВ—[К] потенциальная энергия возрастает вследствие отталкивания.

Аналогичные изменения имеют место на кривой 2, иллюстрирующей энергетическую картину при сближении отдельных атомов с поверх-

ностью. Минимум кривой 2 отвечает химической адсорбции (с диссоциацией на атомы), расстояние от него до уровня энергии молекулы $AB+[K]$ показывает величину теплоты химической адсорбции $q_{хим}$.

Пересечение кривых 1 и 2 показывает переход от адсорбции молекулярной (физической) к адсорбции химической. Образующаяся из этого пересечения кривая и есть суммарная кривая химической адсорбции, поскольку правый верхний участок кривой 2 и левый верхний участок кривой 1 не реализуются. Возникающий таким путем максимум указывает на величину энергии активации химической адсорбции * E_a (расстояние от него до исходного уровня энергии $AB+[K]$). Расстояние от того же максимума до минимума кривой 2 показывает величину энергии активации обратного процесса — десорбции E_d , равную, как видно, $E_a + q_{хим}$, т. е.

$$E_d - E_a = q_{хим}. \quad (II.44)$$

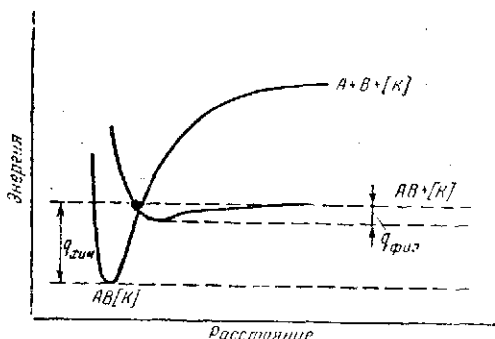


Рис. 6. Изменение потенциальной энергии при энергии активации, близкой к нулю

Расстояние между исходными уровнями $A+B+[K]$ и $AB+[K]$, очевидно, выражает величину энергии диссоциации Q_{A-B} . Из этой графической интерпретации может возникнуть впечатление, что наличие энергии активации обусловлено необходимостью диссоциации при химической адсорбции. Однако диссоциативная адсорбция — лишь один из случаев химической адсорбции.

При химической адсорбции без диссоциации (например, за счет образования координационной связи), форма реализуемой части кривых остается той же, максимум, образуемый пересечением кривых тогда указывается на энергетический барьер перехода физической адсорбции в химическую.

Для случая, когда энергия активации при химической адсорбции близка нулю (если последняя протекает быстро, при низких температурах), энергетические соотношения иллюстрируют кривые рис. 6.

Изменение энергетических соотношений характеризуется соответствующим сдвигом кривых.

Форма потенциальных кривых зависит также от природы химической связи. В случае ионного характера связи зависимость от расстояния должна быть менее резкой (электростатические силы убывают с расстоянием более медленно, чем при ковалентной связи) и можно ожидать, что в правой части кривые будут более пологими.

Аналогичные кривые могут быть построены для иллюстрации двух форм химической адсорбции, например при переходе химической адсорбции водорода из молекулярной формы в атомарную (диссоциативную) [160].

Я. де-Бур [52, 161] указывает на возможность эндотермической химической адсорбции. Потенциальные кривые в этом случае должны

* Ф. Ф. Волькенштейн [159] приводит соображения, согласно которым E_a при диссоциативной адсорбции может быть не совсем точно равно расстоянию от уровня $(AB+[K])$ до точки пересечения кривых (если предполагать расстояние в молекуле AB неизменным), и считает, что эта величина, отсчитываемая от уровня $(AB+[K])$ до максимума кривой, в данном случае является фиктивной.

иметь следующую форму, показанную на рис. 7. Разумеется, возможность изображения энергетических соотношений при эндотермической адсорбции потенциальными кривыми типа рис. 7 не является аргументом в пользу возможности существования такого процесса. Де-Бур приводит в качестве примера адсорбцию атомарного водорода стеклом, для которой теплота адсорбции равна 45 ккал/г-атом, т. е. меньше, чем теплота диссоциации молекулы H_2 , равная 52,1 ккал/г-атом [162, 163].

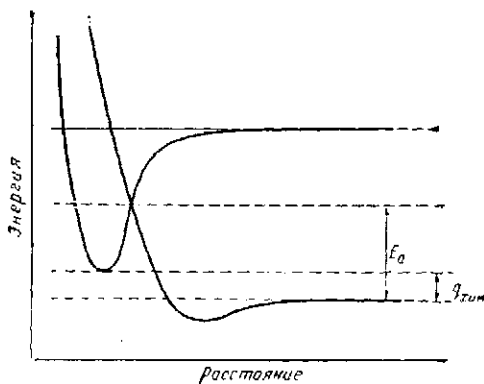


Рис. 7. Изменение потенциальной энергии при эндотермической адсорбции [52].

Следует учесть, однако, что эндотермическая адсорбция вряд ли может быть распространена. Из соотношения (II.1) видно, что условием ее могло бы быть положительное значение энтропийного фактора, превосходящее отрицательное изменение свободной энергии. Это было бы возможно, если бы при адсорбции происходила диссоциация на много частиц с большой их подвижностью, что мало вероятно [164], или, если имеют место сопутствующие процессы, с большим выделением тепла (например, образование химических соединений и т. п.). Последним, вероятно, и объясняются случаи, приводимые в цитированных статьях.

Расчеты энергии адсорбции молекул АВ и формы потенциальных кривых могут быть произведены по эмпирической формуле П. Морзе [165]:

$$E = D' (e^{-2C(r-r_0)} - 2e^{C(r-r_0)}), \quad (II.45)$$

где D' — энергия диссоциации, вместе с нулевой энергией молекулы; r — расстояние, определяющее значение E ; r_0 — равновесное расстояние А—В; C — постоянная, зависящая от основной частоты колебаний ν_0 , приведенной массы \bar{m} и энергии диссоциации D :

$$C = 2\pi\nu_0 \left(\frac{\bar{m}}{2D} \right)^{1/2}. \quad (II.45a)$$

Минимуму энергии отвечает условие $dE/dr = 0$. Отсюда, подбирая наилучшие значения параметров, рассчитывают E как функцию r и строят потенциальные кривые. Таким построениям для адсорбции водорода на никеле посвящены работы [76, 166, 167].

Теплота диссоциативной адсорбции молекулы АВ должна складываться из теплот образования поверхностных соединений атомов А и В с твердым телом за вычетом теплоты диссоциации исходной молекулы, т. е.

$$q = -Q_{AB} + Q_{A[K]} + Q_{B[K]} \quad (II.46)$$

Величины теплот образования А [К] и В [К] характеризуют прочность этих поверхностных соединений. Они являются тепловыми эффектами реакций атомов А и В с поверхностью:



Величины $Q_{A[K]}$ и $Q_{B[K]}$, характеризующие энергии связей $A-[K]$ и $B-[K]$, будут более подробно рассмотрены дальше. Как видно, условием положительного значения q , т. е. экзотермического характера адсорбции, в данном случае является:

$$Q_{A[K]} + Q_{B[K]} > Q_{AB}$$

Если при адсорбции не происходит полная диссоциация, а возникает лишь деформация связей, как это предполагается мультиплетной теорией катализа [46—48], то вместо соотношения (II.46) возможно соотношение [168]:

$$q = -\rho Q_{A-B} + Q_{A-[K]} + Q_{B-[K]}, \quad (\text{II.49})$$

где ρ — коэффициент разрыва, $0 < \rho \leq 1$.

6. Электронные факторы в адсорбции

Так как химическая адсорбция сопровождается определенными электронными переходами и процессами, характер ее и особенности должны существенно зависеть от электронной структуры и свойств твердого тела и в свою очередь должны влиять на них.

Как известно, твердые тела по своим электрическим свойствам могут быть разделены на металлы, полупроводники (некоторые элементы и соединения — окислы, соли, некоторые органические вещества), диэлектрики (главным образом окислы, галоидопроизводные легких элементов III—V групп, органические вещества), твердые электролиты (ионные проводники — сернистое серебро, хлористый натр и др.) *.

Вопрос о значении электронных факторов в каталитических процессах был поставлен Л. В. Писаржевским [171]. Электронные переходы в адсорбционных процессах рассматривал Дж. Найроп [172].

1) Влияние электронной структуры металлов на их адсорбционные свойства

Кристаллическая структура металлов образуется сочетанием в определенной последовательности ионных остовов атомов и электронов, причем часть последних обобществляется в своеобразный электронный газ. Свойства электронов в металле рассматриваются с точки зрения их кинетической энергии по законам классической механики или квантовой статистики (модель Зоммерфельда), а также с позиций зонной теории твердого тела [170, 173—175, 177, 178, 225, 265].

Зонная теория исходит из рассмотрения энергии электронов в периодическом потенциальном поле решетки твердого тела. Электронная структура отдельных атомов характеризуется дискретными энергетическими уровнями, разделенными запрещенными состояниями. При образовании кристаллической решетки происходит, благодаря взаимодействию атомов, перекрыванию соответствующих орбит и обобществлению валентных электронов, некоторое взаимное смещение и сближение одинаковых энергетических уровней с их расширением и слиянием в зоны (рис. 8). При этом обобществление валентных электронов приводит к образованию валентных зон. Переход от одного состояния к другому внутри зоны может в металле совершаться практически непрерывно,

* Согласно Ф. Зейтцу [170], кристаллические твердые тела подразделяются на металлы, ионные кристаллы, валентные кристаллы, полупроводники и молекулярные кристаллы.

так как требуемая для этого энергия оказывается значительно меньше средней кинетической энергии электронного газа. Такие переходы внутри валентной зоны легко осуществляются, если в ней имеются свободные энергетические уровни. Наличие свободных уровней в валентной зоне и характеризует металлы в противоположность другим классам

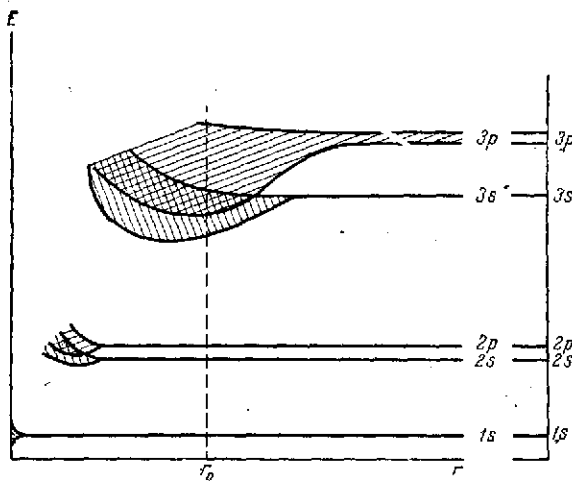


Рис. 8. Расщепление уровней при образовании твердого тела

твердых тел, с чем и связан ряд их физических свойств. Перекрывание разных зон при образовании валентной зоны в металле может приводить к уменьшению относительной доли свободных мест на некоторых уровнях по сравнению с числом свободных мест на соответствующих орбитах отдельных атомов. Так, атом никеля характеризуется валентными электронными оболочками $3d^8 4s^2$, т. е. обладает двумя свободными электронными $3d$ -орбитами. В результате перекрывания $4s$ - и $3d$ -орбит в кристаллической решетке никеля (а также палладия) остается в расчете на один атом в среднем 0,6 свободных мест в $3d$ -зоне. Предполагается, что в случае переходных металлов, различие их свойств в значительной мере обусловлено степенью заполнения d -зоны и числом имеющихся в ней свободных мест (d -вакансий).

Возбуждение электронов в металле может переводить их и на более высокие энергетические уровни. Потенциальная энергия электронов характеризуется уровнем их химического потенциала (уровнем или энергией Ферми, отсчитываемой от уровня энергии покоящегося электрона в вакууме), зависящим от средней статистической совокупности заполненных энергетических уровней. В случае металлов уровень Ферми может находиться внутри валентной зоны; его расположение зависит от плотности соответствующих уровней. При абсолютном нуле все электроны находятся в наименее энергетических состояниях и, в соответствии с принципом Паули, совокупность N электронов занимает $N/2$ уровней. Тогда уровень химического потенциала соответствует поверхности Ферми в пространстве импульсов электронов, разделяющая занятые и свободные уровни.

Электронные свойства металлов рассматриваются также во взаимосвязи с конкретными особенностями их кристаллической структуры, с точки зрения характеристики кинетической энергии электронного газа (в «пространстве импульсов»). При определенных значениях кинетической энергии электронного газа отвечающие им величины волновых чисел будут удовлетворять условию Брэгга отражения от грани кристаллической решетки металла. При таких значениях кинетической энергии должно иметь место отражение электронов гранями и торможение их движения в решетке металла. Эти величины должны зависеть от межплоскостных расстояний и характера кристаллической решетки. При других значениях энергии возможно прохождение электронного газа через грани, без заметного рассеяния. Поэтому движение электронов газа в металле может характеризоваться энергетическим спектром, раз-

деленным на некоторые области, внутри которых значения энергии изменяются непрерывно при скачкообразном изменении от одной области к другой. Величина и форма таких областей, называемых зонами Бриллюэна, очевидно, зависят от кристаллической структуры и параметров решетки металла. Степень заполнения той или другой зоны Бриллюэна характеризует распределение энергии электронного газа в металле. При образовании сплавов металлов заполнение валентных зон, а также форма, характер и заполнение соответствующих зон Бриллюэна могут изменяться.

Квантово-механический аппарат зонной теории основан на одно-электронном приближении; теория не учитывает взаимодействие электронов, и с этой точки зрения она подвергалась критике [179, 180].

Рассмотрение электронной структуры металлов с точки зрения резонанса валентных связей дается в теории Л. Полинга [181]. Согласно этой теории, валентные электроны в металле обобществлены, причем часть электронных орбит участвует в образовании металлических связей, а другая часть ответственна за химические связи с другими веществами. Прочности сцепления атомов в решетке металла способствуют гибридизация орбит и резонанс валентных электронов. Так, электронная конфигурация переходных металлов обусловлена образованием гибридных *dsp*-орбит, подразделяемых на «атомные» *d*-орбиты, ответственные за магнитные свойства металла и за химическую связь с другими веществами (незаполненные атомные орбиты могут рассматриваться как вакансии в *d*-зоне), «связывающие» *dsp*- и «металлические» *sp*-орбиты, ответственные за сцепление атомов металла и его валентность (эти орбиты отвечают полностью занятым уровням в *dsp*- и *sp*-зонах). Остаточные валентности на поверхности металла также могут быть частично обусловлены связывающими орбитами. При этом существенное значение имеет «вес» *d*-состояний в металлической связи, т. е. величина, показывающая, какая доля *d*-орбит участвует в образовании металлической связи. Чем больше вес *d*-состояний, тем меньше вакантных *d*-орбит (или с точки зрения зонной теории свободных мест в *d*-зоне).

Хотя указанные теории являются приближенными, на их основе дается трактовка адсорбционных свойств и характера химической адсорбции на металлах.

При рассмотрении этих вопросов существенно, каков характер электронных переходов при химической адсорбции на металлах, от каких факторов он зависит и какова природа образующейся адсорбционной связи. Очевидно, что такими факторами являются электронная структура адсорбирующегося вещества, электронная структура металла и зависящие от нее специфические электронные свойства его поверхности. Последнее означает необходимость учета энергетических уровней поверхностного электронного газа металлов. Вопрос о возможности существования специфических локальных энергетических уровней у поверхности твердого тела был поставлен И. Е. Таммом [64]. Отмечается также возможность возникновения специфических поверхностных энергетических состояний металла в результате воздействия приближающегося к нему адсорбирующегося вещества [158, 183].

Детальная трактовка влияния электронной структуры металлов на характер химической адсорбции дана Д. Дауденом [184—187]. При химической адсорбции возможно образование ковалентной или ионной адсорбционных связей, а также разных форм связей, с равновесием между ними. Возможность частичной ионизации адсорбированных атомов на поверхности металла была ранее показана с помощью квантово-механического расчета А. И. Ансельмом [188]. Ионизацию адсорбированного слоя на металле можно рассматривать и с точки зрения представлений об образовании «комплексов с переносом заряда» [189]

(т. е. образования заряженных структур в результате перехода электронов от одних частей комплекса к другим). Применение этих представлений к адсорбции на металлах и полупроводниках обсуждается в работах [190—193, 461].

Направление переходов электронов при химической адсорбции существенно зависит от степени заполненности соответствующих зон (или от наличия свободных электронных орбит) и от плотности электронных уровней, что и определяет уровень химического потенциала электронов в металле. Изменение заполнения зон (плотности энергетических уровней электронов) и уровня Ферми в результате введения определенных добавок или образования сплавов должно приводить к изменению адсорбционной способности.

Д. Дауден рассматривает случаи, ведущие к образованию различных форм адсорбционной связи. Прочная химическая адсорбция может быть обусловлена наличием остаточных валентностей вследствие неполного заполнения «связывающих» dsp -орбит у поверхности металла и «атомных» d -орбит [187]. Поэтому увеличение числа d -вакансий в металле должно вести к повышению прочности адсорбционной связи. Образование более прочных dsp -связей при адсорбции требует значительной энергии возбуждения электронов, что может достигаться при достаточно высоких температурах. Поэтому у металлов, не имеющих d -вакансий (sp -металлов), адсорбционные связи, за некоторыми исключениями, оказываются слабыми [194]. Быстрая химическая адсорбция при низких температурах обусловлена наличием d -вакансий в металле [186, 194]. Отмечается [186] различие адсорбционных свойств d -металлов (обладающих d -вакансиями) и sp -металлов: кислород химически адсорбируется всеми металлами, но водород, азот и насыщенные углеводороды — только d -металлами (с небольшими исключениями); окись углерода и ненасыщенные углеводороды прочно адсорбируются всеми d -металлами.

Прочная ковалентная связь осуществляется за счет d -вакансий металлов, а также остаточных валентностей гибридных орбит, если плотность d -уровней у поверхности Ферми достаточно велика (как, например, у никеля, платины, палладия), причем необходимо, чтобы возбуждение электронов адсорбируемого вещества компенсировалось достаточно большим выигрышем энергии при их переходе на поверхность Ферми. Следовательно, для образования ковалентной адсорбционной связи выгодно, чтобы уровень Ферми (Φ) был расположен в металле достаточно низко. Критерием расположения уровня Ферми является величина работы выхода электрона (ϕ), т. е. энергия, необходимая для удаления электрона из кристаллической решетки металла за пределы действия ее сил. Чем ниже Φ , тем больше ϕ . Величина ϕ связана со значением химического потенциала μ и заряда электрона e соотношением:

$$\phi = -\frac{\mu}{e} \quad (II.50)$$

Образование положительно заряженного адсорбированного слоя возможно, если величина энергии ионизации I мала, а величина ϕ велика, т. е. если

$$\phi e \geq I + Q_{A+[K]-} \quad (II.51)$$

($Q_{A+[K]-}$ — энергия адсорбции положительного иона). Образованию отрицательно заряженного адсорбированного слоя благоприятствуют малая величина ϕ и большая энергия сродства адсорбирующегося вещества к электрону (I'), т. е. если

$$\phi e \leq I' + Q_{A-[K]+} \quad (II.52)$$

($Q_{A-[K]+}$ — энергия адсорбции образующегося отрицательного иона).

Следовательно, при наличии незаполненных атомных орбит в металле и больших значениях ϕ можно ожидать образования ковалентных связей при адсорбции, при малых значениях ϕ — образования отрицательно заряженного адсорбированного слоя, при больших величинах ϕ и отсутствии свободных атомных орбит — вероятно образование положительно заряженного адсорбированного слоя. Величину ϕ можно регулировать введением соответствующих примесей; она зависит от дефектов структуры и от кристаллических граней решетки. Таким образом, природа адсорбционной связи, адсорбционная способность металлов и величины теплот адсорбции должны существенно зависеть от величины работы выхода электрона, значение которой обусловлено электронной структурой металла.

Изменение электронной плотности в металле в результате адсорбции может приводить к определенным изменениям величин ϕ . Они сводятся к тому, что ϕ уменьшается при переходе электронов к металлу и увеличивается при переходе электронов к адсорбируемому веществу, т. е. ϕ уменьшается при образовании ковалентной связи или положительно заряженного адсорбированного слоя и увеличивается, если адсорбированный слой заряжается отрицательно.

Указанные изменения должны характеризовать величины работы выхода у поверхности металла $\phi_{\text{пов}}$, отличие которой от величины ϕ кристаллической решетки металла (обусловленное различием энергий электронов у поверхности и в решетке) определяет значение поверхностного потенциала ψ [195, 207]:

$$\psi = \phi - \phi_{\text{пов}} = \phi_0 - \phi_\theta \quad (\text{II.53})$$

(ϕ_0 и ϕ_θ — значения ϕ при степени покрытия поверхности, равной 0 и θ).

Поверхностный потенциал связан с электростатическим полем поверхности металла. Величина его выражается соотношением

$$\psi = 4\pi N M, \quad (\text{II.54})$$

где N — число диполей на единице поверхности, дипольный момент которых равен M . В результате адсорбции может изменяться число диполей N , причем

$$N = N_0 \theta, \quad (\text{II.55})$$

где θ — степень покрытия поверхности, N_0 — число диполей при $\theta = 1$. Следовательно, изменение степени покрытия поверхности связано с изменением поверхностного потенциала и работы выхода у поверхности соотношением:

$$\Delta\psi = -\Delta\phi = 4\pi N_0 M \Delta\theta. \quad (\text{II.56})$$

Число N_0 может изменяться при переходе от одной кристаллической грани к другой или в результате введения примесей. При этом возможно резкое изменение величин ϕ при изменении θ в результате взаимодействия диполей, но обычно при адсорбции одного и того же вещества это взаимодействие незначительно [131, 196] и величина ϕ (на единицу свободной поверхности) мало изменяется с изменением θ .

Таким образом, измерения поверхностного потенциала или работы выхода (методами контактной разности потенциалов, термо- и фотоэлектронной эмиссии и т. п.) при адсорбции могут дать информацию о зарядженности адсорбированного слоя. Влияние адсорбированного слоя на величину ϕ было экспериментально показано в ряде работ (например [195, 197—206]). Направление изменений ϕ в результате адсорбции указывает на природу образующейся связи. Однако если увеличение ϕ характерно для образования как ковалентной связи, так и для образования отрицательно заряженного слоя, однозначный результат

может быть получен путем сочетания измерений величин работы выхода с измерением других величин, например магнитной восприимчивости [195, 207].

Магнитные свойства определяются в первую очередь неспаренными электронами, поэтому изменение числа неспаренных электронов в результате адсорбции должно приводить к изменению χ . Величина χ должна уменьшиться при образовании ковалентной адсорбционной связи или положительно заряженного адсорбированного слоя и увеличиться при образовании отрицательно заряженного слоя. При $A=N$ [195], в зависимости от природы образующейся адсорбционной связи, можно ожидать следующих изменений величин ϕ и χ :

Связь	$\Delta\phi$	$\Delta\chi$
Ковалентная	+	-
$[K]^+A^-$	+	+
$[K]^-A^+$	-	-

Как видно, знак изменений ϕ и χ в результате адсорбции при их одновременном измерении предоставляет возможность однозначного суждения о характере адсорбционной связи. При адсорбции различных веществ на тонких никелевых пленках имеет место корреляция изменений магнитной восприимчивости и электропроводности [208—210].

Следует иметь в виду, что магнитная восприимчивость и электропроводность характеризуют свойства объемной кристаллической решетки твердого тела. Поэтому при малой относительной доле поверхности изменения свойств последней в результате адсорбции могут не оказывать заметного влияния на указанные величины. При изучении адсорбции на тонких пленках такие изменения становятся заметными. Влияние адсорбции различных веществ на изменение электропроводности металлических пленок наблюдалось в ряде работ, например [80, 109, 206, 208, 226—228, 324, 325, 1293, 1300, 1031], причем, по изложенным выше причинам, корреляция этих изменений с изменениями величин ϕ не всегда имела место [206].

Величины энергий образующихся ионных адсорбционных связей с водородом могут быть в первом приближении выражены следующим образом [195]:

$$Q_{A+[K]^-} = -I + \phi e + \frac{e^2}{4R}, \quad (II. 57)$$

$$Q_{A-[K]^+} = I' - \phi e + \frac{e^2}{4R}, \quad (II. 58)$$

где последнее слагаемое характеризует выигрыш энергии благодаря кулоновскому притяжению (R — расстояние иона от поверхности, I и I' — энергии ионизации). Эти уравнения, очевидно, выражают смысл соответствующих слагаемых в уравнениях (II.46) и (II.49).

Расчеты Д. Эли [211] для адсорбции водорода на металлах по уравнениям (II.45), (II.57) и (II.58) не привели к разумным значениям теплот адсорбции [195], откуда был сделан вывод о ковалентном характере адсорбционной связи водорода на металлах. Такой вывод был подтвержден опытными данными [207]. Это не исключает возможности частичной ионизации адсорбционной связи. Расчеты по уравнениям (II.57) и (II.58) не могут быть вполне определенными из-за отсутствия точных данных для выбора величин R [195].

Т. Тойа [212] с помощью метода молекулярных орбит показал вклад всех трех типов связи $[K]H$, $[K]^-H^+$ и $[K]^+H^-$ в адсорбционную связь водорода на металлах, отметив возможность разного характера ионизации одних и тех же адсорбированных частиц.

При каталитическом отравлении соединениями V—VI групп периодической системы предполагается [213] прочная адсорбция ядов с образованием координационной связи в результате перехода пары *sp*-электронов от отравляющего вещества в *d*-зону металла. Отравление металлических катализаторов при адсорбции на них некоторых ионов металлов трактуется как образование интерметаллической связи с поверхностью за счет заполненных *d*-электронных уровней ионов [213].

Таким образом, предполагается, что адсорбционные свойства металлов существенно зависят от их *d*-электронных уровней. Роль *d*-электронов переходных металлов для адсорбции и катализа отмечал ранее С. З. Рогинский [214]. Это, хотя и с некоторыми отклонениями, подтверждается опытом (см. например [50, 85, 215]). Так, при сравнении адсорбционных и каталитических свойств переходных металлов было показано [85, 216], что величины теплот адсорбции водорода и этилена зависят от *d*-характера металлической связи (следовательно, от числа *d*-вакансий).

Теория Даудена критиковалась [217—219] за несовершенство ее исходных предпосылок и количественных выводов. Однако качественные следствия из нее и особенно соображения о влиянии *d*-вакансий металлов на адсорбционные свойства представляют значительный интерес.

Влияние электронной структуры на адсорбцию обсуждали также Д. Дауден и Д. Уэллс [220] в свете теории кристаллического поля (см. о ней, например, [221]). Образование системы адсорбент—адсорбированное вещество рассматривается подобным образованию комплексов, сопровождающемуся изменением координации соответствующих плоскостей, причем учитывается энергия стабилизации кристаллического поля, входящая в величину теплоты адсорбции. Остаточные валентности на поверхности металла трактуются с этой точки зрения как места отсутствующих лигандов в координационной сфере.

Трактовка электронной природы образования многоцентровых связей при химической адсорбции (при связывании одним атомом поверхности металла двух атомов адсорбирующейся молекулы с кратными связями) дана Я. К. Сыркиным [123]. Предполагается, что при этом образуются донорно-акцепторные связи за счет пары электронов π -связей (а в случае молекулы H_2 — за счет σ -связи) и пустых *p*-орбит переходного металла, с одной стороны, и дативная связь за счет пар *d*-электронов металла и разрыхляющих орбит адсорбирующейся молекулы, с другой стороны. Такой характер связи приписывается быстрой, низкотемпературной форме химической адсорбции, для которой практически энергия активации близка к нулю.

Изложенные выше представления исходят в основном из рассмотрения закономерностей изменений потенциальной энергии электронов в металле. Закономерности адсорбции на металлах трактуются и с другой точки зрения— с учетом изменения кинетической энергии электронов. На эту возможность, в частности, указал Г.-М. Шваб [222]. Рассмотрение адсорбции на металлах с точки зрения изменения уровней кинетической энергии двухмерного поверхностного электронного газа при адсорбции было проведено М. И. Темкиным [115]. Для этого он использовал модель свободного двухмерного электронного газа, аналогичную данной Зоммерфельдом для трехмерного электронного газа. Модель поверхностного электронного газа хотя и чрезмерно упрощена, за что она критиковалась [51, 52, 465], дает, однако, возможность объяснения некоторых закономерностей адсорбции.

Следует учитывать также, что зависимость адсорбции от кристаллической структуры твердого тела— это в конечном счете зависимость от электронных факторов, поскольку геометрия кристалла и его поверхности определяется также электронной структурой [85, 223—225].

В частности, межплоскостные расстояния в решетке металла должны определяться величиной энергии металлической связи, т. е. относительной долей и характером «связывающих» и «металлических» электронных орбит.

2) Адсорбция на полупроводниках

Подробному изложению электронных свойств полупроводников посвящен ряд монографий и обзоров [170, 229—237, 265]. Здесь лишь кратко указаны некоторые особенности этих свойств в связи с вопросами адсорбции.

Специфика закономерностей адсорбции и катализа на полупроводниках обусловлены особенностями их электронной структуры. С. З. Рогинский [238] в связи с этим ставит вопрос о существовании особого полупроводникового катализа.

Полупроводники, как известно, представляют собой обширный класс твердых тел, в который входят некоторые элементы (например, германий, теллур, бор, кремний), окислы, сульфиды, некоторые сплавы; сложные органические вещества. Они характеризуются величиной удельной электропроводности в диапазоне $10^3—10^{-10}$ $ом^{-1}см^{-1}$.

Электронная структура полупроводников также рассматривается зонной теорией [114, 194, 239—241].

В отличие от металлов, у полупроводников все уровни в валентной зоне целиком заполнены и электропроводность может осуществляться лишь при переходе электронов в возбужденную зону (зону проводимости). Для перехода электронов с энергетических уровней валентной зоны в зону проводимости должна быть преодолена запрещенная зона, ширина которой может быть различной. Запрещенная зона может быть настолько широка, что при комнатных температурах приложенная извне тепловая энергия или, например, энергия освещения окажется недостаточной для перехода электронов в зону проводимости в количествах, обеспечивающих электропроводность вещества в указанных выше пределах. Такие твердые тела являются диэлектриками; к ним обычно относят вещества, у которых ширина запрещенной зоны превышает 2 эв.

Переход электронов в зону проводимости освобождает некоторые энергетические уровни в валентной зоне, на которые могут перемещаться электроны внутри валентной зоны. Последнее эквивалентно перемещению в обратном направлении пустых мест в валентную зону («дырок»).

Избыток энергии, необходимый для перехода электронов в зону проводимости, зависит от высоты уровня Ферми, который в данном случае располагается обычно в запрещенной зоне, ближе к верхнему уровню валентной зоны.

Концентрация электронов (носителей тока) в зоне проводимости экспоненциально возрастает с повышением температуры. Удельная электропроводность полупроводников σ зависит от температуры следующим образом

$$\sigma \approx \sigma_0 e^{-\frac{\xi}{kT}}, \quad (\text{II. 59})$$

где σ_0 — постоянная, слабо изменяющаяся с температурой, ξ — энергия активации электропроводности. Величина ξ характеризует половину ширины запрещенной зоны; для металлов ξ близка к нулю, у них, в отличие от полупроводников, число носителей тока не зависит от температуры.

Таким образом, показателем свойств полупроводника является высота уровня Ферми, характеризуемая значением работы выхода электрона, а также величины удельной электропроводности и энергии активации электропроводности.

До сих пор речь шла о собственных полупроводниках, в которых электропроводность обеспечивается переходом электронов из валентной зоны в зону проводимости. Такой вид проводимости проявляется в большинстве случаев лишь при достаточно высоких температурах, хотя она может иметь место в некоторых случаях и в обычных условиях, в отсутствие примесей; типичными представителями собственных полупроводников являются, например, чистые германий и селен.

Большинство полупроводников в обычных условиях обладает примесной или смешанной проводимостью за счет образующихся в запрещенной зоне примесных уровней. Захват кристаллической решеткой уже ничтожных количеств примесей изменяет электронную структуру так,

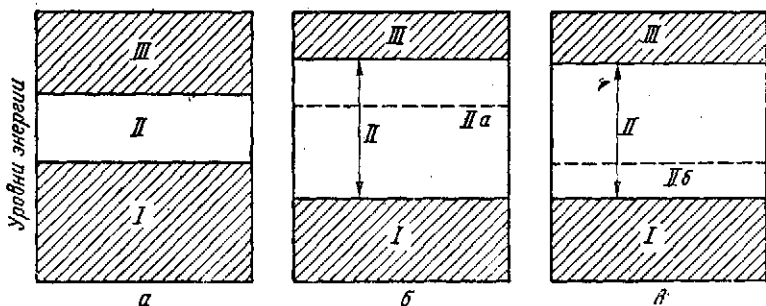


Рис. 9. Уровни энергии электронов в полупроводниках

a — собственный полупроводник, *б* — электронный полупроводник, *в* — дырочный полупроводник; *I* — валентная зона, *II* — запрещенная зона, *III* — зона проводимости, *IIa* и *IIб* — примесные уровни

что появляются дополнительные электронные уровни. Избыточные ионы в междоузлиях решетки или вакантные места в ней, приводящие к отклонению химического состава от стехиометрических соотношений, трактуются как некоторые примеси («дефекты») в кристаллической решетке (например, дефекты по Френкелю [1135], дефекты по Шоттки [229, 1136]), которые наряду с макродефектами (например, дислокациями) особенно легко образуются на поверхности.

В зависимости от характера примесей примесные уровни могут быть донорными или акцепторными. Донорные уровни образуются примесями, способными поставлять электроны в зону проводимости. Они располагаются вблизи нижней части этой зоны. Переход электронов с таких уровней в зону проводимости осуществляется значительно легче, чем из валентной зоны, так как для перехода с донорного уровня необходимо преодолеть лишь некоторую часть запрещенной зоны. Электропроводность в данном случае возникает за счет электронов, перешедших в зону проводимости с донорных уровней. Такие полупроводники называют электронными (*n*-полупроводниками). К ним относится, например, окись цинка, в которой роль донорных примесей играют избыточные атомы Zn в междоузлиях кристаллической решетки.

Акцепторные уровни возникают за счет примесей, могущих воспринимать электроны из валентной зоны. Эти уровни образуются вблизи верхней части валентной зоны. Переход электронов из валентной зоны на акцепторные уровни осуществляется более легко, чем в зону проводимости, поскольку здесь необходимо преодолеть лишь часть запрещенной зоны. Переходы электронов на акцепторные уровни эквивалентны переходам «дырок», локализованных на этих уровнях в валентную зону. Возникающую благодаря этому проводимость называют дырочной, а полупроводники с акцепторными примесями — дырочными (*p*-полупроводниками) (рис. 9). К этому классу принадлежит, например, закись

никеля, в которой акцепторные уровни образуют нестехиометрический избыточный кислород.

Образование примесных уровней в общем случае изменяет положение уровня Ферми. Таким образом, введением определенных примесей можно регулировать высоту уровня Ферми и тем самым электроны свойства полупроводника.

Различие потенциальной энергии электронов у поверхности и в объеме полупроводника может приводить к некоторому «изгибу зон» в приповерхностном слое [114, 241, 242]. Изгиб зон характеризуется разностью потенциалов между граничным слоем и объемом твердого тела (аналогично поверхностному потенциалу у металлов), из-за различия концентраций электронов (и дырок) у поверхности и в объеме.

Всякое изменение состояния поверхности, образование новых кристаллических граней, появление примесей могут изменять электронную структуру поверхности, т. е. относительную заряженность поверхности и объема твердого тела. Соответственно в приповерхностном слое будут изменяться электропроводность и уровень Ферми, т. е. работа выхода электрона [243—245]. Адсорбированные вещества рассматриваются как поверхностные донорные или акцепторные примеси (дефекты) [159].

Вследствие таких различий в объеме полупроводника и у поверхности, особенно при образовании адсорбированного слоя, может возникнуть определенный потенциальный («поверхностный») [241] барьер для электронных переходов.

Ф. Ф. Волькенштейн [63] и В. Л. Бонч-Бруевич [242] показали, что при химической адсорбции на заряженных поверхностях кристаллов полупроводников должно происходить образование определенных электронных уровней. Если эти уровни лежат выше поверхностной зоны, то состояние адсорбции окажется неустойчивым; при расположении электронных уровней ниже поверхностной зоны адсорбция энергетически выгодна.

Изменение уровня Ферми при адсорбции зависит от характера адсорбирующегося вещества, степени покрытия поверхности, толщины кристалла адсорбента, исходной концентрации носителей тока; изменение работы выхода может тогда составить 0,1—0,3 эв [245].

Таким образом, положение уровня Ферми в поверхностном слое ($\Phi_{\text{пов}}$) будет определяться выражением:

$$\Phi_{(\text{пов})} = \Phi_{(\text{об})} + \Delta\Phi, \quad (\text{II.60})$$

где величина $\Delta\Phi$, которая может быть положительной или отрицательной, зависит от характера поверхностных дефектов и плотности поверхностных уровней. В зависимости от величины $\Delta\Phi$ положение уровня Ферми может быть близко к его положению в объеме твердого тела $\Phi_{(\text{об})}$ или резко отличаться от него.

В общем случае суммарное изменение работы выхода электрона в результате адсорбции может складываться из следующих величин [29]:

$$\Delta\phi = \Delta V + \delta + \Delta\phi_{(\text{об})}, \quad (\text{II.61})$$

где V — разность потенциалов между поверхностью и объемом полупроводника, δ — слагаемое, обусловленное дипольным взаимодействием адсорбированных частиц, изменение $\phi_{(\text{об})}$ может быть обусловлено растворением в кристаллической решетке, введением добавок или нарушениями структуры.

Величина энергии активации E_a адсорбции должна при этом зависеть от значений работы выхода, энергии активации электропроводности и потенциала ионизации активированного комплекса [29, 159, 184, 246]; в частности, изменение Φ в поверхностном слое может приводить к изменениям E_a .

Образование заряженного адсорбированного слоя на полупроводниках весьма вероятно благодаря особенностям их электронной структуры и характеру электронных переходов. Поэтому К. Хауффе [114, 232] рассматривает химическую адсорбцию на полупроводниках как «ионосорбцию».

Изменение проводимости в приповерхностном слое при адсорбции может быть различным в зависимости от направления перехода электронов, которое в свою очередь зависит от характера полупроводника и адсорбируемого вещества.

При переходе электронов к адсорбируемому веществу из зоны проводимости *n*-полупроводника его электропроводность будет уменьшаться вследствие уменьшения числа носителей тока (или донорных уровней). Аналогичный эффект возникает и при переходе электронов от адсорбируемого вещества к *p*-полупроводнику, поскольку тогда уменьшится концентрация «дырок» в валентной зоне (т. е. число носителей тока).

Электропроводность будет увеличиваться при переходе электронов к *n*-полупроводнику от адсорбируемого вещества или к нему из примесного уровня *p*-полупроводника. Таким образом, переходы электронов в данном направлении могут приводить к противоположному эффекту в зависимости от характера полупроводника. Если адсорбция сопровождается увеличением числа носителей тока в твердом теле, то ее называют кумулятивной (обогащающей), в обратном случае — деплетивной (истощающей) [247]. Адсорбцию с образованием положительно заряженного адсорбированного слоя называют также катионной, а отрицательно заряженного слоя — анионной.

При адсорбции акцептора электронов (например, кислорода) в зависимости от типа полупроводника возникает равновесие в поверхностном слое [114, 232]:



(на *n*-полупроводнике),



(на *p*-полупроводнике). Символы \ominus и \oplus обозначают соответственно электрон и «дырку» в поверхностном слое. Так, адсорбция кислорода на окиси цинка приводит к равновесию:



а на закиси никеля к равновесию:



При адсорбции водорода на окиси цинка предполагается установление равновесия:



Обработка окиси цинка кислородом или водородом, таким образом, должна приводить к уменьшению или увеличению числа носителей тока в приповерхностном слое*.

Вследствие разного характера электронного взаимодействия возможно многообразие форм адсорбции с различной прочностью образующихся поверхностных соединений при их одинаковом составе. Сле-

* В работах [114, 239—241] в приводимых схемах фигурирует также ион O^{2-} . Однако, как отмечает Я. К. Сыркин [248], на основании данных [249], существование иона O^{2-} (в частности, в окиси цинка), по-видимому, невозможно из-за сильного отталкивания иона O^- и приближающегося к нему электрона.

цифика электронной структуры полупроводников обуславливает тесную взаимосвязь и взаимное влияние их объемных и поверхностных свойств [63, 243, 245].

Образование заряженного поверхностного слоя предполагается и при адсорбции органических соединений. Подтверждением этого является изменение электропроводности катализаторов и работы выхода электрона при адсорбции [66, 117, 191, 197, 250—259, 666, 798, 799, 991, 1297, 1302].

В работе [252] показано, что образование примесных уровней в окиси цинка в результате модифицирования ее различными добавками может изменять величины работы выхода и электропроводности σ в разных направлениях. Поэтому авторы отмечают, что изменение ϕ (а не σ) — наиболее надежный критерий направления изменений электронных свойств полупроводника в ходе адсорбции.

Последнее необходимо иметь в виду, поскольку изменения поверхностных свойств, сказывающиеся на величинах ϕ , при незначительном отношении поверхности к объему могут практически не изменять суммарную величину электропроводности.

Взаимосвязь электронной структуры и свойств полупроводников с механизмом катализа и адсорбции рассматривается в ряде работ С. З. Рогинского [29, 223, 238, 260—262, 270, 934], которому в значительной мере принадлежит заслуга в постановке и развитии этого вопроса.

В большей серии работ Ф. Ф. Волькенштейна и его сотрудников, начатых им совместно с С. З. Рогинским [261, 263], суммированных в монографии [159] и обзоре [264], рассматриваются с позиций электронных представлений общие вопросы адсорбции и катализа. При этом адсорбированная частица и кристаллическая решетка адсорбента трактуются как единая квантово-механическая система. Свободные электроны и дырки у поверхности твердого тела рассматриваются как свободные валентности, определяющие закономерности адсорбционных и каталитических процессов [266]. Им отводится роль адсорбирующих мест, хотя отмечается возможность адсорбции и без участия электронов или дырок поверхности, а также возможность образования таких центров в результате адсорбции.

Волькенштейн рассматривает разные формы адсорбции с различной природой связи (более и менее прочной), имеющие ионный или ковалентный характер, и различные формы поверхностных соединений — валентно-насыщенные, радикальные, ионно-радикальные. Между разными формами адсорбционной связи предполагается равновесие с их взаимопереходами. Последнее регулируется положением уровня Ферми, которое и определяет адсорбционную способность данного полупроводника, зарядность поверхности, реакционную способность адсорбированных частиц. Таким образом, химически адсорбированные частицы трактуются как центры локализации свободных электронов или дырок, являясь соответственно акцепторами или донорами электронов. Зарядение адсорбированного слоя возникает при образовании «прочных» связей — акцепторных или донорных, которые могут быть как ионными, так и ковалентными. Более слабая адсорбционная связь возникает без участия свободных валентностей поверхности и без зарядения адсорбированного слоя. Согласно концепции Волькенштейна, с изменением уровня Ферми, доли частиц, находящихся в состоянии разных адсорбционных связей, соответственно изменяются. Например, повышение уровня Ферми может вести к уменьшению доли донорных связей и увеличению доли акцепторных связей; при этом доля «слабых» связей пройдет через максимум. При достаточно высоком положении уровня Ферми может практически полностью осуществляться акцепторная связь, а при достаточно низком положении — донорная связь.

Для более подробного ознакомления с представлениями, развиваемыми Волькенштейном, отсылаем читателя к его монографии [159].

Вслед за работами советских ученых появился ряд ценных работ зарубежных исследователей [114, 184, 232, 235, 241, 267—269, 461, 790, 1134], также трактующих вопросы адсорбции и катализа на полупроводниках с точки зрения электронных представлений. В теории «граничного слоя» [114, 232, 267, 269] рассматриваются условия равновесия двух фаз, содержащих электроны, вытекающие из необходимости равенства электрохимических потенциалов в обеих фазах. Электронные переходы при адсорбции, с этой точки зрения, должны вызывать уменьшение концентрации носителей тока в граничном слое с возникновением в нем объемного заряда, что приводит к необходимости преодоления все более высокого потенциального барьера при последующих переходах. Из приведенных таким путем расчетов П. Вейсса [191] следует, что при определенных видах адсорбционной связи возможно лишь незначительное покрытие поверхности адсорбированным слоем. Представления и некоторые расчеты К. Хауффе критикует Ф. Ф. Волькенштейн, а также Д. Дфуден, Н. Маккензи и Б. Трепнелл [272], в частности за игнорирование возможности образования «слабых» связей. С точки зрения представлений Волькенштейна, удаление электрона с акцепторного уровня адсорбированной частицы или дырки с донорного уровня означает переход из прочной в слабую связь, а по Хауффе это означает десорбцию частицы с исчезновением локального уровня. Последнее приводит, с точки зрения представлений Волькенштейна, к невозможности изображения адсорбированных частиц с помощью локальных уровней.

Д. Дауден, Н. Маккензи и Б. Трепнелл [185, 186, 273] считают, что для адсорбционных свойств полупроводника существенна структура электронных оболочек катиона. Они подразделяют электронные, дырочные и собственные полупроводники на подтипы, содержащие катионы переходных *d*-металлов и катионы *s,p*-металлов. В некоторых случаях полупроводники с *s,p*-катионами обладают меньшей адсорбционной способностью, чем другие, с *d*-катионами. Однако такая классификация весьма приближена и оправдывается в немногих случаях. Она подверглась серьезной критике [274]. Как показали В. В. Поповский и Г. К. Боресков [275], а также О. В. Крылов и В. М. Фролов [1138], опытные данные противоречат этим представлениям.

Как отмечает Г. К. Боресков [276], положение уровня Ферми хотя и играет существенную роль в закономерностях химической адсорбции на полупроводниках, однако действительные соотношения между каталитическими (а следовательно, и адсорбционными) и полупроводниковыми свойствами оказываются более сложными, чем следует из изложенных выше представлений. Основной причиной расхождений опытных данных с теоретическими предсказаниями Боресков считает наличие энергии взаимодействия адсорбированного слоя с катализатором, сложно зависящей от электронной структуры. Такое взаимодействие может влиять на все величины, определяющие адсорбционные характеристики.

В работах Я. Коутецкого [277, 278] дается более общая трактовка химической адсорбции на поверхности ионных кристаллов и полупроводников с помощью метода молекулярных орбит. Квантово-механическая трактовка адсорбции дана также в работах [217, 279—283, 456, 1222].

Таким образом, специфика электронных свойств полупроводников приводит к определенным закономерностям адсорбции на этих веществах. Избирательность и скорость адсорбции, заряджение адсорбционного слоя, прочность адсорбционной связи зависят от электронной структуры полупроводника и могут регулироваться соответствующими ее изменениями. Такие изменения могут быть осуществлены введением определенных

примесей, сдвигающих уровень Ферми в нужную сторону, влияющих на характер проводимости и ширину запрещенной зоны. В свою очередь, адсорбция может влиять на электронные свойства полупроводниковых тел.

В заключение этого раздела упомянем о проблеме «полупроводникового чехла» на металлах. Исследованиями диффракции медленных электронов, а также с помощью электронного проектора [286—289] было показано, что уже при очень низких давлениях, порядка 10^{-5} — 10^{-6} мм рт. ст., может происходить быстрая и прочная химическая адсорбция газов на монокристаллах металлов, с образованием упорядоченной пленки. Эта пленка десорбируется иногда лишь в ультравысоком вакууме.

Такие результаты дают основания для сомнений в чистоте поверхностей металлов, применяемых в обычных исследованиях, и для предположений о возможности влияния «полупроводникового чехла» на адсорбционные и каталитические свойства металлов [289]. С. З. Рогинский [29] в связи с этим отмечает возможность появления дополнительной необходимой стадии в адсорбции — электронных переходов через такую поверхностную пленку. Однако проявление специфических свойств металлических поверхностей, по-видимому, показывает, что этому не препятствует полупроводниковый мѳнослой, если он и имеется.

Вопрос о влиянии полупроводниковой пленки на адсорбционные свойства и каталитическую активность металла теоретически рассмотрен в работе [290], где отмечается, что варьирование толщины L пленки может дать возможность управления адсорбционной способностью, каталитической активностью и селективностью образца. Для этого существенно, чтобы толщина пленки находилась в пределах $10^{-8} < L < 10^{-4}$ см, когда пленку можно рассматривать как самостоятельную фазу.

Сам факт наличия прочного химически адсорбированного слоя, полностью покрывающего поверхность металлов, представляется до конца неясным. Н. А. Шурмовская и Р. Х. Бурштейн [291] показали, что работа выхода электрона не изменяется при откачивании никеля в интервале давлений от 10^{-5} до 10^{-10} мм рт. ст.; отсюда они сделали вывод об отсутствии прочной адсорбированной пленки на металле. Названные авторы полагают, что результаты, полученные в электронном проекторе могли быть искажены влиянием сильного электрического поля. Следует отметить возможность полного или частичного проникновения химически адсорбированного слоя кислорода в глубь металла уже при 250°C и даже при более низких температурах, как это, например, наблюдалось в работах [286, 309—311, 1207—1212, 1219], а также учитывать, что свойства пленки полупроводника, адсорбированного на металле, могут резко отличаться от свойств массивного полупроводника [245].

Поэтому, если такая прочная пленка и существует при обычных давлениях, в интервале которых изучаются адсорбционные и каталитические свойства металлов, возможно, что она при температурах опытов, по крайней мере в случае некоторых газов и металлов, перемещается в глубь кристаллической решетки или покрывает не всю поверхность. Если «ультрачистые металлы» существуют только при ультравысоком вакууме, то они представляют для нас меньший интерес, чем обычные металлы, закономерности явлений на которых мы исследуем. При соприкосновении таких «ультра-чистых» поверхностей с веществами, адсорбция или реакция которых изучается, вновь могла бы образоваться аналогичная пленка. Специфические закономерности адсорбции на обычных металлических поверхностях (даже при наличии полупроводниковой пленки), по-видимому, не менее существенны, чем закономерности адсорбции на «ультра-чистых» поверхностях.

7. Адсорбционная способность и каталитическая активность

Краткое рассмотрение особенностей адсорбционных процессов показывает, что они, являясь необходимой стадией в катализе реакций, облегчают осуществление реакций по следующим причинам.

1. В ходе реакции образуются определенные промежуточные поверхностные соединения (в широком смысле), в результате чего энергетический барьер реакции снижается. Благодаря этому возникает другой, более выгодный путь протекания реакции через другие элементарные

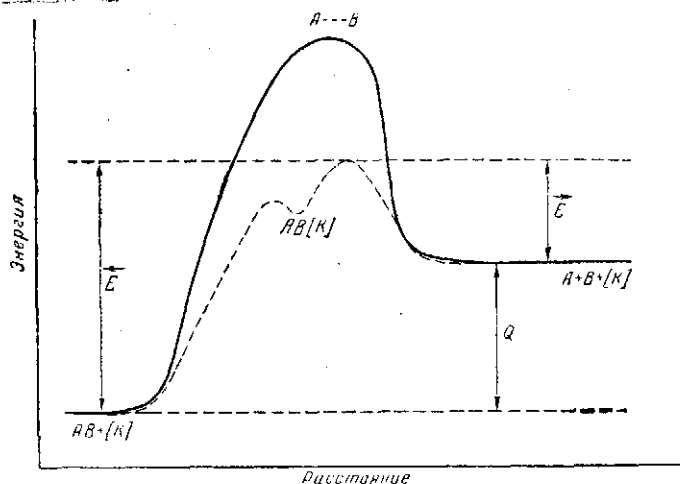


Рис. 10. Изменение энергии в гомогенной и каталитической реакциях

стадии. Последнее иллюстрируется кривыми потенциальной энергии для гомогенной реакции $A + B = AB$ и для той же реакции в присутствии катализатора с образованием поверхностного соединения $AB[K]$ (рис. 10).

Максимумы на пунктирной кривой характеризуют энергетические барьеры образования поверхностного соединения $AB[K]$ и его разложения.

2. Если адсорбция облегчает осуществление процесса, то это означает, что возникающие в данном случае промежуточные поверхностные соединения характеризуются определенной, повышенной реакционной способностью в направлении образования продуктов реакции.

Повышенная реакционная способность поверхностных соединений может быть обусловлена образованием адсорбированных атомов, радикалов (см. например: [266, 301, 302, 359, 605, 741, 1276—1290]), заряженных частиц, ориентацией к поверхности в выгодном для реакции направлении, растяжением межатомных расстояний или благоприятным изменением валентных углов. Существуют оптимальные межатомные расстояния на поверхности катализаторов, зависящие от их кристаллической структуры [48, 75, 128]. О. Бик [85], изучая активность металлических пленок в реакции гидрирования этилена, показал, что кривая зависимости каталитической активности от параметра решетки a проходит через максимум, отвечающий родию ($a = 3,75 \text{ \AA}$). С этой точки зрения межатомное расстояние $3,75 \text{ \AA}$ оказывается наиболее благоприятным для данной реакции*.

Таким образом, адсорбция в каталитической реакции является этапом, способствующим активации реагирующих веществ в направлении

* Указанную зависимость М. Будар [216] связал с d -электронной структурой изученных катализаторов, показав, что в данном случае каталитическая активность таким же образом зависит от веса d -электронных состояний в металлической связи. Последнее трактуется, как влияние электронной структуры на величины межатомных расстояний кристаллической решетки [85].

осуществления данного процесса. Такая активация за счет адсорбции возможна и в гетерогенно-гомогенных реакциях [292, 293] (т. е. реакциях, некоторые химические стадии которых происходят не на поверхности раздела фаз, а гомогенно), в которых, по-видимому, активированные на поверхности катализатора исходные или промежуточные вещества превращаются в продукты уже в объеме, после десорбции.

3. Адсорбция может быть необходимой и для активации самого катализатора, как это предполагается в окислительных процессах [253, 254, 294]. Из изложенного выше следует, что одним из основных факторов, определяющих адсорбционные и каталитические свойства твердого тела, является положение уровня Ферми. Заряджение адсорбционного слоя (преобладание ионного или металлического характера адсорбционной связи) может способствовать повышению его реакционной способности. Для обоснования такого предположения М. И. Темкин [115] использует результаты работы Г. В. Цицишвили [295], показывающей, что энергия активации при взаимодействии с атомом, электронная плотность у которого уменьшена из-за поляризации связи, должна снижаться благодаря уменьшению обменного отталкивания. Он также указывает, что отталкивание в случае отрицательных ионов может уменьшиться по сравнению с отталкиванием нейтральной молекулы, в которой электронное облако смещено вследствие гибридизации.

Различные схемы реакций с образованием заряженного адсорбированного слоя рассматривают многие исследователи, например в работах [114, 115, 117, 155, 159, 184, 238, 296, 297].

Вследствие того, что введение примесей может изменять электронную структуру полупроводника, вытекающее отсюда изменение его адсорбционных свойств может вести и к изменению каталитической активности и скорости реакции. Анализ этого вопроса с точки зрения электронных представлений для некоторых конкретных случаев и в общем виде дан Ф. Ф. Волькенштейном [159].

Влияние характера адсорбционной связи на реакционную способность промежуточных поверхностных соединений может быть различным. С точки зрения представлений Ф. Ф. Волькенштейна, реакционная способность адсорбированных частиц обусловлена вероятностью пребывания их в радикальном или валентно-насыщенном состоянии и определяется высотой уровня Ферми и зависящей от него доли частиц, находящихся в состоянии слабой, акцепторной и донорной связей.

Д. Эли и Д. Шутер [298] предположили, что в реакциях с участием водорода на металлах наибольшей реакционной способностью отличаются поверхностные соединения с минимальным ионным характером связи. Авторы не приводят убедительных оснований для такого предположения.

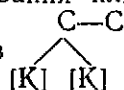
Из изложенного видно, что катализатор, активный в данной реакции, должен, с точки зрения его адсорбционной способности, характеризоваться следующими свойствами:

1. Химическая природа катализатора должна соответствовать природе реагирующих веществ, в смысле возможности химической адсорбции.
2. Электронные свойства катализатора должны быть благоприятны для образования реакционноспособного адсорбированного слоя.
3. Кристаллическая структура, параметры решетки и рельеф поверхности должны быть в определенном соответствии с межатомными расстояниями и валентными углами реагирующих веществ, обеспечивая минимум необходимой деформации адсорбирующихся молекул, благоприятной для реакции.
4. Энергия возникающей адсорбционной связи должна обеспечивать достаточную прочность поверхностных соединений и максимум скорости адсорбции, чтобы образование поверхностных соединений и их разложе-

ние не тормозило скорость процесса. Это означает, что величины теплот образования и разложения всех промежуточных поверхностных соединений данного процесса не должны быть очень велики или очень малы.

5. Природа образующегося промежуточного поверхностного соединения должна соответствовать направлению реакции. Поскольку одно и то же вещество способно образовывать разные поверхностные соединения, та или иная природа этих соединений или же возможность их превращений в желаемом направлении могут определять селективность процесса. Так, при адсорбции этилена образующиеся бирадикалы $\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2$ или ацетиленовые комплексы [85] могут обладать разной

реакционной способностью в направлении гидрирования или полимеризации. Многоцентровая адсорбция углеводородов



приводит, возможно, к слишком стабильным поверхностным соединениям [107].

6. Желательно, чтобы поверхность катализатора была не только возможно более велика, но и во всех частях доступна для адсорбции сложных реагирующих молекул.

Возникает также вопрос: необходимо ли соприкосновение всех компонентов реакции с поверхностью катализатора для осуществления процесса. По этому поводу в литературе имеется несколько точек зрения.

1. Предполагается необходимость адсорбции всех компонентов реакции, хотя и с разной продолжительностью жизни (механизм Лэнгмюра — Гиншельвуда — Шваба) [1, 2, 299]. Эту точку зрения разделяет А. А. Баландин [46—48], см. также [1296].

2. Предполагается возможность протекания реакции путем взаимодействия одних компонентов, адсорбированных на поверхности катализатора, с другими компонентами непосредственно из газовой фазы («ударный» механизм) [85, 108, 118, 300—306], например в реакциях гидрирования.

3. Предполагается необходимость химической адсорбции одного из компонентов реакции и физической адсорбции другого компонента (промежуточный механизм Эли — Ридизла [86, 87]).

По-видимому, в различных процессах могут осуществляться разные случаи. В общем можно считать, что нет необходимости в соприкосновении обязательно всех исходных веществ с поверхностью катализатора. Если реакционная способность промежуточного поверхностного соединения, образующегося из одного исходного вещества, достаточно велика, оно может взаимодействовать с другим веществом, находящимся в газовой фазе, без адсорбции последнего (или с промежуточной кратковременной адсорбцией). В других случаях активация одного из компонентов может оказаться недостаточной для реакций и будет необходима в адсорбции всех компонентов. Так, в работе [478] показано, что в присутствии золота как катализатора водород участвует в реакциях изотопного обмена и окисления лишь через химически адсорбированное состояние. Из этих данных следует, что, по-видимому, кислород в реакции окисления водорода в присутствии того же катализатора может реагировать с адсорбированным водородом и из газовой фазы.

Продукт реакции также может или удерживаться на поверхности или выделяться непосредственно в газовую фазу. Последнее равносильно адсорбции с продолжительностью жизни, практически равной нулю.

Конкретный характер адсорбции и природа промежуточных поверхностных соединений могут определять кинетические закономерности всего процесса.

8. Абсорбция в катализе

В ряде работ было доказано, что адсорбция в некоторых случаях сопровождается частичным проникновением некоторых веществ в объем кристаллической решетки катализатора, в глубь решетки, с возможным занятием освобождающихся мест новыми порциями вещества из газовой фазы. Такой эффект наблюдался при адсорбции кислорода на железе [307, 308], на никеле [96, 286, 309, 310, 1211, 1212], на серебре [311], платине [1209, 1210].

Предполагается, что в реакциях гидрирования на никелевых катализаторах возможно проникновение водорода в глубь поверхностного слоя [77, 300, 312—316] (эта точка зрения в последнее время подвергается критике [317, 318]). Растворение водорода в палладии и других металлах VIII группы хорошо известно [320].

М. И. Темкин и Н. В. Кулькова [311] обнаружили при изучении адсорбции кислорода на серебре эффект «глубокой адсорбции» — повышенной растворимости кислорода в поверхностном слое. Они предполагают, что такой эффект может возникать и в других случаях, оказывая существенное влияние на каталитическую активность.

Проникновение кислорода в глубь кристаллической решетки катализатора возможно и вследствие того, что прочность его поверхностного соединения меньше прочности объемного окисла [95, 96]. Поэтому адсорбированный на никеле кислород может диффундировать в глубь поверхности [96, 1213]. Это показано также И. Р. Давыдовой и автором [321, 1214] путем изучения кинетики реакции пара-орто-конверсии и изотопного обмена водорода на никеле, частично покрытом кислородом.

Растворенная фаза, если она находится в равновесии с адсорбированным слоем, должна пополнять его убыль в ходе реакции. Возможность растворения некоторых газообразных веществ в твердых телах, по-видимому, должна зависеть от их электронной структуры, в частности от расположения уровня Ферми [187]. Предполагается [322], что растворение водорода в некоторых переходных металлах связано с переходом электронов от атомов H на акцепторные *d*-уровни металла, растворенному водороду приписывается отравляющее действие [323]. Как отмечает Д. Дауден [185], *s,p*-металлы не растворяют водород, за исключением меди, немного его растворяющей, а *d*-металлы первого большого периода растворяют заметные количества H₂ (см. также [1228]).

О. Риз [322] связывает механизм некоторых каталитических процессов с возникновением подвижных дефектов в приповерхностном слое, образованных проникновением туда одного из компонентов реакции. Так, например, для реакции гидрирования этилена на никеле постулируется образование дефекта $\ominus (H^+) \Delta$ (\ominus — электроны, Δ — междуузلية кристаллической решетки), причем реакция осуществляется, когда мигрирующий дефект появляется в соответствующем месте в поверхностном слое под адсорбированным этиленом. Как видно, такой частный механизм также связан с «глубокой адсорбцией». Однако пока нет оснований приписывать аналогичным механизмам более общее значение.

Если поверхность катализатора покрыта промоторами, то возможно «подлезание» адсорбирующегося вещества под слой промотора. Это предполагалось при изучении адсорбционно-химического равновесия азота на железе [153]. Данный эффект, по-видимому, также связан с растворением и миграцией азота в приповерхностном слое.

Характер адсорбционных закономерностей при наличии «глубокой адсорбции» или растворения может отличаться от процессов, где такое проникновение исключено, и тем самым влиять на кинетические закономерности реакций.

Глава III

РАВНОВЕСИЕ И КИНЕТИКА АДСОРБЦИОННЫХ СТАДИЙ ПРОЦЕССОВ В ИДЕАЛЬНЫХ И РЕАЛЬНЫХ АДСОРБИРОВАННЫХ СЛОЯХ

Количественные закономерности кинетики гетерогенного каталитического процесса существенно зависят от закономерностей равновесия и кинетики адсорбционных стадий. Поэтому рассмотрение равновесия и кинетики адсорбции необходимо для понимания особенностей кинетики каталитических реакций.

1. Равновесие в идеальном адсорбированном слое

Идеальным адсорбированным слоем* мы будем называть систему твердое тело — адсорбированные на нем вещества, удовлетворяющую условиям, впервые постулированным И. Лэнгмюром для «простой адсорбции» [327]:

1) на поверхности твердого тела имеется конечное и не изменяющееся в ходе процесса число адсорбирующих мест (элементарных площадок), каждое из которых может адсорбировать одну частицу (молекулу, атом, радикал);

2) эти места энергетически равноценны и одинаково доступны для адсорбции;

3) между адсорбированными частицами отсутствует какое-либо физическое взаимодействие (взаимное влияние), приводящее к изменениям характера и прочности адсорбционной связи.

При этих условиях закономерности адсорбционного равновесия, т. е. зависимость степени покрытия θ поверхности от равновесного давления (летучести адсорбированного слоя), должны подчиняться уравнению изотермы Лэнгмюра [327]:

$$\theta = \frac{ap}{1 + ap} \quad (\text{III. 1})$$

или, что то же самое,

$$\theta = \frac{p}{b + p} \quad (\text{III. 2})$$

(обозначения те же, что и в предыдущей главе, стр. 43 и 44).

Степень покрытия поверхности может быть выражена также через функции распределения (статистические суммы) адсорбированных мо-

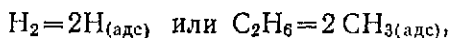
* Термин «идеальный адсорбированный слой» введен М. И. Темкиным [326] по аналогии с идеальными твердыми растворами.

лекул F_a , молекул в газовой фазе f' (отнесенную к одной молекуле) и адсорбирующих мест поверхности F [56]:

$$\theta = \frac{F_a}{f'F_k + F_a} \quad (\text{III. 2a})$$

Уравнения (III.1) и (III.2) относятся к случаю, когда молекула занимает на поверхности одно место.

Если адсорбция сопровождается диссоциацией молекулы на две частицы (атомы или радикалы), например:



то тогда справедливо уравнение:

$$\theta = \frac{(ap)^{1/2}}{1 + (ap)^{1/2}} \quad (\text{III. 3})$$

В общем случае, если при адсорбции молекула диссоциирует на r частиц, нетрудно вывести аналогичное выражение:

$$\theta = \frac{(ap)^{1/r}}{1 + (ap)^{1/r}} \quad (\text{III. 4})$$

При адсорбции, идущей без диссоциации, если молекула занимает более одного места на поверхности (например, $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$), получаются сложные соотношения, зависящие от структуры поверхности, т. е. от числа возможных на ней расположений. На поверхности могут образовываться в зависимости от кристаллической структуры симметричные сетки из прямоугольников, квадратов, ромбов и треугольников, а также параллелограммы без плоскостей симметрии. Число смежных площадок, на которых выгодна адсорбция, определяет число возможных расположений (g) адсорбирующейся молекулы при закреплении на поверхности одной ее части. Оно зависит от симметрии структуры (т. е. g — число площадок, выгодных для адсорбции, смежных с данной; $g=2, 4, 6$) [118].

Случаю, когда молекула занимает два места на поверхности, при наименьшей возможной симметрии структуры поверхности (т. е. когда возможны только два способа расположения каждой молекулы), отвечает уравнение [118]:

$$\frac{(2 - \theta)\theta}{4(1 - \theta)^2} = ap. \quad (\text{III. 5})$$

Статистический смысл величин a (или b) в этих выражениях определяется уравнениями (II.22) и (II.23) — для адсорбции без диссоциации, уравнениями (II.25) и (II.26) — для адсорбции с диссоциацией [вместе с уравнением (II.9)].

Если на поверхности адсорбируется смесь разных веществ, то степень покрытия поверхности j -тым веществом (θ_j) определяется вместо уравнения (III.1) выражением [328—330]:

$$\theta_j = \frac{a_j p_j}{1 + \sum_i a_i p_i} \quad (\text{III. 6})$$

показывающим, что наличие смеси адсорбированных веществ всегда должно уменьшать адсорбцию данного вещества и тем в большей степени, чем больше адсорбируются другие вещества.

Доля свободных мест поверхности θ_0 выражается соотношением:

$$\theta_0 = \frac{1}{1 + \sum_j a_j p_j} \quad (\text{III. 7})$$

В частном случае, при адсорбции одного вещества, так как $\theta_0 + \theta = 1$,

$$\theta_0 = \frac{1}{1 + ap} \quad (\text{III. 8})$$

или

$$\theta_0 = \frac{b}{b + p}, \quad (\text{III. 9})$$

а в случае адсорбции с диссоциацией на r частиц:

$$\theta_0 = \frac{1}{1 + (ap)^{1/r}} \quad (\text{III. 10})$$

Аналогичные выражения справедливы и для других случаев. Очевидно, что

$$\theta_j = a_j p_j \theta_0 \quad (\text{III. 11})$$

При адсорбции смеси веществ A_j и A_k должно быть справедливо соотношение

$$\frac{\theta_j}{\theta_k} = \frac{a_j p_j}{a_k p_k} \quad (\text{III. 12})$$

Приведенные уравнения охватывают весь интервал адсорбции при степенях покрытия θ от 0 до 1.

При малых θ они переходят в уравнения, характеризующие «область Генри» (по аналогии с законом Генри для растворения газов в жидкостях):

$$\theta \approx ap \quad (\text{III. 13})$$

или

$$\theta \approx (ap)^{1/r}, \quad (\text{III. 14})$$

причем

$$\theta_0 \approx 1.$$

Уравнения для области Генри справедливы и в случае, когда молекула занимает несколько мест на поверхности, без диссоциации [118].

При покрытиях поверхности, близких к насыщению, $\theta \approx 1$ и тогда

$$\theta_0 \approx 1/ap, \quad (\text{III. 15})$$

т. е.

$$\theta \approx 1 - 1/ap \quad (\text{III. 15a})$$

или

$$\theta_0 = \frac{1}{(ap)^{1/r}} \quad (\text{III. 15б})$$

(если имеет место диссоциация на r частиц).

Приведенное выше уравнение (III.5) описывает промежуточный случай по сравнению с указанными: при малых заполнениях выполняется зависимость, аналогичная (III.13), т. е. для адсорбции без диссоциации, а при больших заполнениях — зависимость, аналогичная (III.15а), т. е. для адсорбции с диссоциацией.

Таким образом, уравнения изотермы (III.1) — (III.5) в полном виде применимы для некоторой средней области, при не очень больших и не очень малых равновесных давлениях, когда слагаемые в знаменателе

этих уравнений соизмеримы друг с другом. Эту область называют областью средних заполнений поверхности.

Условием выполнимости уравнений изотерм (III.1) — (III.4), вытекающим из основных постулатов идеального адсорбированного слоя, является независимость величин теплот адсорбции от места и степени заполнения поверхности, т. е. постоянство значений дифференциальных теплот адсорбции во всем интервале степеней покрытия поверхности. Это означает, что для данной системы твердое тело — адсорбированное вещество должно выполняться условие

$$q_s = \text{const} \quad (\text{III.16})$$

при любой θ .

Условие (III.16) означает, что

$$a = \text{const} \quad (\text{III.16a})$$

для любого места поверхности.

Для идеального адсорбированного слоя конфигурационное слагаемое энтропии $f(\theta)$ [см. уравнение (II.33)] выражается следующим образом [134]:

$$f(\theta) = R \ln \frac{1-\theta}{\theta} \quad (\text{III.17})$$

Выражение (III.17) отвечает изотерме (III.1).

Исходные постулаты утверждают, что каждое место поверхности адсорбирует только одну частицу, поэтому все приведенные уравнения ограничены покрытиями поверхности монослоем, т. е. адсорбированным слоем толщиной в одну частицу, покрывающим всю поверхность. И. Лэнгмюр, кроме того, указывает в той же работе [327], что адсорбция происходит за счет химической ненасыщенности поверхности. Поэтому приведенные закономерности адсорбционного равновесия относятся в основном к химической адсорбции, хотя они могут быть применены и к физической адсорбции при образовании не более одного мономолекулярного слоя.

Уравнения для адсорбционного равновесия были получены И. Лэнгмюром из рассмотрения кинетики адсорбции и десорбции.

Далее, они были получены с помощью статистической механики (для неподвижного слоя) М. И. Темкиным [118, 134], Р. Фаулером [332, 453], а также другими авторами (в менее общем виде) [333, 334]. Термодинамический вывод (для не очень больших заполнений поверхности) дал М. Фольмер [335] (однако с иным смыслом постоянных).

Таким образом, уравнения для равновесия в идеальном адсорбированном слое не зависят от механизма установления адсорбционного равновесия, а вытекают из соображений статистической термодинамики. Поэтому можно считать, что зависимости, выражаемые приведенными выше уравнениями изотермы адсорбции, носят характер закона идеального адсорбированного слоя. Этот закон может быть сформулирован следующим образом: при выполнении условий энергетической равноценности адсорбирующих мест поверхности, при их конечном и неизменяющемся числе и отсутствии взаимного влияния адсорбированных частиц, закономерности адсорбционного равновесия должны выражаться уравнениями изотермы Лэнгмюра; при этом величины дифференциальных теплот адсорбции не должны зависеть от степени покрытия поверхности. Важность этого условия и позволяет именовать его законом идеальной адсорбции.

Таким образом, выполнимость приведенных уравнений изотерм адсорбции (в их полной форме), или уравнения (III.16), должна свиде-

тествовать о справедливости закона Лэнгмюра. Если условие (III.16) не выполняется, то не могут быть справедливы в данном случае и указанные уравнения изотерм адсорбции.

Уравнения (III.1) — (III.4) справедливы как для низких, так и для высоких давлений, поскольку в общем случае величина p характеризует летучесть адсорбированного слоя. Однако при высоких давлениях (P), когда заметны отклонения от законов идеальных газов, величины a и b становятся зависящими от давления. Этот вопрос был рассмотрен М. И. Темкиным [336]. Величины a и b , входящие в уравнения изотерм адсорбции, должны быть тогда заменены на a^* и b^* , определяемые соотношениями [336]:

$$a^* = ae \frac{\bar{V}_a P}{RT} \quad (\text{III. 18})$$

и

$$b^* = be \frac{\bar{V}_a P}{RT} \quad (\text{III. 18a})$$

Здесь величины a и b , строго говоря, — значения адсорбционных коэффициентов и, соответственно, упругости десорбции при $P=0$, практически не отличающиеся от значений их при невысоких давлениях; \bar{V}_a — парциальный молярный объем вещества в адсорбированном состоянии, принимаемый независимым от давления (т. е. адсорбированный слой считается несжимаемым). Уравнения (III.18) и (III.18a) вытекают из соотношения:

$$\frac{\partial \mu_a}{\partial P} = \bar{V}_a \quad (\text{III. 19})$$

(μ_a — химический потенциал вещества в адсорбированном состоянии), полученного ранее И. Р. Кричевским и Р. С. Кальварской [337] для адсорбции паров.

Выражения (III.18) и (III.18a) означают, например, что уравнение изотермы адсорбции (III.1) при высоких давлениях должно быть написано следующим образом:

$$\theta = \frac{ae \frac{\bar{V}_a P}{RT} p}{1 + ae \frac{\bar{V}_a P}{RT} p} \quad (\text{III. 20})$$

где, как и раньше, P — давление адсорбирующегося газа, p — летучесть адсорбированного слоя (поскольку в данном случае устанавливается адсорбционное равновесие, $p = P^*$, где P^* — летучесть, соответствующая давлению P).

2. Кинетика адсорбционных процессов в идеальном адсорбированном слое

Скорости адсорбции v_a и десорбции v_d , если молекула занимает на поверхности одно место, выражаются уравнениями [327]:

$$v_a = k_a P \theta_0 \quad (\text{III. 21})$$

и

$$v_d = k_d \theta, \quad (\text{III. 22})$$

где k_a и k_d — соответственно, константы скорости адсорбции и десорбции, P — давление адсорбирующегося газа ($P \neq p$).

Величины скорости адсорбции и десорбции выражают собой изменение степени покрытия поверхности в единицу времени.

В ходе адсорбционного процесса давление (или концентрация) адсорбирующегося вещества изменяется (за исключением случая, когда процесс ведется при постоянном давлении) и изменяется степень покрытия поверхности θ' ; очевидно, $\theta' = 0$ при $\tau = 0$ (τ — время). При достаточном больших τ достигается равновесие, тогда $P = p$ и $\theta' = \theta$ (θ — степень покрытия поверхности при установлении адсорбционного равновесия).

Суммарное изменение степени покрытия поверхности $d\theta'/d\tau$ может быть выражено разностью скоростей адсорбции и десорбции [338]

$$\frac{d\theta'}{d\tau} = v_a - v_d = k_a P (1 - \theta') - k_d \theta', \quad (\text{III.23})$$

откуда при постоянном давлении, после интегрирования, получается:

$$\theta' = \theta [1 - e^{-(k_a P + k_d) \tau}]. \quad (\text{III.24})$$

И. Кубокава [338] получил после дифференцирования уравнения (III.24) и его несложного преобразования следующую зависимость для суммарного изменения покрытия поверхности при постоянном давлении:

$$\frac{d\theta'}{d\tau} = k_a P e^{-\frac{k_a P}{\theta} \tau}, \quad (\text{III.25})$$

причем

$$\theta' = 1 - e^{-k_a P \tau}. \quad (\text{III.26})$$

Эти уравнения показывают, что чем меньше τ и θ' , тем больше скорость адсорбции и тем меньше скорость десорбции. Каждой величине θ' должно отвечать, как указывалось выше, некоторое значение p . В дальнейшем поэтому можно не делать различий между θ' и θ , когда не рассматривается зависимость степени покрытия от времени.

В случае, когда адсорбция сопровождается диссоциацией на две частицы, справедливы следующие уравнения:

$$v_a = k_a P \theta_0^2 \quad (\text{III.27})$$

и

$$v_d = k_d \theta^2, \quad (\text{III.28})$$

а при диссоциации на r частиц

$$v_a = k_a P \theta_0^r \quad (\text{III.29})$$

и

$$v_d = k_d \theta^r. \quad (\text{III.30})$$

В области Генри ($\theta_0 \approx 1$)

$$v_a \approx k_a P \quad (\text{III.31})$$

и v_d близка к нулю.

В области насыщений, напротив,

$$v_d \approx k_d \quad (\text{III.32})$$

и

$$v_a \approx \frac{k_a P}{a p} \quad [(\text{III.32a})]$$

Если молекула занимает при адсорбции несколько мест поверхности, без диссоциации, то выражения для скорости адсорбции и десорбции могут

усложниться в зависимости от симметрии решетки и степени подвижности адсорбированного слоя.

В простейшем случае, для подвижного слоя и не очень больших θ , могут быть справедливы те же уравнения скорости адсорбции с диссоциацией, однако точный анализ получающихся здесь зависимостей затруднен.

Величины констант скорости связаны со значениями энергии активации адсорбции и десорбции соотношениями, вытекающими из закона Аррениуса:

$$k_a = (k_a)_0 e^{-\frac{E_a}{RT}}, \quad (\text{III. 33})$$

$$k_d = (k_d)_0 e^{-\frac{E_d}{RT}}, \quad (\text{III. 34})$$

причем

$$\frac{k_a}{k_d} = a \quad (\text{III. 34a})$$

и, как уже указывалось [см. уравнение (II.44)]

$$E_d = E_a + q.$$

При высоких давлениях должны выполняться уравнения, аналогичные уравнениям (III.21) — (III.32a). В них величины давлений P должны быть заменены на летучести адсорбирующихся веществ P^* , а в выражениях степени покрытия поверхности θ должны входить значения летучести адсорбированного слоя (т. е. величины, находящиеся в равновесии с летучестью адсорбированных веществ в газовой фазе) и величины a^* или b^* , определяемые уравнениями (III.18) — (III.19) [336].

Следует также иметь в виду, что при высоких давлениях константы k_a и k становятся зависящими от давления. Для получения этой зависимости учитывается сжимаемость адсорбированного слоя при высоких давлениях [см. уравнение (III.19)], а также сжимаемость активированных комплексов, определяемая аналогичным уравнением

$$\frac{d\mu_t^0}{dP} = \bar{V}_t. \quad (\text{III. 35})$$

Отсюда, из равенства химических потенциалов адсорбированного слоя и активированных комплексов, получаются соотношения [336]:

$$k_a^* = k_a e^{-\frac{\bar{V}_t P}{RT}} \quad (\text{III. 36})$$

и

$$k_d^* = k_d e^{-\frac{(\bar{V}_t - \bar{V}_a)P}{RT}}, \quad (\text{III. 37})$$

определяющие изменения величин констант скорости адсорбции и десорбции при высоких давлениях, по сравнению с величинами k_a и k_d , которые в этих уравнениях, строго говоря, относятся к $P=0$; практически они характеризуют скорость адсорбции и десорбции при невысоких давлениях. Таким образом, при использовании в данном случае уравнений (III.21) — (III.32a) величины k_a и k_d должны быть заменены на k и k_d^* .

Изложенные закономерности справедливы только для случая идеального адсорбированного слоя. При этом должно быть справедливо условие, что величины констант скорости адсорбции и десорбции не зависят

от места и заполнения поверхности (поскольку все места энергетически равноценны); следовательно,

$$E_a = \text{const}, \quad (\text{III.38})$$

$$E_d = \text{const} \quad (\text{III.38a})$$

независимо от степени покрытия поверхности.

Таким образом, если в системе твердое тело — адсорбирующееся вещество адсорбционное равновесие выражается законом Лэнгмюра, то кинетика адсорбции и десорбции должна отвечать уравнениям (III.21) — (III.30), а величины энергии активации адсорбции и десорбции не должны зависеть от степени покрытия поверхности, как и величин теплот адсорбции.

В основе кинетических зависимостей адсорбции лежат те же постулаты, что и для адсорбционного равновесия; следовательно, справедливо и обратное требование: если кинетика адсорбции и десорбции выражается уравнениями (III.21) — (III.30) и выполняются условия (III.38) и (III.38a), то адсорбционное равновесие должно отвечать закону Лэнгмюра.

Таким образом, если кинетика адсорбционного процесса выражается уравнениями, отличающимися от приведенных здесь, и если не выполняются условия (III.38) и (III.38a), то для адсорбционного равновесия не может выполняться закон Лэнгмюра. Наконец, если в данном случае этот закон не применим, то и кинетика процесса не может быть выражена приведенными здесь зависимостями.

3. Реальный адсорбированный слой

Показателем протекания процесса в идеальном адсорбированном слое является выполнение следующей совокупности условий:

а) адсорбционное равновесие должно выражаться уравнением изотермы Лэнгмюра,

б) кинетика адсорбционных процессов должна выражаться приведенными выше уравнениями,

в) величины дифференциальных теплот адсорбции и энергии активации адсорбции не должны зависеть от степени покрытия поверхности.

Невыполнения хотя бы одного из данных условий достаточно, чтобы и другие условия не выполнялись, а следовательно, не соблюдались закономерности идеального адсорбированного слоя.

Рассмотрим, насколько отвечают представлениям об идеальном адсорбированном слое опытные закономерности химической адсорбции.

Уравнение изотермы Лэнгмюра, после того как оно было предложено, подтверждалось многими экспериментальными исследованиями. Теория «простой адсорбции» быстро завоевала признание.

Однако более точные эксперименты в дальнейшем показали в большинстве случаев иллюзорность выводов о выполнимости на опыте уравнений изотермы Лэнгмюра.

Проверка уравнения на опыте может дать надежные результаты только в том случае, если интервал изменения параметров достаточно велик. Так как один и тот же отрезок на небольшом участке может быть аппроксимирован разными кривыми, выполнение уравнения в небольшом интервале не дает оснований для однозначных суждений.

Опытные данные, подтверждавшие уравнение Лэнгмюра, обычно получались в небольшом интервале изменения равновесных давлений, как правило, — не более одного-двух порядков.

Проведение адсорбционных измерений в достаточно большом интервале изменений равновесных давлений примерно в миллион и более раз (т. е. шесть-семь порядков) показало, что адсорбционное равновесие

часто отвечает уравнениям других изотерм адсорбции. Так, еще ранее была предложена степенная изотерма адсорбции Фрейндлиха [339]

$$\theta = Cp^{1/n}, \quad (\text{III.39})$$

где C и n — постоянные, $n > 1$.

Степенная изотерма адсорбции наблюдалась в работах В. Франкенбурга [340], Р. Дэвиса [341], Н. П. Кейер и С. З. Рогинского [342—344] и во многих других исследованиях.

Для решения вопроса о справедливости уравнений Лэнгмюра большое значение имели электрохимические исследования. А. Н. Фрумкин и А. И. Шлыгин [345] с помощью предложенного ими метода кривых заряджения получили линейную зависимость равновесного потенциала платины в кислых растворах от количества пропущенного электричества.

Кривые аналогичной формы в дальнейшем были получены и в других работах (см., например, [346, 347]). Эта зависимость, в соответствии с законом Фарадея и формулой Нернста, означает линейную зависимость между количеством адсорбированного водорода (или степенью покрытия платины) и логарифмом равновесного давления водорода:

$$\theta = C_1 \lg p + C_2 \quad (\text{III.40})$$

(C_1 и C_2 — постоянные).

По электрохимическим данным, логарифмическая изотерма адсорбции (III.40) оказывается справедливой в очень большом интервале изменения равновесных давлений (изменение потенциала электрода на 0,2 в отвечает изменению p в 10^7 раз).

Логарифмическая изотерма адсорбции азота на железе была получена А. Е. Романушкиной, М. И. Темкиным и автором [153] методом адсорбционно-химических равновесий в большом интервале равновесных давлений, а затем для адсорбции кислорода [95—97] и водорода [141].

Таким образом, закономерности адсорбционного равновесия, если они изучены в достаточно большом интервале равновесных давлений, как показывают экспериментальные данные, не отвечают признакам идеального адсорбированного слоя.

Многочисленные экспериментальные данные показывают, что величины дифференциальных теплот химической адсорбции q часто уменьшаются с ростом заполнения поверхности θ ; последнее наблюдалось, например, для систем: O_2/C — с 220 до 60 ккал/моль [348], H_2/W — с 45 до 18 ккал/моль [349] и до 3 ккал/моль [528], N_2/W — с 75 до 10 ккал/моль [341], N_2/Fe — с 60 до 17 ккал/моль [153], с 70 до 16 ккал/моль [1158], H_2/Ni — с 22 до 4 ккал/моль [350], с 22 до 14 ккал/моль [141] и с 27 до 7 ккал/моль [351], $HCOOH/Ni$ — с 29 до 15 ккал/моль [352] и т. п. (см. также сводки [54, 353, 354]). При этом наблюдаются пропорциональность изменений величин q и θ ($-\Delta q \sim \Delta \theta$), или $-\Delta q \sim \Delta \lg \theta$, или же другие более сложные зависимости [54, 141, 153, 340, 341, 349, 355].

Таким образом, условие постоянства q в идеальном адсорбированном слое часто на опыте не выполняется.

Экспериментальные данные показывают широкое распространение экспоненциальной зависимости скорости адсорбции и десорбции от степени покрытия поверхности:

$$v_a = k_a P e^{-g\theta}, \quad (\text{III.41})$$

$$v_d = k_d e^{h\theta}, \quad (\text{III.42})$$

где g и h — постоянные.

Уравнение (III.41), которое при постоянном P эквивалентно уравнению:

$$v_a = k' e^{-g\theta}, \quad (\text{III.43})$$

было эмпирически получено С. З. Рогинским и Я. Б. Зельдовичем [356, 357] для системы CO/MnO_2 , а затем в многочисленных работах — для ряда систем (например, [54, 92, 141, 247, 338, 342, 358—365, 370, 1297, 1298]). Уравнение Рогинского — Зельдовича в зарубежных работах часто называют уравнением Еловича, так как одна из первых трактовок этого уравнения была дана С. Ю. Еловичем [366]. Методы определения констант в этом уравнении см. [370, 1297, 1298].

Уравнению (III.43) отвечает следующая зависимость степени покрытия поверхности от времени τ [357]:

$$\theta = k' \ln(\tau + \tau^0) \quad (\text{III.44})$$

(τ^0 — постоянная).

Изменение θ со временем, как показывает опыт, может носить и другой характер:

$$\theta = k\tau^{1/n} \quad (\text{III.45})$$

(n — постоянная). Это уравнение, впервые полученное Д. Бэнхемом и Ф. Бартом [367], также находит широкое распространение [54, 342, 343, 368].

Другой формой уравнения (III.45) является эмпирическое уравнение Т. Квана [369]:

$$\frac{d\theta}{d\tau} = k_a P\theta^{-m} - k_d \theta^n, \quad (\text{III.46})$$

где m и n — постоянные.

В некоторых случаях кинетические закономерности химической адсорбции могут быть и более сложными. Подробное рассмотрение уравнения Рогинского — Зельдовича и опытных данных по кинетике химической адсорбции проводится в обзоре М. Лоу [370]. Зависимость, отвечающую уравнению (III.42), наблюдал И. Лэнгмюр [319, 371].

Таким образом, опытные данные о кинетике адсорбционных процессов также указывают на отклонения от закона Лэнгмюра.

Многочисленные исследования показывают также, что обычно величина энергии активации адсорбции E_a возрастает с увеличением θ . Так, например, для системы H_2/ZnO величина E_a увеличивается с 1,3 до 11 ккал/моль [372], для системы $\text{H}_2/\text{MoO}_3 \cdot \text{ZnO}$ — с 15 до 25 ккал/моль [373], для системы H_2/MnO_2 — с 12 до 20 ккал/моль [54], N_2/Fe — от 16 до 27 ккал/моль [534] (см. сводки [54, 354]). Величины E_a линейно увеличиваются с заполнением поверхности (H_2/Ni) [355, 362].

Энергия активации десорбции E_d для систем H_2/W уменьшается с заполнением от 82 до 65 ккал/моль [149], для $\text{H}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3$ — с 45 до 15 ккал/моль [373], для $\text{C}_3\text{H}_8/\text{Cu}$ — с 11,1 до 7,4 ккал/моль [374].

Таким образом, наблюдаемые изменения величин E_a и E_d также свидетельствуют о невыполнении закономерностей идеального адсорбированного слоя.

Итак, реальные адсорбционные процессы по своим закономерностям отличаются от идеальных. Наблюдаемые на опыте закономерности можно назвать закономерностями в реальном адсорбированном слое [326]. Очевидно, что причиной отклонений от закономерностей идеальной адсорбции может быть невыполнение на опыте всех или некоторых постулатов, лежащих в основе закона Лэнгмюра.

Имеющиеся в литературе представления, кратко изложенные ниже, и основаны на предположениях о невыполнимости по крайней мере одного из этих постулатов.

4. Представления о переменном числе адсорбирующих мест

В ряде работ закономерности реального адсорбированного слоя трактуются с точки зрения изменения числа адсорбирующих мест. На такую возможность указывают электронно-микроскопические наблюдения изменений поверхности катализатора в ходе протекающей на ней реакции («каталитическая коррозия» [376]), а также изменения стационарного состава катализаторов в реакции [377—379]. Предполагается [380], что при этом возможны и изменения химического состава адсорбируемых веществ вследствие их взаимодействия с адсорбентом.

Ф. Ф. Волькенштейн [381] высказывает соображение, что адсорбирующими центрами поверхности являются микродефекты (беспорядки) — кристаллографические, электрические, химические. Число этих дефектов переменное: оно изменяется с температурой, при взаимодействии друг с другом и с адсорбирующимся веществом. Из этого следует, что при абсолютном нуле имеются только «биографические дефекты», а общее число дефектов должно достигать максимума при $T = \infty$ (хотя адсорбция тогда должна быть равна нулю). Изложенная концепция дает истолкование изотерм адсорбции в области Генри, степенной изотермы при $n = 1/2$ и объяснение непостоянства величин теплот адсорбции при разных степенях покрытия поверхности θ . Другие существенные вопросы (например, трактовка логарифмической изотермы и степенной изотермы при произвольных величинах показателей степени, кинетика адсорбционных процессов, характер изменения E_a и q при разных θ) в работе [381] не рассматриваются.

Представления о переменном числе микродефектов как адсорбирующих центров получили развитие и в дальнейших работах Ф. Ф. Волькенштейна и В. Л. Бонч-Бруевича [159, 382, 383] с точки зрения электронной структуры поверхности.

Х. О. Тейлор и Н. Тон [301, 359] предполагают, что на поверхности имеется переменное число адсорбирующих центров, образующихся в ходе самого каталитического или адсорбционного процесса, а не существующих заранее. «Плотность» таких центров принимается экспоненциально зависящей от θ , число центров изменяется в результате взаимодействия их друг с другом или же с адсорбирующимся веществом. Авторы объясняют таким путем кинетику адсорбции (уравнение Рогинского — Зельдовича (III.43)), а также изменения величин теплот адсорбции с покрытием поверхности. Как видно, эта теория имеет сходные предпосылки с концепцией Ф. Ф. Волькенштейна, хотя и по другому трактует природу адсорбционных центров. В ней произвольно принимается конкретный характер взаимодействия адсорбционных центров по аналогии с люминесценцией и фотопроводимостью. Закономерности адсорбционного равновесия, т. е. уравнения изотерм адсорбции, здесь не объясняются.

Возможность термической генерации активных мест поверхности окиси цинка при адсорбции водорода предполагается в работе [385], причем авторы считают этот процесс медленной стадией в химической адсорбции.

Представления, развиваемые В. В. Воеводским, Ф. Ф. Волькенштейном и Н. Н. Семеновым [266] о роли свободных валентностей в катализе и изменении их числа, а также о возможности «раскрытия валентностей» при повышении температуры также можно отнести к группе теорий, рассматривающих отклонения от первого постулата теории Лэнгмюра. Теория [266] рассматривает в основном конкретные механизмы процессов, но не общие закономерности адсорбции.

На возможность изменения числа соседних адсорбирующих мест в результате воздействия адсорбирующего вещества на электронную

структуру поверхности указывает также П. Ландсберг [386]. Ф. Стоун [247], Г. Скейт, Л. ван Рейен и В. Захтлер [387] отмечают возможность разрыва связей $[K]-[K]$ в приповерхностном слое с отрывом поверхностного соединения $[K]A$. Они рассматривают как бы адсорбцию поверхностного соединения $[K]A$ на приповерхностных атомах $[K]$, полагая, что уменьшение теплот адсорбции с заполнением поверхности, возможно, обусловлено затратой энергии на разрыв связей $[K]-[K]$. На этом основании авторы сомневаются в справедливости формулы (II.46).

В работах В. М. Грязнова с сотрудниками [388, 389] также учитывается подвижность поверхностных атомов катализатора и возможность перехода в подвижный слой атомов $[K]$ благодаря разрыву связей $[K]-[K]$. В отличие от представлений, развиваемых в работе [381], авторы считают, что переход к высоким температурам уменьшает число активных мест вследствие установления термодинамически равновесного состояния.

Изложенные представления в большинстве случаев трактуют частные вопросы, но не дают истолкования совокупности закономерностей реального адсорбированного слоя, наблюдаемых на опыте. Поэтому количественные закономерности адсорбционных процессов с точки зрения представлений о переменном числе адсорбирующих мест мы здесь рассматривать не будем.

5. Энергетическая неравноценность адсорбирующих мест

Большая группа представлений о реальном адсорбированном слое исходит из положения об энергетической неоднородности поверхности твердого тела.

Энергетическая неоднородность поверхности приводит к тому, что разные ее места обладают различной адсорбционной способностью. Это означает, что прочность связи одних и тех же поверхностных соединений на разных местах поверхности оказывается в общем случае неодинаковой. Причинами энергетической неоднородности могут быть разные виды неоднородности, приводящие к различиям поверхностных электронных уровней и к отличающимся друг от друга значениям работы выхода разных мест поверхности. Такая неоднородность может быть химической (обусловленной наличием на поверхности разных веществ, границ их раздела и примесей), кристаллографической (из-за наличия на поверхности разных граней и нестроенности решетки), неоднородностью, вызванной внешними воздействиями на твердое тело, и т. п. Благодаря этим причинам, величины энергии адсорбции могут изменяться при переходе от одних мест поверхности к другим.

Энергетическая неоднородность может дополнительно возникать и в ходе адсорбционного процесса в результате воздействия адсорбирующихся частиц на электронные уровни соседних мест поверхности [192, 374]. Такой вид неоднородности может рассматриваться как взаимодействие адсорбированных частиц.

Многочисленные экспериментальные данные о неоднородности поверхности твердых тел приведены в монографии С. З. Рогинского [54].

Эффектом неоднородности могут быть объяснены все основные закономерности реального адсорбированного слоя: характер адсорбционного равновесия (уравнения изотерм адсорбции), кинетика адсорбционных процессов (уравнения скорости адсорбции и десорбции), характер изменений величин теплот адсорбции и энергии активации. Кроме того, с тех же позиций могут быть объяснены наблюдаемые на опыте закономерности кинетики каталитических процессов, а также явления спекания и от-

равления катализаторов. Поэтому мы рассмотрим несколько подробнее развитие некоторых представлений об энергетической неоднородности поверхности катализаторов.

И. Лэнгмюр [391] уже в первых работах по теории адсорбции отметил возможность существования «кристаллических» и «аморфных» поверхностей с местами, обладающими разным числом остаточных валентностей. Он также указал путь рассмотрения адсорбционного равновесия на таких неоднородных поверхностях.

Дж. Констэбль [392] рассмотрел возможные причины неоднородности медного катализатора, указав, что ими являются:

а) наличие аморфного металла в гранулах на поверхности за счет нестроенности решетки,

б) аллотропические модификации,

в) изменения ориентации гранул.

Констэбль впервые провел также статистическое рассмотрение скорости процесса на неоднородной поверхности, чего мы еще коснемся ниже.

Исключительно важное значение для адсорбции и катализа имеет гипотеза Х. С. Тейлора о переменной активности каталитических поверхностей [393, 394], часто неточно называемая «теорией активных центров». Тейлор, исходя из представлений о кристаллографической неоднородности, дал модель поверхности твердого тела, отметив возможность разной адсорбционной способности и каталитической активности ее отдельных мест. Максимальную активность отдельных элементарных участков он далее связал с оптимальными межатомными расстояниями на поверхности, в соответствии с квантово-механическими расчетами [75].

В своих работах Тейлор рассматривает разные случаи переменной активности. В одних случаях наиболее активными могут быть выступающие атомы поверхности с наибольшим числом свободных валентностей. В частности, анализируя данные по адсорбции кислорода на угле [348], Тейлор принимает, что наибольшее значение теплоты адсорбции $q = 220 \text{ ккал/моль}$, промежуточное между значениями тепловых эффектов реакций $C_{(тв)} + O_{2(газ)} = CO_{2(газ)}$ и $C_{(газ)} + O_{2(газ)} = CO_{2(газ)}$ обусловлено адсорбцией на таких выступающих атомах.

Как подчеркивается в статье [394], в различных условиях может быть активной разная доля поверхности (а при очень высоких температурах — вся поверхность). В одних случаях доля активной поверхности может быть очень мала (см., например, [378]), в других случаях — велика.

Таким образом, суть представлений Тейлора заключается в предположении о неодинаковой адсорбционной способности и активности различных участков поверхности катализатора. Следует отметить, что представления, связывающие адсорбционную способность и каталитическую активность с наличием на поверхности небольшого числа особых «активных центров», одинаковых по своей адсорбционной способности и активности в отношении данного адсорбирующегося вещества, фактически не связаны с теорией Тейлора. Представления о таких «активных центрах» часто приводили к формальным и противоречивым трактовкам кинетических данных (примеры этого приведены в статье [326]).

Э. Кремер и С. Флюгге [395] обосновывают неоднородность поверхности катализатора с чисто энергетической точки зрения. Они считают, что различие энергии разных мест поверхности в ходе ее образования при температуре приготовления катализатора, отвечающее Максвелл-Больцмановскому распределению, сохраняется и при более низких температурах. Это означает, что Максвелл-Больцмановское равновесие «замораживается», приводя к энергетической неоднородности поверхности. Однако различие энергии отдельных мест при таком «замороженном»

равновесии должно было бы составлять в основном величину порядка kT (k — константа Больцмана), в то время как величины теплот адсорбции на опыте различаются во много раз больше.

Представления о химической и кристаллографической неоднородности используются, например, А. А. Баландиным и В. Э. Вассербергом [396, 397] для объяснения полученных ими данных о кинетике дегидратации спиртов в адсорбированном слое. Эти авторы наблюдали вначале увеличение константы скорости реакции с ростом степени покрытия смешанного окисного цинкалюминиевого катализатора. Такой эффект был объяснен ими тем, что выступающие места поверхности представляют собой чистую Al_2O_3 , а более активные границы раздела Al_2O_3 — ZnO находятся в углублениях поверхности. Первые порции спирта адсорбируются на выступах (Al_2O_3), а после их заполнения — в более активных «долинах», почему и возрастает скорость реакции.

Такая трактовка в данном конкретном случае отличается от обычных представлений о «пиках» как наиболее активных местах. Она развивается А. А. Баландиным [398] в связи с его представлениями о квазиоднородных поверхностях.

Отравление катализаторов малыми порциями ядов часто связывают с блокировкой этих «пиков». Такой механизм отравления не всегда обязателен. В работе А. Е. Романушкиной, М. И. Темкина и автора [153] было показано, что отравление поверхности (по-видимому, бутиловым спиртом) может затрагивать в первую очередь и наименее активные места. Последнее было объяснено тем, что большие молекулы яда «скачываются» с выступов на менее активные места поверхности.

В. Л. Бонч-Бруевич и Ф. Ф. Волькенштейн [382], а также Ш. М. Коган и В. Б. Сандомирский [284, 285] рассматривают природу энергетической неоднородности с точки зрения разных типов связей и электронных дефектов.

О. М. Полторак [400] показал возможность образования на твердых поверхностях кристаллографических дефектов, порядок величины которых может соответствовать величине концентрации активных мест поверхности. Дефекты поверхности твердого тела как ее адсорбционные центры рассматривают и другие авторы (например, [322, 1134]).

Одной из существенных причин неоднородности С. З. Рогинский [54, 401] считает влияние захватываемых поверхностью микропримесей.

Н. П. Кейер [342, 402] на основании представлений Ф. Ф. Волькенштейна предполагает, что неоднородность поверхности полупроводниковых катализаторов обусловлена влиянием заряженных дефектов, образующихся при введении примесей и изменяющих энергию электронов на поверхности.

Ф. Ф. Волькенштейн [159] считает, что прочность одной и той же адсорбционной связи может изменяться во времени (пульсировать). Данное явление, если оно имеет место, также можно рассматривать как эффект неоднородности (изменяющейся в ходе процесса).

Физическая картина неоднородности поверхности твердого тела подробно рассматривается в работе Дж. Парравано [390] с точки зрения образования дислокаций и роста «усов» (выступов). При этом отмечается динамический характер такой неоднородности, т. е. изменение числа и характера дислокаций во времени и в ходе адсорбционного и каталитического процесса. Активные места поверхности вольфрама, доступные для химической адсорбции азота, в работе [1139] трактуются как дислокации поверхности. Такого рода неоднородность поверхности вследствие образования дислокаций может возникать в результате холодной обработки металлов и других воздействий (см., например, [715, 1140—1142]).

Энергетическая модель неоднородной поверхности детально рассмотрена также в статье Дз. Гориути [1147]. Причины неоднородности по-

верхности кислотно-основных катализаторов-диэлектриков обсуждаются О. В. Крыловым [1191] с точки зрения их электронных свойств.

Как видно из изложенного, эффект неоднородности может трактоваться по-разному, однако наличие его, по-видимому, не вызывает сомнений. На этот эффект указывает и большое число микроскопических и электронно-микроскопических исследований, а также явления спекания и отравления катализаторов, подробно описанные в монографиях и обзорах (см., например, [52, 54, 213, 403]).

Подтверждением неоднородности каталитических поверхностей являются, например, результаты работы Х. С. Тейлора с сотрудниками [404, 405], где было показано, что при повышении температуры происходила быстрая десорбция части химически адсорбированного на катализаторах водорода, но затем вновь медленная его адсорбция в количествах, превышавших десорбированные.

Ряд исследований доказывает неодинаковую адсорбционную способность и каталитическую активность разных граней кристаллов [77, 406], работа выхода электрона для которых также различна [52, 406, 407].

Наличие неоднородности поверхности катализаторов подтверждено и с помощью изотопных методов, кратко рассматриваемых ниже.

Дифференциальный изотопный метод. При наличии неоднородности поверхности можно ожидать изменений изотопного состава десорбирующегося газа, происходящих из-за того, что порции газа, адсорбированного в последнюю очередь, удаляются первыми в ходе десорбции. Этот дифференциальный изотопный метод, предложенный С. З. Рогинским и О. М. Тодесом [408], был развит Н. П. Кейер [409, 410]. Метод применен для суждения о неоднородности поверхности никеля, закиси никеля, окиси цинка, угля и других адсорбентов с использованием изотопов водорода, углерода и йода.

Во всех случаях применения дифференциального изотопного метода был найден положительный эффект, т. е. было показано, что поверхность адсорбентов неоднородна. Аналогичный метод был применен Дж. Каммером и П. Эмметом [411], см. также работы [1294, 1295].

Применение дифференциального изотопного метода основано на предположении, что адсорбированный слой неподвижен, т. е. в процессе десорбции занятые места поверхности не перераспределяются. Поэтому здесь существенен лишь положительный результат: отсутствие эффекта еще не говорит об отсутствии неоднородности. Однако отмечается [141], что при высоких температурах опыта, необходимых для полной десорбции, не исключено перераспределение адсорбированных частиц.

Так, Р. Зурман с сотрудниками [227], применив дифференциальный изотопный метод для выяснения вопроса о неоднородности поверхности никелевых пленок, показали наличие неоднородности при низких температурах, но отсутствие ее при комнатных температурах. Последнее авторы связывают с возникающей поверхностной подвижностью.

Кроме того, не исключено также покрытие поверхности на местах с меньшей адсорбционной способностью до полного заполнения мест с большей адсорбционной способностью вследствие наложения эффекта взаимного отталкивания.

Анализ возможностей дифференциального изотопного метода дан также в работе Т. Тойа [419], где отмечается, что этот метод должен быть эффективен при полном покрытии поверхности (т. е. в условиях, неблагоприятных для поверхностной миграции).

Дз. Гориути и Т. Тойа [1188] считают, что при использовании дифференциального изотопного метода такой же эффект возможен и вследствие преобладания взаимодействия адсорбированных частиц.

Изменение доли адсорбированного вещества, участвующего в изотопном обмене. В изотопном обмене адсор-

бированного вещества с газовой фазой участвуют, в зависимости от температуры, разные количества этого вещества. Такой эффект, указывающий на неодинаковую прочность связи с различными местами поверхности, наблюдался для спирта на окиси цинка [412], водорода на платине [413], вольфраме [87] и никеле [141].

Изменение скорости изотопного обмена. Если поверхность катализатора однородна, то при ее полном покрытии скорость изотопного обмена адсорбированного вещества с газовой фазой должна быть одинаковой на разных частях поверхности, а на неоднородной поверхности — различной. Последнее наблюдалось в ряде работ [87, 141, 368, 412—414, 543] и использовалось для суждения о характере неоднородности [343, 414].

Изменение величин энергии активации. В ходе реакции изотопного обмена наряду с уменьшением ее скорости возрастает величина энергии активации, что было показано Н. П. Кейер [343] для ряда систем (ZnO , Al_2O_3 , Ni , Cu).

Часть упомянутых выше изотопных методов, однако, не дает возможности для альтернативного суждения о природе отклонений от идеального адсорбированного слоя. Наряду с выводами о неоднородности, результаты применения этих изотопных методов могут свидетельствовать и о наличии взаимного влияния (см. ниже) или о наложении обоих факторов (например, по изменению скорости обмена). В определенных условиях, исключая взаимное влияние, как отмечено Н. П. Кейер [415], такие результаты должны свидетельствовать о неоднородности поверхности. Подробный анализ возможностей изотопных методов дан С. З. Рогинским [416—418].

В общем случае эффект неоднородности может играть основную или подчиненную роль в закономерностях реального адсорбированного слоя.

Теория процессов на неоднородных поверхностях исходит из предположения о преобладающей роли эффекта неоднородности, что позволяет поэтому не учитывать другие возможные эффекты. Эта теория дает детальную количественную трактовку закономерностей адсорбционных и каталитических процессов в реальном адсорбированном слое, поэтому она ниже рассмотрена более подробно.

6. Адсорбционное равновесие на неоднородных поверхностях

Основой рассмотрения энергетической неоднородности является статистический подход, т. е. учет и суммирование закономерностей на очень большом числе разных участков поверхности.

Теория процессов на неоднородных поверхностях рассматривает поверхность твердого тела состоящей из конечного числа элементарных мест (участков), адсорбционная способность которых в общем случае различна. Для данной системы поверхность — адсорбированное вещество каждое место может быть охарактеризовано соответствующей величиной свободной энергии адсорбции. Эта величина, как правило, изменяется при переходе от одного места к другому.

Предполагается, что энтропия адсорбции одинакова на разных участках поверхности, т. е. на них сохраняется одно и то же число степеней свободы адсорбированного слоя*. Поэтому изменения свободной энергии в данном случае эквивалентны изменениям энергии (теплоты) адсорбции.

* Как вытекает из работы [146], это положение может оправдываться не всегда, однако в первом приближении оно не вызывает сомнений.

Таким образом, теория предполагает, что различные элементарные места неоднородной поверхности характеризуются конечными значениями теплот адсорбции от $q_0 = q_{\max}$ до $q_1 = q_{\min}$. Этому соответствует изменение величин адсорбционных коэффициентов от $a_0 = a_{\max}$ до $a_1 = a_{\min}$, а также обратных им величин упругости десорбции от $b_0 = b_{\min}$ до $b_1 = b_{\max}$.

Число элементарных мест на поверхности очень велико (порядка 10^{15} на 1 см^2); среди них можно выделить группы мест, на которых величины b изменяются не более, чем на бесконечно-малую величину. Эти i -тые места или группы мест характеризуются значениями теплоты адсорбции от q_i до $q_i + dq$, а также величинами a_i и b_i :

$$a_i = A_0 e^{q_i/RT} \quad (\text{III.47})$$

и

$$b_i = B_0 e^{-q_i/RT} \quad (\text{III.48})$$

Величины A_0 и B_0 , в соответствии со сказанным выше, рассматриваются постоянными на всех местах поверхности.

Поскольку предполагается отсутствие какого-либо взаимного влияния адсорбированных частиц, адсорбционное равновесие на данной группе мест должно отвечать закону Лэнгмюра. Следовательно, вероятность (σ_i) заполнения данного места или степень покрытия данной группы мест при определенном p для случая адсорбции без диссоциации выразится уравнением:

$$\sigma_i = \frac{a_i p}{1 + a_i p} \quad (\text{III.49})$$

или

$$\sigma_i = \frac{(a_i p)^{1/r}}{1 + (a_i p)^{1/r}} \quad (\text{III.50})$$

(для адсорбции с диссоциацией на r частиц).

Для однородной поверхности величины σ_i и θ равнозначны.

Летучесть адсорбированного слоя p должна быть одинаковой для любого места поверхности. Это достигается благодаря равновесию с газовой фазой или поверхностной миграции. В противном случае различие величин p на разных местах поверхности вызвало бы перераспределение их заполнения до установления величины p , одинаковой и равновесной для всех участков.

Из уравнения (III.49), переписанного в форме

$$\sigma_i = \frac{p}{p + b_i}, \quad (\text{III.51})$$

видно, что величина b_i показывает, при каком равновесном давлении $\sigma_i = 1/2$. Участки, для которых $b_i \gg p$, характеризуются малой адсорбционной способностью; для их заполнения необходимо, чтобы величины p были велики. Напротив, участки, для которых $b_i \ll p$, обладают высокой адсорбционной способностью, так как они заполняются уже при малых p .

Статистический подход к процессам на неоднородных поверхностях оказывается необходимым при достаточно больших изменениях

адсорбционной способности. Тогда на поверхности твердого тела всегда должны быть участки, характеризующиеся теплотой адсорбции q_i , так что

$$\left. \begin{aligned} q_0 > q_i > q_1, \\ a_0 \gg a_i \gg a_1, \\ b_0 \ll b_i \ll b_1. \end{aligned} \right\} \quad (\text{III.52})$$

Первое статистическое рассмотрение адсорбционного равновесия на неоднородных поверхностях в общем виде было дано И. Лэнгмюром [39]. Для «кристаллической» поверхности (согласно терминологии Лэнгмюра) с небольшим числом разных групп участков или их прерывным изменением он выразил степень покрытия как сумму:

$$\theta = \sum_i \left(\frac{a_i p}{1 + a_i p} \right). \quad (\text{III.53})$$

Для «аморфных» поверхностей с большим числом разных участков, характеризующихся непрерывным изменением адсорбционной способности, как указал Лэнгмюр, сумма должна быть заменена интегралом:

$$\theta = \int \frac{a_i p}{1 + a_i p} ds. \quad (\text{III.54})$$

В этом выражении s — некоторый параметр, характеризующий относительную долю i -тых участков поверхности.

Уравнение (III.54) лежит в основе статистики процессов на неоднородных поверхностях. Как видно, оно исходит из предположения о сохранении закона идеального адсорбированного слоя для отдельных элементарных участков. В этом выражается важнейшая роль закона Лэнгмюра в теории адсорбции и катализа.

Если все участки поверхности мысленно расположить в порядке убывающей адсорбционной способности и каждый из них характеризовать некоторым номером l при общем числе их L , то

$$s = \frac{l}{L}. \quad (\text{III.55})$$

Величина s показывает долю участков с адсорбционной способностью, большей и равной заданной, т. е. это — относительное число мест с теплотами адсорбции от q до q_0 .

Величина s может изменяться от 0 до 1. Очевидно, в разных случаях относительная доля участков с большой, средней или малой адсорбционной способностью будет различна.

Рассматриваемые здесь величины теплот адсорбции q характеризуют не определенное заполнение поверхности (как изостерные теплоты адсорбции), а энергию адсорбции на определенных местах поверхности. Поэтому эти величины должны выражаться следующим образом:

$$\left(\frac{\partial \ln b}{\partial T} \right)_s = \frac{q_s}{RT^2}. \quad (\text{III.56})$$

Такие величины называют характеристическими теплотами адсорбции [133] в отличие от изостерных теплот адсорбции, определяемых уравнением (II.17).

Величины характеристических теплот адсорбции не доступны опытным измерением, так как на опыте каждому заполнению отвечает покрытие разных мест поверхности.

Однако, как будет видно дальше, изменения величин характеристических теплот адсорбции могут быть увязаны с изменениями изостерных (дифференциальных) теплот адсорбции.

Каждой величине параметра s должно отвечать определенное значение характеристической теплоты адсорбции q , т. е. отрезок интервала от q_0 до q_s . Следовательно, эти величины связаны функциональной зависимостью

$$s = s(q) \quad (III.57)$$

и

$$ds = \psi(q) dq. \quad (III.58)$$

Функция (III.57) непрерывна и монотонна, поэтому должна выполняться и обратная зависимость:

$$\left. \begin{aligned} q_s &= q(s), \\ a_s &= a(s), \\ b_s &= b(s). \end{aligned} \right\} \quad (III.59)$$

Вид этих функциональных зависимостей указывает на характер распределения участков неоднородной поверхности по теплотам адсорбции (индексы s и i равнозначны).

Физическая природа таких зависимостей и разные виды распределений на неоднородной поверхности рассмотрены в монографии С. З. Рогинского [54].

Одна неоднородная поверхность может отличаться от другой граничными значениями характеристических теплот адсорбции q_0 и q_1 , а также видом функциональных зависимостей (III.57)—(III.59). Характер этих функций определяет суммарную степень покрытия поверхности, в соответствии с уравнением (III.54), которое может быть теперь переписано в виде:

$$\theta = \int_0^1 \frac{a(s) p}{1 + a(s)p} ds \quad (III.60)$$

или

$$\theta = \int_{q_0}^{q_1} \frac{a(q) p \psi(q) dq}{1 + a(q)p}. \quad (III.61)$$

Отметим еще раз, что хотя величины θ , σ_i и s имеют одни и те же пределы, физический смысл их совершенно различен. Величина θ показывает долю заполнения всей поверхности как функцию p , величина σ_i — вероятность или степень заполнения участков с данной адсорбционной способностью при заданном p , параметр s — долю участков, обладающих адсорбционной способностью, большей и равной заданной.

Уравнения (III.60) или (III.61) являются общим выражением изотермы адсорбции (для рассматриваемого случая адсорбции без диссоциации) на неоднородной поверхности. Подстановка значений разных функций $s(q)$ или $a(s)$ должна вести к конкретным изотермам адсорбции. Они охватывают весь интервал адсорбции — от $\theta=0$ до $\theta=1$, поскольку исходные выражения (III.49) справедливы для всего интервала, а пределы интегрирования охватывают всю поверхность.

1) Области малых и больших заполнений поверхности

Прежде всего следует рассмотреть, каким закономерностям адсорбционного равновесия отвечают уравнения (III.60) и (III.61) при малых и больших покрытиях поверхности.

Для малых заполнений поверхности на любых ее местах при данной p должно выполняться условие $a_1 p \ll 1$. Поэтому

$$\theta = \bar{a} p, \quad (III.62)$$

где

$$\bar{a} = \int_0^1 a(s) ds = \int_{q_1}^{q_0} a(q) \psi(q) dq, \quad (III.63)$$

т. е. \bar{a} представляет собой число, зависящее от значений q_1 , q_0 и вида функции $\psi(q)$.

Таким образом, характер адсорбционного равновесия в области малых заполнений поверхности должен выполняться закон Генри, как и для адсорбционного равновесия на однородной поверхности. Отличие реального адсорбированного слоя от идеального, с этой точки зрения, сводится к различиям в величине коэффициента пропорциональности уравнения (III.62). Если $a(s) = \text{const}$ (т. е. поверхность однородна), то $\bar{a} = a$ — в соответствии с уравнением (III.13). Различия в характере неоднородности поверхности в области малых заполнений поверхности могут сводиться лишь к разным значениям коэффициента \bar{a} , но с сохранением вида зависимости, отвечающей закону Генри.

Аналогично этому, для случая адсорбции с диссоциацией на r частиц в области малых заполнений

$$\theta \approx \bar{a}' p^{1/r}, \quad (III.64)$$

где

$$\bar{a}' = \int_0^1 a^{1/r}(s) ds = \int_{q_1}^{q_0} a^{1/r}(q) \psi(q) dq. \quad (III.65)$$

Таким образом, характер адсорбционного равновесия в области малых заполнений поверхности не изменяется при переходе от процесса в идеально адсорбированном слое к процессу на неоднородной поверхности.

В области больших заполнений поверхности на всех ее местах при данном p должно выполняться условие $a_1 p \gg 1$. Поэтому

$$1 - \theta \approx \bar{b}/p, \quad (III.66)$$

т. е.

$$\theta \approx 1 - \bar{b}/p, \quad (III.67)$$

где

$$\bar{b} = \int_0^1 \frac{ds}{a(s)} = \int_{q_1}^{q_0} \frac{\psi(q) dq}{a(q)}. \quad (III.68)$$

Сравнение с уравнением (III.15) показывает, что в этой области сохраняется та же зависимость, что и для идеального адсорбированного слоя. Различие опять сводится к значениям коэффициентов пропорциональности. При этом $\theta \approx 1$ для достаточно больших p .

Таким образом, форма зависимости адсорбционного равновесия в областях малых и больших заполнений поверхности не должна различаться в идеально адсорбированном слое и на неоднородной поверхности, независимо от характера изотерм адсорбции. Следовательно, критерием выполнимости уравнений изотерм адсорбции во всем интервале степеней покрытия поверхности может служить переход этих уравнений в аналогичные для разных случаев выражения, соответственно, для больших и малых величин θ .

2) Область средних заполнений поверхности

Если неоднородность поверхности достаточно велика, то всегда можно выделить область равновесных давлений p , для которой будут выполнены условия

$$\left. \begin{aligned} a_0 p &\gg 1, \\ a_1 p &\ll 1 \end{aligned} \right\} \quad (III.69)$$

или, что то же,

$$b_0 \ll p \ll b_1. \quad (III.70)$$

Эти условия и характеризуют область средних заполнений поверхности [331]. Они означают, что места, характеризующиеся малой адсорбционной способностью, остаются практически пустыми, а места с большой адсорбционной способностью практически полностью заняты.

3) Логарифмическая изотерма адсорбции

Анализ закономерностей реального адсорбированного слоя, приводящих к логарифмической изотерме адсорбции, был дан М. И. Темкиным [331]. Он рассмотрел распределение по теплотам адсорбции, отвечающее зависимости:

$$\varphi(q) = \text{const} \quad (III.71)$$

или, что то же,

$$q_s = q_0 - Cs \quad (III.72)$$

(C — постоянная), означающее, что

$$a_s = a_0 e^{-fs}, \quad (III.73)$$

$$b_s = b_0 e^{fs}, \quad (III.74)$$

где

$$f = \frac{C}{RT} = \frac{q_0 - q_1}{RT}. \quad (III.75)$$

Из уравнения (III.75) следует, если учесть уравнение (III.47) и постоянство значений A_0 на всех местах поверхности, что

$$f = \ln \frac{a_0}{a_1}. \quad (III.76)$$

Это — простейший вид распределения, когда на поверхности имеется одинаковое число участков разных сортов. Такое распределение обычно называют равномерным, а характеризующую им поверхность — равномерно-неоднородной [54]. Естественно, что это распределение может являться аппроксимацией более сложных соотношений различных мест поверхности, однако, как будет видно из дальнейшего изложения, оно хорошо отражает опытные закономерности.

Подстановка значений функций (III.73) — (III.75) в уравнения (III.60) или (III.61) приводит к уравнению изотермы адсорбции

$$\theta = \frac{1}{f} \ln \frac{1 + a_0 p}{1 + a_1 p}, \quad (III.77)$$

названной квазилогарифмической [331].

Квазилогарифмическая изотерма адсорбции была получена в полном виде для адсорбции азота на железе в работах А. Е. Романушкиной, М. И. Темкина и автора [153] в интервале равновесных давлений от $5 \cdot 10^{-5}$ до $3,4$ мм рт. ст. и Л. И. Лукьяновой, М. И. Темкиным и автором в интервале от $2,2 \cdot 10^{-5}$ до 49 мм рт. ст.

График этой изотермы в координатах $\Gamma - \lg p$ (Γ — количество адсорбированного азота, p — его летучесть в атм) приведен на рис. 11.

При малых покрытиях поверхности $a_0 p \ll 1$ и $a_1 p \ll 1$, разложение в ряд уравнения (III.77) с ограничением первым членом разложения приводит к выражению:

$$\theta \approx \frac{a_0 - a_1}{f} p \quad (\text{III. 78})$$

или, так как $a_0 \gg a_1$,

$$\theta \approx \frac{a_0}{f} p. \quad (\text{III. 79})$$

Как видно, изотерма (III.77) при малых покрытиях поверхности переходит в уравнение для области Генри. В отличие от идеального адсорбированного слоя коэффициент пропорциональности равен $\frac{a_0}{f}$ вместо a [см. уравнение (III.13)].

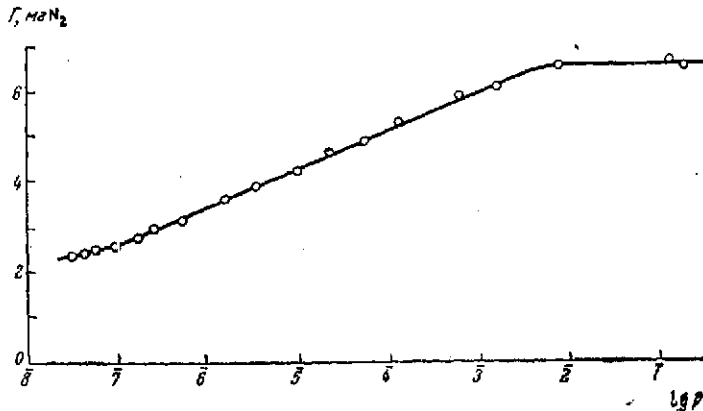


Рис. 11. Изотерма адсорбции азота на железе при 350° С

В области насыщения $a_0 p \gg 1$ и $a_1 p \gg 1$. Учитывая уравнение (III.76), получаем из уравнения (III.77):

$$\theta \approx 1 - \frac{b_1}{fp}, \quad (\text{III. 80})$$

и при больших p следует, что $\theta \approx 1$.

Следовательно, квазилогарифмическая изотерма отвечает указанным выше основным требованиям.

Для адсорбции, сопровождающейся диссоциацией на две частицы, аналогичным путем получается уравнение квазилогарифмической изотермы [331] в виде:

$$\theta = \frac{1}{f} \ln \left[\frac{1 + (a_0 p)^{1/2}}{1 + (a_1 p)^{1/2}} \right]^2, \quad (\text{III. 81})$$

а для адсорбции с диссоциацией на r частиц — уравнение

$$\theta = \frac{1}{f} \ln \left[\frac{1 + (a_0 p)^{1/r}}{1 + (a_1 p)^{1/r}} \right]^r. \quad (\text{III. 82})$$

Как видно, из уравнения (III.82) для области малых заполнений поверхности следует:

$$\theta \approx \frac{r}{f} a^{1/r} p^{1/r}. \quad (\text{III. 83})$$

В области средних заполнений, для которой $a_0 p \gg 1$ и $a_1 p \ll 1$, уравнения квазилогарифмической изотермы приближенно выражаются

уравнением логарифмической изотермы адсорбции (независимо от наличия или отсутствия диссоциации при адсорбции):

$$\theta = \frac{1}{f} \ln a_0 \rho. \quad (\text{III.84})$$

Уравнение (III.84) вскрывает смысл постоянных в уравнении (III.40).

Из уравнения логарифмической изотермы с учетом соотношений (II.17), (III.47) и (III.75) получается следующая зависимость изостерных (дифференциальных) теплот адсорбции от степени покрытия поверхности [331]:

$$q_\theta = q_0 - C\theta, \quad (\text{III.85})$$

где постоянная C определяется равенством (III.75).

Как видно, функция $q_\theta(\theta)$ такова же, как функция $q_s(s)$ [см. соотношение (III.72)]. Совпадение этих функций — характерная особенность равномерно-неоднородной поверхности [133, 331].

Уравнению (III.85) отвечает следующее изменение величин адсорбционных коэффициентов с заполнением поверхности:

$$a_\theta = a_0 e^{-f\theta}. \quad (\text{III.86})$$

Таким образом, наблюдаемое на опыте линейное уменьшение изостерных (дифференциальных) теплот адсорбции с заполнением поверхности должно иметь место, если адсорбционное равновесие характеризуется логарифмической изотермой.

Это означает, что, с точки зрения теории процессов на неоднородных поверхностях, равномерному распределению неоднородной поверхности по теплотам адсорбции должны отвечать логарифмическая изотерма и линейное падение величин дифференциальных теплот адсорбции с заполнением поверхности.

Химический потенциал адсорбированного слоя μ_a на равномерно-неоднородной поверхности выражается уравнением [96]:

$$\mu_a = (\mu_a^0)_0 - RT \ln \frac{e^{\frac{C\theta}{RT}} - 1}{1 - e^{-\frac{C(1-\theta)}{RT}}}, \quad (\text{III.87})$$

где $(\mu_a^0)_0$ — стандартное значение химического потенциала на местах с наибольшей адсорбционной способностью, а C также определяется равенством (III.75).

Области средних заполнений равномерно-неоднородной поверхности отвечает линейное изменение химического потенциала адсорбированного слоя [96, 97]:

$$\mu_a = (\mu_a^0)_0 + C\theta. \quad (\text{III.88})$$

Энтропия адсорбированного слоя в этой области не изменяется (т. е. ее конфигурационное слагаемое равно нулю [97]).

Изменения энтропии для области малых и больших заполнений равномерно-неоднородной поверхности выражаются, как показано нами [96], соответственно уравнениями:

$$S = S_a^0 - R \ln \frac{C\theta}{eRT} \quad (\text{III.89})$$

$$S = S_a^0 + R \ln \frac{C(1-\theta)}{eRT}. \quad (\text{III.90})$$

(S_a^0 — слагаемое, независящее от заполнения поверхности).

Из уравнений (II.7), (III.73) и (III.75) следует, что при переходе от одного места поверхности к другому стандартное изменение свободной энергии адсорбированного слоя (или химический потенциал) линейно увеличивается с параметром s :

$$\Delta G_a^0 = (\Delta G_a^0)_0 + Cs, \quad (\text{III.91})$$

где $(\Delta G_a^0)_0$ — часть стандартного изменения свободной энергии, постоянная на всех участках.

Характерной особенностью логарифмической изотермы является то, что хотя она справедлива только для области средних заполнений поверхности, она выполняется в очень большом интервале равновесных давлений. В самом деле, для идеального адсорбированного слоя изменению p в 100 раз (например, от $p=0,1b$ до $p=10b$), согласно уравнению (III.2), отвечает изменение θ от 0,09 до 0,91. Следовательно, в случае идеального адсорбированного слоя изменение равновесного давления в 100 раз может привести к охвату почти всего интервала адсорбции, т. е. области Генри, области средних заполнений и области насыщения. Для равномерно-неоднородной поверхности изменение p в 100 раз означает изменение θ всего в 2 раза, как это вытекает из уравнения (III.84). Так, например, интервал изменения теплот адсорбции $q_0=50$ ккал/моль и $q_1=10$ ккал/моль отвечает различию величин b_0 и b_1 при температуре $\sim 150^\circ\text{C}$ в 10^{20} раз и $f=47$. Если значение p изменяется в 100 раз (например, от $p=100 b_0$ до $p=10\,000 b_0$), то величина θ изменится только от 0,09 до 0,18. Таким образом, область средних заполнений равномерно-неоднородной поверхности как бы «раздвигается» в результате последовательного заполнения разных участков. Поэтому при осуществлении процесса на неоднородной поверхности весьма вероятно, что он будет протекать в области средних заполнений поверхности.

Подробнее рассмотрение вопросов, относящихся к логарифмической изотерме адсорбции, необходимо потому, что она является одной из наиболее часто встречающейся на опыте изотермы, наряду со степенной изотермой адсорбции.

4) Степенная изотерма адсорбции

Анализ зависимостей, ведущих к степенной изотерме Фрейндлиха, был впервые дан Я. Б. Зельдовичем [420].

Аппроксимировав уравнение (III.49) двумя линейными функциями, Зельдович после их подстановки в уравнение (III.54) и двукратного дифференцирования показал, что степенная изотерма (III.39)

$$\theta = Cp^{1/n}$$

соответствует распределению

$$\psi(a) = \frac{\sin \frac{\pi}{n}}{\pi} Ca^{-\frac{1}{n}}, \quad (\text{III.92})$$

что эквивалентно распределению

$$\psi(q) = C'e^{-\gamma q} \quad (\text{III.93})$$

или

$$a_i = a_0 s^{-n}, \quad (\text{III.94})$$

где C и C' — постоянные, $\gamma = 1/n$.

Это распределение, называемое С. З. Рогинским [54] экспоненциальным, ведет к логарифмической зависимости характеристических теплот адсорбции

$$q_s = q_1 - n \ln s. \quad (\text{III.95})$$

Данная зависимость справедлива не во всем интервале элементарных участков, так как при $s=0$ из нее следует $q_s = \infty$. Другими словами, это означало бы наличие на поверхности мест с бесконечно-большой адсорбционной способностью. Такой результат — следствие приближенности рассмотрения. Если учесть, что степенная изотерма адсорбции применима, подобно логарифмической изотерме, лишь в области средних заполнений, тогда рассмотрение концов интервала не является необходимым.

В связи с этим М. И. Темкиным была указана возможность другой зависимости, также отвечающей степенной изотерме:

$$q_s = q_0 - nRT \ln(1 + ms), \quad (\text{III.96})$$

где m — постоянная. При этом

$$a_s = a_0(1 + ms)^{-n}. \quad (\text{III.97})$$

Такая зависимость эквивалентна обрыву распределения с обеих сторон, т. е. $q = q_0$ при $s=0$ и $q = q_1$ при $s=1$.

Величина n , входящая в показатель степени, должна быть обратно пропорциональна абсолютной температуре [420]:

$$n = \frac{C_1}{RT} \quad (\text{III.98})$$

(C_1 — постоянная). Эта зависимость подтверждается опытными данными [340, 341].

Итак, степенная изотерма адсорбции должна быть выполнима в области средних заполнений поверхности. Как и в случае логарифмической изотермы, уравнение данной изотермы может рассматриваться как приближенное выражение уравнения полной изотермы для всего интервала адсорбции.

Уравнение такой изотермы М. И. Темкин и В. Г. Левич [133] дают в следующем виде:

$$\theta = \frac{1}{n} \left(\frac{1}{b_1^{1/n} - b_0^{1/n}} \right) p^{1/n} \int_{\frac{b_0}{p}}^{\frac{b_1}{p}} \left(\frac{b_i}{p} \right)^{\left(\frac{1}{n} - 1\right)} \frac{db}{p + b_i}, \quad (\text{III.99})$$

где величины b_i определяются уравнением (III.48).

Уравнение (III.99) и приводит к степенной изотерме в области средних заполнений поверхности:

$$\theta = \frac{1}{n} \left(\frac{1}{b_1^{1/n} - b_0^{1/n}} \right) \frac{\pi}{\sin \frac{\pi}{n}} p^{1/n}, \quad (\text{III.100})$$

т. е. к уравнению (III.39), где

$$C = \frac{\pi}{n \sin \frac{\pi}{n}} \left(\frac{1}{b_1^{1/n} - b_0^{1/n}} \right). \quad (\text{III.101})$$

Этим выражением вскрывается смысл постоянной в уравнении изотермы Фрейндлиха (III.39).

Т. Кван [369], рассматривая степенную изотерму адсорбции, предположил, что она выполнима и для области насыщений, если выполняется условие

$$C = \frac{1}{p_m^{1/n}}, \quad (\text{III.102})$$

где p_m — давление, отвечающее насыщению поверхности. При подстановке уравнения (III.102) в уравнение (III.39) получается $\theta=1$. Такое предположение, однако, искусственно и в нем нет необходимости, поскольку степенная изотерма должна быть справедлива только для области средних заполнений поверхности [133].

Степенной изотерме отвечает логарифмическое изменение дифференциальных (изостерных) теплот адсорбции с заполнением

$$q_\theta = q^* - n \ln \theta, \quad (\text{III.103})$$

где

$$q^* = q_1 - C_1 \ln \frac{n}{\pi} e^{\left(1 + \sin \frac{\pi}{n} - \frac{1}{n} \operatorname{ctg} \frac{\pi}{n}\right)}. \quad (\text{III.104})$$

Зависимость (III.103) получена с помощью уравнений (II.17), (III.98) и (III.100), если $b_1 \gg b_0$. Она подтверждается опытными данными [340, 341].

Строгое совпадение функций $q_s(s)$ и $q_\theta(\theta)$, как было показано [133], возможно только для равномерно-неоднородной поверхности.

Уравнение (III.103) отвечает логарифмическому изменению химического потенциала адсорбированного слоя μ_a в области средних заполнений экспоненциально-неоднородной поверхности (при $b_1 \gg b_0$):

$$\mu_a = \mu_a^* + C_1 \ln \theta, \quad (\text{III.105})$$

где

$$\mu_a^* = (\mu_a^0)_1 + C_1 \ln \frac{\frac{\pi}{n}}{\sin \frac{\pi}{n}} \quad (\text{III.105a})$$

$\{(\mu_a^0)_1$ — стандартное значение химического потенциала адсорбированного слоя на местах с наименьшей адсорбционной способностью].

Переходя от уравнения (III.105) к выражению для энтропии адсорбированного слоя

$$S_a = - \left(\frac{\partial \mu_a}{\partial T} \right)_\theta, \quad (\text{III.106})$$

мы видим, что S_a не зависит от θ , т. е. в области средних заполнений конфигурационный член энтропии равен нулю (как и для равномерно-неоднородной поверхности).

Таким образом, выполнимость уравнения степенной изотермы адсорбции и логарифмический закон уменьшения дифференциальных теплот адсорбции с заполнением должны указывать на протекание процесса в области средних заполнений поверхности с экспоненциальным распределением по теплотам адсорбции. При малых покрытиях поверхности уже должна выполняться зависимость, отвечающая закону Генри. Это также подтверждается опытными данными [340, 341].

Работы, в которых получалась изотерма Фрейндлиха и при малых равновесных давлениях, указывают, по-видимому, на то, что адсорбционная способность поверхности была настолько велика, что в условиях опытов сразу реализовывалась область средних заполнений.

Мы уже отмечали, что для равномерно-неоднородной поверхности вероятность реализации области средних заполнений весьма велика. Аналогичная возможность имеет место и для экспоненциально-неоднородной поверхности. В самом деле, изменение равновесного давления в 100 раз, если, например, $n=4$, отвечает изменению θ всего в 3 раза, в то время, как на однородной поверхности это изменение могло охватывать почти весь интервал адсорбции.

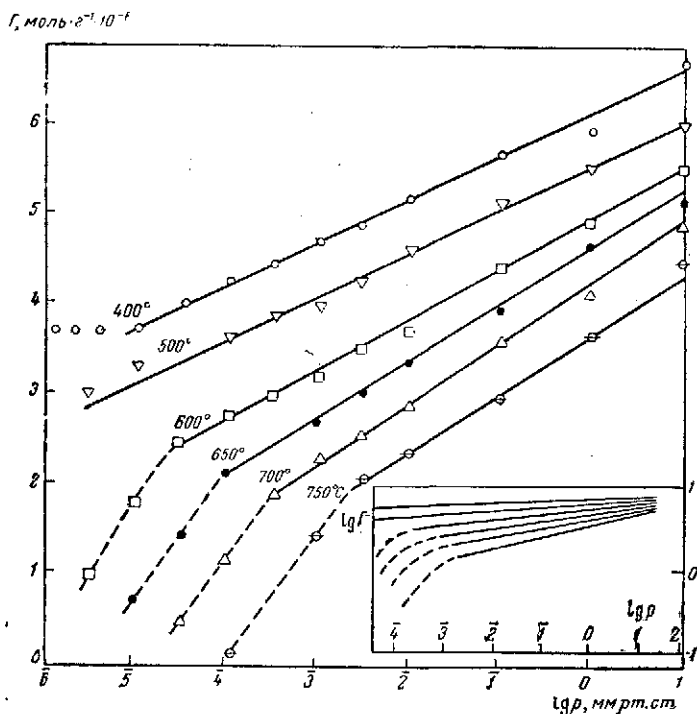


Рис. 12. Адсорбция азота на вольфраме, по данным [341], в полулогарифмической и логарифмической шкалах

Экспоненциальное распределение отвечает тому, что доля участков с разной адсорбционной способностью оказывается различной. При этом относительная доля участков с меньшей адсорбционной способностью должна быть большей, чем участков с большей адсорбционной способностью. Существенно, что, как видно из уравнений (III.92) — (III.96), относительная доля участков с данной адсорбционной способностью зависит от величины n . При больших n (строго говоря, при $n \rightarrow \infty$) различия в равномерном и экспоненциальном распределениях нивелируются [133] и логарифмическая изотерма оказывается эквивалентной степенной. Обе изотермы вытекают из общего уравнения (III.99), из которого при $n \rightarrow \infty$ получается логарифмическая изотерма, а при небольших n — степенная, т. е. логарифмическая изотерма рассматривается как частный случай степенной изотермы.

Такой переход одной изотермы в другую наглядно вытекает и из сравнения уравнений (III.73) и (III.97). Действительно, из теории пределов следует, что если положить $m = \frac{f}{n}$, то при $n \rightarrow \infty$ оба распределе-

ния эквивалентны (так как тогда $\lim_{n \rightarrow \infty} (1 + ms)^{-n} = e^{-fs}$). Следовательно, при достаточно больших n опытные данные, указывающие на степенную изотерму адсорбции, должны укладываться и в уравнение логарифмической изотермы. На рис. 12 отложены данные Р. Дэвиса

Таблица 1

Вычисленные ($f_{\text{выч}}$) и опытные ($f_{\text{оп}}$) значения постоянной f изотерм адсорбции азота на вольфраме, по данным [341]

Температура, °C	$f_{\text{выч}}$	$f_{\text{оп}}$	Температура, °C	$f_{\text{выч}}$	$f_{\text{оп}}$
400	—	47,2	650	34,6	35,0
500	41,2	42,0	700	32,8	30,1
600	36,4	36,7	750	31,0	26,3

[341] * по адсорбции азота на вольфраме (ответающие степенной изотерме адсорбции с достаточно большими значениями n — от 9,28 до 22,55), в координатах $\Gamma - \lg p$ и $\lg \Gamma - \lg p$ (Γ — адсорбированное количество); точки взяты из графиков статьи [341] (из-за отсутствия там табличных данных).

Из рис. 12 видно, что результаты [341] укладываются в уравнение логарифмической изотермы не хуже, чем в уравнение степенной изотермы адсорбции. Это может быть проверено также следующим образом. Из уравнений (III.84) и (III.75) вытекает, что при их выполнении наклон прямых (т. е. $1/f$) должен быть пропорционален T . В табл. 1 приведены значения f , вычисленные по уравнению (III.84) (постоянная C определена из наклона изотермы при 400°C) в сопоставлении с величинами, найденными графически. Как видно, согласие достаточно удовлетворительно. Выполнение в этом случае обеих зависимостей — уравнений степенной и логарифмической изотерм — можно рассматривать как подтверждение вывода об эквивалентности экспоненциального и равномерного распределения при больших n . Одинаковый наклон прямых в области малых заполнений для разных температур, что отвечает значению $n=2$, можно рассматривать как указание на диссоциацию молекул азота при адсорбции.

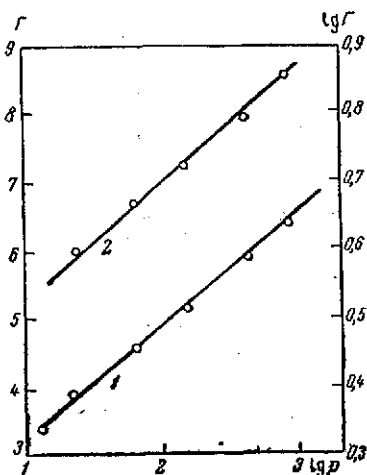


Рис. 13. Адсорбция азота на железе, по данным [421]. 1 — зависимость $\Gamma - \lg p$ (Γ — в см^3 адс. N_2 , p — в мм рт. ст.), 2 — зависимость $\lg \Gamma - \lg p$

Данные П. Эмметта и С. Брунауэра [421] по адсорбции азота на железе также укладываются в обе зависимости (рис. 13). Однако здесь это нельзя рассматривать как доказательство эквивалентности обоих распределений, так как в отличие от работы [341], интервал изменений равновесных давлений был невелик.

* Результаты [341] критикуются в статье [289] с точки зрения возможности загрязнений поверхности за счет адсорбированных прибором веществ.

5) Другие распределения и интерпретации

Подробное рассмотрение общих и частных закономерностей адсорбционного равновесия и кинетики адсорбции на неоднородных поверхностях дано С. З. Рогинским [54]. Кроме приведенных законов распределения и отвечающих им уравнений изотерм адсорбции, возможны, например, отрицательно-степенная изотерма [422], также соответствующая экспоненциальному распределению, и ряд других распределений, подробно проанализированных С. З. Рогинским и найденных в работах его лаборатории [401]. В табл. 2, заимствованной в основном из монографии [54], дана сводка основных распределений.

Отметим, что характер распределения и интервал неоднородности поверхности могут изменяться в результате введения примесей. Это явление наблюдали Н. П. Кейер и С. З. Рогинский [342, 423].

В некоторых статьях и монографиях, например в [50, 155, 374, 424], закономерности реального адсорбированного слоя, в частности логарифмическую изотерму адсорбции, трактуют с точки зрения аппроксимации уравнения изотермы адсорбции Лэнгмюра. В это уравнение подставляют значения теплот адсорбции как функции заполнения поверхности и полагают, что такие зависимости приближенно выражают наблюдаемые на опыте. В свете изложенного, следует отметить, что такая интерпретация не обоснована, поскольку в уравнение, справедливое для идеального адсорбированного слоя, подставляются зависимости, характерные для реального адсорбированного слоя, когда исходное уравнение уже не может быть применено.

Таблица 2

Адсорбционное равновесие на неоднородных поверхностях

Распределение	Закон распределения	Изотерма	Уравнение изотермы	Изобара	Дифференциальная теплота адсорбции
Равномерное	$\psi(q) = C$	Логарифмическая	$\theta = C \ln p + C_1$	$\theta \approx \theta_{\max} - C' T$	$q = q_0 - C'' \theta$
Экспоненциальное	$\psi(q) = C e^{-\frac{q}{C_1}}$	Степенная	$\theta = C p^{\frac{1}{n}}$	$\theta = \theta_{\max} e^{-C' T}$	$q = q_0 - C'' \ln \theta$
То же	$\psi(q) = C e^{-\frac{q}{C_1}}$	Отрицательно-степенная	$\theta = 1 - \frac{C_1}{p} \frac{1}{n}$	$(1 - \theta) \approx (1 - \theta)_{\max} e^{C' T}$	$q = q_0 + C'' \ln(1 - \theta)$ (III. 107)
Гиперболическое	$\psi(q) = \frac{C}{q}$	Билогарифмическая	$\theta = C_1 - C'_1 \ln \ln \frac{C_1}{p}$	$\theta = \theta_{\max} - C' \ln T$	$q = q_0 e^{-\frac{\theta}{C''}}$ (III. 108)
Степенное	$\psi(q) = C(q_0 - q)^n$	Логарифмически-степенная	$\theta = C_1 \ln^{n+1} p + C'_1$	$\theta = \frac{C}{n+1} (q_0 - C' T^{n+1})$	$q = q_0 - C'' \theta^{\frac{1}{n+1}}$ (III. 109)

6) Адсорбционное равновесие при высоких давлениях

При высоких давлениях на i -той группе мест неоднородной поверхности, очевидно, будет справедливым выражение, вытекающее из уравнений (III.18)—(III.20):

$$\sigma_i = \frac{a_i e^{-\frac{\bar{V}_a P}{RT}} p}{1 + a_i e^{-\frac{\bar{V}_a P}{RT}} p} \quad (\text{III.110})$$

В нем можно принять, что сжимаемость адсорбированного слоя, характеризующаяся величиной его парциального молярного объема \bar{V}_a , не зависит от места неоднородной поверхности [336]. Тогда при интегрировании выражений для адсорбционного равновесия по всей поверхности, от $s=0$ до $s=1$, получаются те же уравнения изотерм адсорбции, аналогичные приведенным выше, с тем различием, что в постоянные a_0 входит множитель $e^{-\bar{V}_a P/RT}$.

7) Адсорбция смесей

Вопрос об адсорбции смесей нескольких веществ на неоднородной поверхности представляет собой сложную задачу. Он подробно рассмотрен С. З. Рогинским и О. М. Тодесом [54, 425].

При этом возможны различные случаи, в зависимости от того, как изменяются величины характеристических теплот адсорбции различных веществ при переходе от одних мест поверхности к другим. Их изменения могут быть в одном направлении, в противоположных или независимыми. Противоположные направления изменения теплот адсорбции (например, возрастание их для первого вещества и уменьшение для второго) можно представить при резких различиях химической природы компонентов смеси и характера образующейся адсорбционной связи.

Возможны случаи, когда величины теплот адсорбции различных компонентов на различных местах поверхности связаны постоянным соотношением, т. е.

$$(q_A)_i = \gamma (q_B)_i \quad (\text{III.111})$$

Возможен простейший случай, когда изменение теплоты адсорбции каждого компонента при переходе от одного места к другому остается постоянным:

$$(\Delta q_i)_i = \text{const}, \quad (\text{III.112})$$

или

$$(q_A)_i = (q_B)_i + \text{const}. \quad (\text{III.113})$$

Этот случай рассматривали С. З. Рогинский и О. М. Тодес [54, 425] и А. А. Баландин [398] в его теории процессов на квазиоднородных поверхностях. А. А. Баландин рассмотрел закономерности адсорбции на неоднородных поверхностях, на различных местах которых отношение адсорбционных коэффициентов разных компонентов смеси остается постоянным, т. е.

$$\frac{(a_A)_i}{(a_B)_i} = \text{const}. \quad (\text{III.114})$$

Нетрудно видеть, что условия (III.114) эквивалентны условиям (III.112). Они означают в простейшем случае, что характер неоднородности поверх-

ности по отношению к адсорбции разных веществ не зависит от их природы, т. е.

$$\psi(q_A) = \psi(q_B) = \dots \quad (\text{III.115})$$

Различие сводится к разным предельным значениям $(q_A)_0, (q_B)_0 \dots$ и $(q_A)_1, (q_B)_1 \dots$ при сохранении одинакового интервала $q_0 - q_1$ для любого из компонентов смеси. Наиболее легко такое условие осуществимо для равномерно-неоднородной поверхности.

А. А. Баландин принимает, что на таких поверхностях, называемых им квазиоднородными, величины a_i состоят из множителей:

$$a_i = a^0 \gamma_i, \quad (\text{III.116})$$

где a^0 — постоянный множитель для всех мест поверхности, зависящий от природы адсорбированного вещества; γ_i — множитель, характеризующий «непредельность», т. е. ненасыщенность i -того места поверхности, не зависящий от природы адсорбированного вещества; очевидно, что вид этого множителя зависит от характера неоднородности. Одинаковость γ_i для разных веществ отличает квазиоднородные поверхности от других неоднородных поверхностей.

Сравнение с уравнениями (III.73) и (III.97) показывает, что такое свойство, выражаемое равенством (III.116), специфично не только для адсорбции данного вещества на квазиоднородной поверхности, но и вообще для адсорбции вещества на неоднородной поверхности. Для равномерного и экспоненциального распределений множитель γ_i соответственно равен

$$\gamma_i = e^{-fs} \quad (\text{III.117})$$

и

$$\gamma_i = (1 + ms)^{-n} \quad (\text{III.118})$$

(причем $a^0 = A_0$).

Наличие двух множителей адсорбционных коэффициентов [уравнение (III.116)] вытекает из основного предположения о неизменности энтропии адсорбированного слоя на разных местах неоднородной поверхности. Отсюда же следует наличие двух составных частей свободной энергии адсорбированного слоя [см. уравнение (III.91)] — постоянной для всей поверхности и переменной, аналогичной изменениям энергии адсорбции на разных местах поверхности (так как при переходе от одного места к другому $\Delta S = 0$). В отличие от общей теории процессов на неоднородных поверхностях множитель γ_i принимается А. А. Баландиным одинаковым на данной поверхности для всех адсорбированных веществ.

В теории процессов на квазиоднородных поверхностях, таким образом, принимается, что постоянные, входящие в уравнения (III.73) и (III.97), одинаковы для разных компонентов, т. е.

$$\left. \begin{aligned} f_A = f_B = \dots; \\ m_A = m_B = \dots \end{aligned} \right\} \quad (\text{III.119})$$

Случай, когда $f_A \neq f_B$, рассмотрен автором [437, 438] на примере адсорбции азота с водородом или с кислородом на железе.

Уравнения для адсорбции смесей в общем случае приводят к сложным выражениям адсорбционного равновесия, упрощающимся с принятием соответствующих конкретных зависимостей.

Приняв равномерное распределение на квазиоднородной поверхности, А. А. Баландин получил для адсорбции вещества А в смеси веществ уравнение изотермы:

$$\theta = \frac{C p_A}{\sum_j \frac{a_j}{a_A} p_j} \ln \frac{1 + (a_A)_0 \sum \frac{a_j}{a_A} p_j}{1 + (a_A)_1 \sum \frac{a_j}{a_A} p_j}, \quad (\text{III.120})$$

которое для адсорбции одного вещества переходит в уравнение квазилогарифмической изотермы (III.77).

Если при адсорбции смеси теплота адсорбции одного из компонентов на всех участках значительно превышает величины других теплот адсорбции, тогда возможно вытеснение этим веществом других компонентов с поверхности и преобладание адсорбции одного вещества. При этом возможно, что для сильно адсорбирующегося вещества вероятность заполнения всех участков будет близка к единице (т. е. для всех участков будет выполняться неравенство $b_i \ll p$) и тогда это вещество будет адсорбироваться практически одинаково на всех участках.

Разные случаи перехода от адсорбционного равновесия одного вещества к уравнениям изотерм адсорбции смесей подробно рассмотрены в монографии С. З. Рогинского [54].

Имеющиеся в литературе представления о двух родах активных центров [2], упомянутые в главе II, можно также рассматривать с точки зрения адсорбции смесей на неоднородных поверхностях. Такие представления, с точки зрения теории процессов на неоднородных поверхностях, означали бы, что величины теплот адсорбции обоих веществ резко изменяются на разных местах в противоположных направлениях. Другими словами, на местах первого сорта теплота адсорбции вещества А была бы велика, а вещества В — мала, на местах второго сорта, наоборот, теплота адсорбции А была бы мала, а теплота адсорбции В — достаточно велика, при отсутствии мест со средней адсорбционной способностью или при значительно меньшем их количестве. Этот случай также рассматривается в работе [425].

Такие предположения о двух родах активных мест, по-видимому, мало вероятны (за исключением особых случаев участков разной химической природы, например, обладающих кислотной функцией и окислительно-восстановительной функцией на поверхности катализаторов изомеризации и крекинга), хотя антибатные изменения величин теплот адсорбции разных веществ, по-видимому, возможны.

В теории гидрогенизации А. А. Баландина [426] также предполагается наличие на поверхности двух родов активных мест. Однако в отличие от предыдущих представлений, места обоих сортов, согласно этой теории, могут адсорбировать оба вещества, хотя каждое из веществ может активироваться только на местах одного сорта. С точки зрения представлений о процессах на неоднородных поверхностях это означает симбатное изменение теплот адсорбции А и В при переходе от одного места поверхности к другому, но разную реакционную способность поверхностных соединений [К]А и [А]В на одних и тех же участках. Следовательно, в интервале всех мест поверхности, характеризующихся теплотами адсорбции от $(q_A)_0$ до $(q_A)_1$ и от $(q_B)_0$ до $(q_B)_1$, могут быть выделены одни участки с теплотами адсорбции от $(q_A)_l$ до $(q_A)_m$ и от $(q_B)_l$ до $(q_B)_m$, для которых поверхностные соединения [К]А будут характеризоваться оптимальной прочностью связи, благоприятной для реакции, а поверхностные соединения [К]В будут недостаточно реакционноспособны. С другой стороны, на той же поверхности могут быть выделены участки с теплотами адсорбции от $(q_A)_r$ до $(q_A)_n$ и от $(q_B)_r$ до $(q_B)_n$, на которых поверхностные соединения [К]А будут инертны, а прочность связи у поверхностных соединений [К]В будет оптимальной для реакции.

Вопросы адсорбции смесей, в основном применительно к физической адсорбции, рассматривают Б. П. Беринг и В. В. Серпинский [427].

В некоторых работах, например в [424, 428, 429], высказываются предположения о наличии ограниченной неоднородности каталитических поверхностей, т. е. очень небольшого числа групп мест с разной адсорбционной способностью или разной каталитической активностью.

Такая возможность в принципе вполне вероятна: она означала бы определенный характер распределения — или при небольшом отличии предельных значений q_0 и q_1 друг от друга или при наличии на поверхности участков с лишь некоторыми дискретными значениями q_i . Тогда должно быть справедливо равенство (III.53), которое может быть представлено в виде:

$$\theta = p \left(\frac{1}{p + b'} + \frac{1}{p + b''} + \dots \right), \quad (\text{III.120a})$$

причем величина p одинакова для всех участков; каждому p отвечают определенные заполнения σ_i каждой группы участков. Зависимость (III.120a) представляет собой некоторую функцию $\theta(p)$, а не сумму нескольких функций, как это иногда предполагается в литературе на основании получения $\theta(p)$ в виде ломаной линии.

7. Кинетика адсорбционных процессов на неоднородных поверхностях

1) Изменения кинетических величин на разных местах поверхности

При рассмотрении кинетики адсорбции и десорбции необходимо учитывать, что для процессов на неоднородных поверхностях не могут быть применимы соотношения идеального адсорбированного слоя.

Изменения величин q_i и a_i при переходе от одного места поверхности к другому, очевидно, должны, в соответствии с уравнениями (III.33) — (III.34 a), сопровождаться в общем случае изменениями величин $(k_a)_i$, $(k_d)_i$, $(E_a)_i$, $(E_d)_i$.

Вследствие изменения величин констант скорости адсорбции и десорбции на разных местах поверхности суммарные выражения кинетики не должны в общем случае совпадать с выражениями для идеального адсорбированного слоя. На каждом же из этих мест соотношения, характерные для идеального адсорбированного слоя, должны сохраняться.

Это означает, что для каждого места поверхности сохраняются зависимости

$$\frac{(k_a)_i}{(k_d)_i} = a_i \quad (\text{III.121})$$

и

$$(E_d)_i - (E_a)_i = q_i, \quad (\text{III.122})$$

несмотря на изменения данных величин при переходе от одного места к другому. При этом теория процессов на неоднородных поверхностях принимает, что изменения констант скорости на разных местах поверхности в первом приближении обусловлены только изменениями энергии активации, т. е. энтропия активации остается постоянной.

Следовательно, для разных мест поверхности оказываются справедливыми соотношения:

$$(k_a)_i = (k_a)_0 e^{\frac{(E_a)_i}{RT}} \quad (\text{III.123})$$

и

$$(k_d)_i = (k_d)_0 e^{\frac{(E_d)_i}{RT}}. \quad (\text{III.124})$$

Таким образом, рассматривая процесс на неоднородной поверхности твердого тела, учитывая изменения кинетических величин $(E_a)_i$, $(E_d)_i$, $(k_a)_i$, $(k_d)_i$, нельзя одновременно не учитывать изменений термодинамических величин q_i и a_i .

Взаимосвязь этих величин должна приводить к тому, что закономерности изменений кинетических характеристик будут находиться в соответствии с закономерностями изменений равновесных адсорбционных характеристик. Конкретный характер такой взаимосвязи, однако, может быть различным.

В первом статистическом рассмотрении кинетики процессов на неоднородной поверхности катализатора (что является заслугой Дж. Констэбля [392]), как раз не учитывалась необходимость взаимосвязи изменений адсорбционной способности и энергии активации. Констэбль выразил скорость реакции dv на данной группе мест поверхности следующим образом:

$$dv = \frac{S}{\tau} e^{-\frac{E_l}{RT}} dN, \quad (\text{III.125})$$

где N — общее число мест на единице поверхности S , τ — средняя продолжительность пребывания молекулы в адсорбированном состоянии. При этом

$$dN = \Phi(E) dE, \quad (\text{III.126})$$

где $\Phi(E)$ — функция распределения мест поверхности по энергиям активации, которую Констэбль принимает экспоненциальной:

$$\Phi(E) = Ce^{\gamma E} \quad (\text{III.127})$$

(γ — постоянная).

Отсюда Констэбль переходит к выражению суммарной скорости процесса на всей поверхности:

$$v = SC \int_{E_{\max}}^{E_{\min}} \frac{e^{\gamma E} e^{-\frac{E_l}{RT}}}{\tau} dE, \quad (\text{III.128})$$

однако считает τ одинаковой для всех участков, вынося ее за знак интеграла.

Так как величина τ пропорциональна величине адсорбционного коэффициента и связана с теплотой адсорбции [см. уравнения (II.41) — (II.43)], если не принимается во внимание ее изменение на разных местах поверхности, то, следовательно, не принимаются во внимание изменения характеристических теплот адсорбции. Другими словами, в работе [392] рассматривается изменение величин энергии активации на разных местах поверхности, но изменение теплот адсорбции при этом не учитывается.

Итак, каждое место поверхности твердого тела, наряду со значением теплоты адсорбции q_i и адсорбционного коэффициента a_i может характеризоваться определенным значением энергии активации адсорбции $(E_a)_i$ и зависящей от нее величины константы скорости $(k_a)_i$. Среди различных мест поверхности можно выделить места или группы мест, на которых энергия активации адсорбции изменяется не более, чем на бесконечно-малую величину — от $(E_a)_i$ до $(E_a)_i + dE_a$.

Для этих участков должны быть справедливы соотношения идеального адсорбированного слоя (взаимное влияние адсорбированных частиц предполагается отсутствующим). Поэтому скорость адсорбции $(v_a)_i$ на таких i -тых участках выразится, в соответствии с уравнением (III.21), следующим образом:

$$(v_a)_i = (k_a)_i P (1 - \sigma_i), \quad (\text{III.129})$$

где σ_i — вероятность заполнения (или степень заполнения) данных участков.

Аналогично скорость десорбции с этих участков отвечает уравнению

$$(v_d)_i = (k_d)_i \sigma_i. \quad (\text{III.130})$$

Суммарная скорость на всей поверхности выразится уравнениями

$$v_a = \int_0^1 (v_a)_i ds \quad (\text{III.131})$$

или

$$v_a = \int_0^1 (k_a)_i P(1 - \sigma_i) ds = \int_{E_{\min}}^{E_{\max}} (k_a)_i P(1 - \sigma_i) \Phi(E) dE, \quad (\text{III.132})$$

где параметр s , определяющий долю участков, обладающих адсорбционной способностью, большей и равной данной, выражает также долю участков, характеризуемых значениями энергии активации меньшей и равной данной E_s . Являясь функцией изменений характеристических теплот адсорбции [см. уравнение (III.58)], параметр s должен в то же время быть некоторой функцией от изменений E_i (поскольку q_i и E_i связаны между собой):

$$ds = \Phi(E) dE. \quad (\text{III.133})$$

Аналогичным путем можно перейти и к уравнению скорости десорбции, учитывая взаимосвязь E_a и E_d :

$$v_d = \int_0^1 (k_d)_i \sigma_i ds = \int_{(E_d)_{\max}}^{(E_d)_{\min}} (k_d)_i \sigma_i \Phi(E) dE. \quad (\text{III.134})$$

Если адсорбция сопровождается диссоциацией на две частицы, то скорость ее будет зависеть от вероятности того, что две соседние площадки сорта i и ii свободны. Эта вероятность определится выражением $g(1 - \sigma_i)(1 - \sigma_{ii})$, где g — число возможных мест, соседних данному (зависит от структуры поверхности). Поэтому скорость адсорбции выразится следующим образом:

$$v_a = \int_0^1 \int_0^1 (k_a)_{i,ii} P(1 - \sigma_i)(1 - \sigma_{ii}) ds' ds'' = \int_{(E_a)_{\min}}^{(E_a)_{\max}} (k_a)_{i,ii} P(1 - \sigma_i)(1 - \sigma_{ii}) \Phi(E) dE. \quad (\text{III.135})$$

Аналогично, скорость десорбции выразится уравнением:

$$v_d = \int_0^1 \int_0^1 (k_d)_{i,ii} \sigma_i \sigma_{ii} ds' ds'' = \int_{(E_d)_{\max}}^{(E_d)_{\min}} (k_d)_{i,ii} \sigma_i \sigma_{ii} \Phi(E) dE. \quad (\text{III.136})$$

Аналогичные выражения будут в случае диссоциации на r частиц, но в таком случае необходимо учитывать r соседних площадок; тогда вероятность адсорбции на них равна $g(1 - \sigma_i)(1 - \sigma_{ii}) \dots (1 - \sigma_{(r)})$, а интегрирование по s должно проводиться r раз. При этом изменения величин теплоты адсорбции q молекулы при переходе от одной группы мест к другой будут складываться из суммы изменений величин теплот

адсорбции ε , образующихся из этой молекулы частиц, т. е. в соответствии с уравнением (II.46):

$$q_s = \sum_r \varepsilon(s) - D, \quad (\text{III.137})$$

где D — теплота диссоциации молекулы. В частности, при диссоциации молекул на две одинаковые частицы на равномерно-неоднородной поверхности будет справедливо соотношение:

$$q(s) = q_0 - C \frac{(s' + s'')}{2}. \quad (\text{III.138})$$

Так как в уравнения (III.132)—(III.136) входят величины σ_i , изменения которых определяются характером изменений теплот адсорбции, закономерности кинетики адсорбционных процессов определяются закономерностями адсорбционного равновесия и должны быть с ним взаимосвязаны.

2) Взаимосвязь кинетических и адсорбционных характеристик

Для получения выражений v_a и v_d необходимо учесть характер изменений $(E_a)_i$ и связь их с изменениями q_i , т. е. взаимосвязь функций $\Phi(E)$ и $\psi(q)$. Этот вопрос был рассмотрен М. И. Темкиным [331]. Он постулировал, что на различных местах неоднородной поверхности твердого тела величины констант скорости адсорбции и адсорбционных коэффициентов связаны между собой соотношением типа соотношения Бренстэда для гомогенного кислотно-основного катализа.

Дж. Бренстэд [430] показал, что для реакций кислотного катализа в растворах значения логарифмов констант скорости, характеризующих каталитическое действие разных одноптипных кислот, нанесенные на график против логарифмов констант диссоциации этих кислот, ложатся на одну прямую, т. е.

$$\lg k = x \lg K + C, \quad (\text{III.139})$$

с одинаковыми постоянными x и C для разных кислот. Аналогичное соотношение наблюдалось и для основного катализа:

$$\lg k = -x \lg K + C'. \quad (\text{III.140})$$

Таким образом, кинетические и термодинамические величины в ряду одноптипных реакций гомогенного катализа оказываются связанными соотношением

$$k = GK^x, \quad (\text{III.141})$$

где G и x — постоянные, причем x может быть для разных классов реакций положительным или отрицательным. Ранее Х. С. Тэйлор [1180] для реакций гидролиза сложных эфиров в присутствии разных кислот нашел аналогичное соотношение при $x=0,5$.

В дальнейшем было показано, что соотношение (III.141) широко распространено в реакциях в растворах [431], в различных гомогенных газовых реакциях [432], в многочисленных реакциях с участием свободных радикалов [6], в электродных процессах [346, 433, 434].

Соотношение (III.141) означает, что в ряду одноптипных реакций величины энергии активации и соответствующих тепловых эффектов Q связаны линейной зависимостью

$$E = -xQ + \text{const} \quad (\text{III.142})$$

или что изменение энергии активации при переходе от одной реакции к другой пропорционально изменению теплового эффекта:

$$\Delta E = -x\Delta Q. \quad (\text{III.143})$$

Поскольку $x < 1$, изменение E составляет некоторую долю изменения Q .

Графическая иллюстрация соотношения (III.143) была дана в работе Дз. Гориути и М. Поляни [434] с помощью диаграмм потенциальной энергии (рис. 14), аналогичных рассмотренным в главе II.

Если две однотипные реакции характеризуются сдвигом потенциальной кривой из одного положения в другое, то изменение энергии активации ΔE составляет некоторую долю от изменения теплового эффекта ΔQ , причем, если кривые на малых отрезках считать прямыми, то эти величины оказываются пропорциональными.

Интерпретация соотношений Бренстада с точки зрения метода переходного состояния была дана А. Эвансом и М. Поляни [432]. Эти авторы рассматривали воздействие на систему некоторого фактора f^* . Таким фактором может быть, например, переход от одного вещества к другому, замена одного радикала другим, переход к другой аналогичной реакции. Из теории переходного состояния [7] следует, что воздействие такого фактора f^* на скорость реакции может быть в первом приближении сведено к воздействию на константу равновесия (K^{\ddagger}) образования активированного комплекса, т. е.

$$\frac{\partial \ln k}{\partial f^*} = \frac{\partial \ln K^{\ddagger}}{\partial f^*}. \quad (\text{III.144})$$

Величина K^{\ddagger} связана со стандартным изменением свободной энергии ΔG^{\ddagger} при образовании активированного комплекса соотношением:

$$\Delta G^{\ddagger} = -RT \ln K^{\ddagger}. \quad (\text{III.145})$$

Поэтому

$$\frac{\partial \ln K^{\ddagger}}{\partial f^*} = -\frac{1}{RT} \frac{\partial \Delta G^{\ddagger}}{\partial f^*}, \quad (\text{III.146})$$

т. е.

$$\frac{\partial \ln K^{\ddagger}}{\partial f^*} = \frac{1}{RT} (\varphi_1 - \varphi_{\tau}), \quad (\text{III.147})$$

где φ_1 и φ_{τ} — производные свободной энергии системы по параметру f^* в исходном состоянии и соответственно в переходном состоянии.

С другой стороны, аналогичное соотношение может быть написано для константы равновесия рассматриваемого процесса:

$$\frac{\partial \ln K}{\partial f^*} = -\frac{1}{RT} \frac{\partial \Delta G^0}{\partial f^*} = \frac{\varphi_1 - \varphi_2}{RT}, \quad (\text{III.148})$$

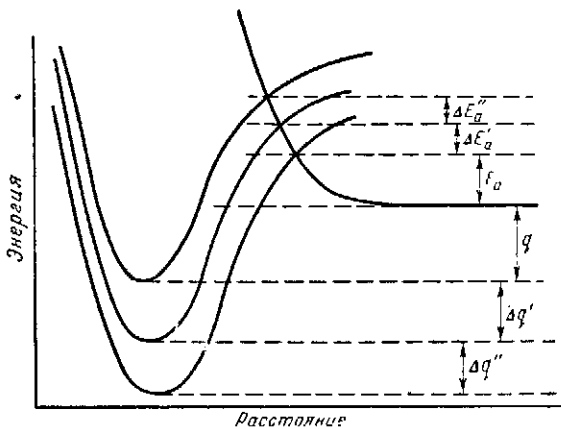


Рис. 14. Графическая иллюстрация соотношения между энергией активации и тепловым эффектом [434]

где φ_2 — производная свободной энергии по параметру f^* системы в конечном состоянии. Отсюда

$$\frac{\frac{\partial \ln k}{\partial f^*}}{\frac{\partial \ln K}{\partial f^*}} = \frac{d \ln k}{d \ln K} = \frac{\varphi_1 - \varphi_2}{\varphi_1 - \varphi_2} = x. \quad (\text{III.149})$$

Интегрирование уравнения (III.149) приводит к соотношению (III.141), где

$$x = \frac{\varphi_1 - \varphi_2}{\varphi_1 - \varphi_2}. \quad (\text{III.150})$$

Такая трактовка хотя и не вполне строга, но правдоподобна. Из нее следует физический смысл коэффициента x — как отношения разностей производных свободной энергии системы по некоторому воздействию на нее фактору, соответственно в исходном, переходном и конечном состояниях.

Г. С. Хаш [435] предложил интерпретировать величину x в электрохимических процессах как плотность вероятности заряда электрона, связанного с ядром иона в переходном состоянии процесса электронного обмена.

Соотношения (III.141), (III.142) были распространены на адсорбцию и на гетерогенный катализ М. И. Темкиным [331, 436]. Он постулировал, что при переходе от одного места неоднородной поверхности к другому, изменение энергии активации адсорбции составляет некоторую долю α от изменения характеристической теплоты адсорбции, т. е.

$$\Delta E_a = -\alpha \Delta q \quad (\text{III.151})$$

($0 \leq \alpha \leq 1$).

Аналогично изменение энергии активации десорбции составляет долю β от изменения теплоты адсорбции

$$\Delta E_d = \beta \Delta q, \quad (\text{III.152})$$

причем

$$\alpha + \beta = 1. \quad (\text{III.153})$$

Это означает, что

$$(E_a)_i = C - \alpha q_i \quad (\text{III.154})$$

и

$$(E_d)_i = C + \beta q_i. \quad (\text{III.155})$$

Теория процессов на неоднородных поверхностях принимает, что в первом приближении величина предэкспоненциального фактора константы скорости не зависит от места поверхности. Это вытекает из применения теории абсолютных скоростей реакций к процессам на поверхностях [118, 137]. Тогда из уравнений (III.153) — (III.155) следует, что

$$(k_a)_i = G a_i^\alpha, \quad (\text{III.156})$$

$$(k_d)_i = G a_i^{-\beta} \quad (\text{III.157})$$

или, что то же,

$$(k_a)_i = G b_i^{-\alpha}, \quad (\text{III.158})$$

$$(k_d)_i = G b_i^\beta, \quad (\text{III.159})$$

где G — постоянная.

Коэффициенты α и β и условие (III.153) были введены А. Н. Фрумкинским [433] при рассмотрении соотношений, связывающих изменение потенциала электрода с величинами изменений энергий активации разряда иона H_3O^+ и ионизации адсорбированных атомов водорода.

Таким образом, места с наибольшей адсорбционной способностью характеризуются наименьшей энергией активации адсорбции. При переходе от одного места поверхности к другому, с увеличенным q_i должна уменьшаться $(E_a)_i$. Это иллюстрируют потенциальные кривые на рис. 14.

Соотношения (III.151)—(III.159) согласуются с требованиями термодинамики. Нетрудно видеть, что из уравнений (III.154) и (III.155) получается уравнение (III.122), а из уравнений (III.156) и (III.157) — уравнение (III.121).

Если адсорбция сопровождается диссоциацией молекул на r частиц, то величины характеристических теплот адсорбции, входящие в уравнения (III.154) и (III.155), относятся ко всей молекуле в целом. При этом, однако, количество тепла, выделяющееся в результате адсорбции даже одинаковых частиц (на которые диссоциирует молекула), на соседних местах может быть, вообще говоря, различным. Если под величиной характеристической теплоты адсорбции в этом случае понимать количество тепла, выделяющееся при адсорбции частицы на данном месте поверхности, отнесенное ко всей молекуле, то средняя характеристическая теплота адсорбции молекулы выразится как $\frac{1}{r} [(q_r)_i + (q_r)_{ii} + \dots]$. Поэтому соотношениям (III.154) и (III.155) будут эквивалентны следующие, учитывающие разную адсорбционную способность соседних мест:

$$(E_a)_{i,ii} = C - \frac{\alpha}{r} \sum_r (q_r)_i, \quad (III.160)$$

$$(E_d)_{i,ii} = C + \frac{\beta}{r} \sum_r (q_r)_i \quad (III.161)$$

и соответственно:

$$(k_a)_{i,ii} = G(a_i, a_{ii}, \dots)^{\alpha/r} \quad (III.162)$$

и

$$(k_d)_{i,ii} = G(a_i, a_{ii}, \dots)^{-\beta/r}, \quad (III.163)$$

где a_i, a_{ii}, \dots характеризуют величины адсорбционных коэффициентов на данных местах поверхности, отнесенные ко всей молекуле.

Соотношения Бренстэда—Поляни—Темкина (III.151)—(III.163) указывают на линейные изменения величин теплот адсорбции и энергии активации или логарифмов величин констант скорости и констант равновесия адсорбции. Поэтому в дальнейшем эти соотношения мы будем называть также соотношениями линейности (или соотношением линейности, поскольку каждое из них взаимосвязано с другим).

Величины α и β могут быть различными в пределах условия (III.153). В большинстве случаев они оказываются близкими к $1/2$ не только в адсорбции, но и в каталитических и в электродных процессах. Причины таких значений α и β , а также постоянства их в различных случаях нуждаются в специальном объяснении. Однако до сих пор удовлетворительного истолкования этого вопроса дано не было.

Если $\alpha = 0$ и $\beta = 1$, то это должно означать, что величины $(E_a)_i$ и $(k_a)_i$ не зависят от места поверхности, а $(k_d)_i \sim 1/a_i$. При $\alpha = 1$ и $\beta = 0$ должно быть обратное соотношение: $(k_a)_i \sim a_i$, в то время как $(k_d)_i$ и $(E_d)_i$ не изменяются. Такие случаи менее вероятны, чем изменение одновременно и k_a и k_d .

3) Выражения скорости адсорбции и десорбции

Соотношения линейности позволяют перейти от уравнений (III.132)—(III.136) к конечным уравнениям кинетики адсорбционных процессов на неоднородных поверхностях. Для этого необходимо лишь принять определенный характер распределения по теплотам адсорбции, т. е. вид функции $\psi(q)$, откуда на основе соотношений (III.154)—(III.155) или (III.160)—(III.161) вытекает функция распределения по энергиям активации $\Phi(E)$.

Для равномерно-неоднородной поверхности из условий (III.71) и (III.72) и соотношений (III.154)—(III.155) получается:

$$\Phi(E) = \text{const}, \quad (\text{III.164})$$

$$(k_a)_i = (k_a)_0 e^{-\alpha fs} \quad (\text{III.165})$$

и

$$(k_d)_i = (k_d)_0 e^{\beta fs}, \quad (\text{III.166})$$

где

$$k_a^0 = G\alpha_0^\alpha \quad (\text{III.167})$$

и

$$k_d^0 = G\alpha_0^{-\beta}, \quad (\text{III.168})$$

а также

$$(E_a)_i = (E_a)_0 + \alpha Cs, \quad (\text{III.169})$$

$$(E_d)_i = (E_d)_0 - \beta Cs, \quad (\text{III.170})$$

где

$$(E_a)_0 = C - \alpha q_0 \quad (\text{III.171})$$

и

$$(E_d)_0 = C + \beta q_0. \quad (\text{III.172})$$

В общем случае соотношение линейности выражает связь между величинами энергии активации и тепловых эффектов элементарных стадий процесса на разных местах неоднородной поверхности твердого тела. Это означает пропорциональную зависимость между величинами констант скорости и констант равновесия элементарных стадий процесса на разных местах неоднородной поверхности, причем величины констант равновесия входят в степенях, содержащих множители α или β .

Аналогичные соотношения могут быть получены и для экспоненциального распределения из уравнений (III.92)—(III.97):

$$\Phi(E) = Ce^{-\gamma E}, \quad (\text{III.173})$$

$$(k_a)_i = (k_a)_0 (1 + ms)^{-\alpha n}, \quad (\text{III.174})$$

$$(k_d)_i = (k_d)_0 (1 + ms)^{\beta n}, \quad (\text{III.175})$$

а также

$$(E_a)_i = (E_a)_0 + \alpha n \ln(1 + ms) \quad (\text{III.176})$$

и

$$(E_d)_i = (E_d)_0 - \beta n \ln(1 + ms), \quad (\text{III.177})$$

где величины $(k_a)_0$, $(k_d)_0$, $(E_a)_0$ и $(E_d)_0$ те же, что и в уравнениях (III.167)—(III.172).

После подстановки этих выражений в уравнения (III.132) и (III.134), получаются следующие уравнения для области средних заполнений равномерно-неоднородной поверхности:

$$v_a = k'_a P p^{-\alpha}, \quad (III.178)$$

$$v_d = k'_d p^\beta, \quad (III.179)$$

где

$$k'_a = \frac{\pi (k_a)_0 a_0^{-\alpha}}{f \sin \alpha \pi} \quad (III.180)$$

и

$$k'_d = \frac{\pi (k_d)_0 a_0^\beta}{f \sin \beta \pi}. \quad (III.181)$$

Таким образом, кинетика адсорбции и десорбции в области средних заполнений равномерно-неоднородной поверхности, отвечающей логарифмической изотерме адсорбции, выражается уравнениями (III.178) и (III.179).

Те же уравнения (III.178) и (III.179) получаются и для случая, когда адсорбция сопровождается диссоциацией [из уравнений (III.135) и (III.136)]. При этом несколько изменяются значения постоянных, которые вместо равенств (III.180) и (III.181) выразятся соотношениями:

$$k'_a = \frac{4\pi^2 (k_a)_0 a_0^{-\alpha}}{f^2 \sin^2 \alpha \pi} \quad (III.182)$$

и

$$k'_d = \frac{4\pi^2 (k_d)_0 a_0^\beta}{f^2 \sin^2 \beta \pi}. \quad (III.183)$$

Таким образом, в отличие от идеального адсорбированного слоя, форма кинетических зависимостей в области средних заполнений неоднородной поверхности в данном случае не зависит от наличия или отсутствия диссоциации исходных молекул.

Если в уравнения (III.178) и (III.179) подставить значения p из уравнения (III.84), поскольку они справедливы для равномерно-неоднородной поверхности, то получатся уравнения

$$v_a = k'_a a_0^\alpha P e^{-\alpha f \theta} \quad (III.184)$$

и

$$v_d = k'_d a_0^{-\beta} e^{\beta f \theta}, \quad (III.185)$$

т. е. уравнение Рогинского — Зельдовича, и уравнение, полученное И. Лэнгмюром [371]. Это показывает, что уравнение Рогинского — Зельдовича может характеризовать скорость адсорбции на равномерно-неоднородной поверхности, отвечая уравнению (III.185) для десорбции и логарифмической изотерме для адсорбционного равновесия. Оно соответствует также линейному изменению энергии активации с заполнением, так как из соотношений (III.85) и (III.154) — (III.155) (справедливых и для средних величин, характеризующих всю поверхность в целом) следует, что

$$(E_a)_\theta = (E_a)_0 + \alpha C \theta \quad (III.186)$$

и

$$(E_d)_\theta = (E_d)_0 - \beta C \theta. \quad (III.187)$$

Итак, адсорбцию на равномерно-неоднородной поверхности твердого тела должна характеризовать следующая совокупность закономерностей, наблюдаемых на опыте:

1) логарифмическая изотерма адсорбции в области средних заполнений,

2) линейное изменение величин дифференциальных теплот адсорбции с заполнением поверхности,

3) уравнение Рогинского — Зельдовича (III.184) для кинетики адсорбции в области средних заполнений,

4) уравнение Лэнгмюра (III.185) для кинетики десорбции в области средних заполнений,

5) линейное изменение величин энергии активации адсорбции и десорбции с заполнением поверхности.

Для экспоненциального распределения после подстановки соотношений (III.173) — (III.177) в уравнении (III.132) и (III.134) получаются выражения для области средних заполнений поверхности:

$$v_a = k_a'' P p^{-\alpha'} \quad (\text{III.188})$$

и

$$v_d = k_d'' p^{\beta'}, \quad (\text{III.189})$$

где

$$\alpha' = \alpha - 1/n \quad (\text{III.190})$$

и

$$\beta' = \beta + 1/n, \quad (\text{III.191})$$

$$k_a'' = \frac{\pi (k_a)_0 a_0^{-\alpha'}}{m n \sin\left(\beta + \frac{1}{n}\right) \pi} \quad (\text{III.192})$$

и

$$k_d'' = \frac{\pi (k_d)_0 a_0^{\beta'}}{m n \sin\left(\beta + \frac{1}{n}\right) \pi} \quad (\text{III.193})$$

При адсорбции с диссоциацией сохраняются уравнения (III.188) — (III.189) со значениями k_a'' и k_d'' , выражаемыми следующим образом:

$$k_a'' = \frac{4\pi^2 (k_a)_0 a_0^{-\alpha'}}{m^2 n^2 \sin^2\left(\beta + \frac{1}{n}\right) \pi} \quad (\text{III.194})$$

и

$$k_d'' = \frac{4\pi^2 (k_d)_0 a_0^{\beta'}}{m^2 n^2 \sin^2\left(\beta + \frac{1}{n}\right) \pi} \quad (\text{III.195})$$

Как видно, уравнения кинетики адсорбции по форме совпадают для равномерно-неоднородной и экспоненциально-неоднородной поверхностей. При этом выполняется условие $\alpha' + \beta' = 1$, и если $n \rightarrow \infty$, то $\alpha' = \alpha$ и $\beta' = \beta$.

Поэтому кинетику адсорбционных процессов на равномерно-неоднородной поверхности можно рассматривать как частный случай кинетики на экспоненциально-неоднородной поверхности при $n \rightarrow \infty$, аналогично взаимоотношению закономерностей адсорбционного равновесия.

Если учесть зависимость p от θ , согласно уравнению степенной изотермы адсорбции [уравнение (III.39)], то уравнения (III.188) и (III.189) могут быть переписаны следующим образом:

$$v_a = k_a'' C^{an} P \theta^{-a'n} \quad (\text{III.196})$$

и

$$v_d = \frac{k_d''}{C^{\beta n}} \theta^{\beta'n}, \quad (\text{III.197})$$

что соответствует уравнению, предложенному Т. Кваном [369]. Если учесть, что $v_a = d\theta/d\tau$, то интегрирование уравнения (III.196) приводит к выражению:

$$\theta = [(1 + \alpha'n) k_a'' C^{an} P]^{1/(1+\alpha'n)} \tau^{1/(1+\alpha'n)}, \quad (\text{III.197a})$$

т. е. к уравнению Бэнхема — Барта [367].

Экспоненциально-неоднородной поверхности должно отвечать в области средних заполнений логарифмическое изменение энергии активации с заполнением, как это вытекает из уравнения (III.103):

$$E_a = E_a^* + \alpha n \ln \theta \quad (\text{III.198})$$

и

$$E_d = E_d^* - \beta n \ln \theta, \quad (\text{III.199})$$

где E_a^* и E_d^* — величины, не зависящие в этой области от степени покрытия поверхности.

Таким образом, адсорбцию на экспоненциально-неоднородной поверхности должны характеризовать следующие закономерности в области средних заполнений:

- 1) степенная изотерма адсорбции;
- 2) логарифмическое изменение дифференциальных теплот адсорбции;
- 3) степенные уравнения кинетики адсорбции и десорбции [уравнение Квана, уравнение Бэнхема — Барта (III.196) — (III.197a)];
- 4) логарифмическое изменение величин энергии активации с заполнением поверхности.

Мы рассматривали до сих пор область средних заполнений поверхности, в которой должны наблюдаться резкие отличия от кинетики в идеальном адсорбированном слое. Такие различия не имеют места в крайних областях — области Генри и области насыщений. В этих случаях, как нетрудно убедиться, кинетические уравнения адсорбции и десорбции по форме аналогичны соответствующим уравнениям для идеального адсорбированного слоя, отличаясь только множителями в константах, учитывающих характер неоднородности поверхности. Таким образом, как и для адсорбционного равновесия, независимо от характера неоднородности поверхности, закономерности кинетики адсорбции и десорбции в крайних областях по форме не должны отличаться от закономерностей идеального адсорбированного слоя.

Как видно, закономерности адсорбционного равновесия и кинетики адсорбции на неоднородных поверхностях в области средних заполнений тесно увязаны между собой, причем закономерности адсорбционного равновесия определяют характер кинетики адсорбции и десорбции.

Получение с помощью соотношения линейности простых зависимостей кинетики адсорбции и десорбции, подтверждаемых опытом, можно рассматривать как показатель справедливости этого соотношения и применимости его для адсорбционных процессов. Оно, как будет видно из дальнейшего, играет важную роль и в кинетике каталитических процессов.

Уравнения кинетики адсорбционных процессов, приведенные выше, справедливы при давлениях, когда отклонениями от законов идеальных газов можно пренебречь. Вопрос о кинетике адсорбции и десорбции для процессов на неоднородных поверхностях при высоких давлениях был рассмотрен М. И. Темкиным [336].

В соответствии с уравнениями (III.21), (III.22), (III.36), (III.37) и (III.110), скорость адсорбции на i -той группе мест неоднородной поверхности и скорость десорбции выразятся уравнениями:

$$(v_a)_i = \frac{(k_a)_i e^{-\frac{\bar{V}_t P}{RT}} P^*}{1 + a_i e^{-\frac{\bar{V}_a P}{RT}}} ds \quad (\text{III.200})$$

и

$$(v_d)_i = \frac{(k_d)_i e^{-\frac{(\bar{V}_t - \bar{V}_a) P}{RT}} a_i e^{-\frac{\bar{V}_a P}{RT}} p ds}{1 + a_i e^{-\frac{\bar{V}_a P}{RT}}} \quad (\text{III.201})$$

Для перехода к скорости адсорбции и десорбции на всей поверхности необходимо проинтегрировать уравнения (III.200) и (III.201) во всем интервале s — от 0 до 1. Для этого, как и ранее, необходимо задаться определенным характером функции $a(s)$ и соотношением линейности. Так как принимается, что сжимаемость адсорбированного слоя и активированных комплексов не изменяется при переходе от одного места неоднородной поверхности к другому, величины \bar{V}_a и \bar{V}_t не зависят от s и могут быть вынесены за знак интеграла.

В результате интегрирования для области средних заполнений поверхности при равномерном или экспоненциальном распределении получаются уравнения, аналогичные уравнениям (III.178) и (III.179) или (III.188) и (III.189) [336]:

$$v_a = k_a^* P^* \rho^{-\alpha'} \quad (\text{III.202})$$

$$v_d = k_d^* \rho^{\beta'}, \quad (\text{III.203})$$

где P^* — летучесть адсорбирующегося вещества, ρ — летучесть адсорбированного слоя, а константы k_a^* и k_d^* выражаются уравнениями:

$$k_a^* = k_a' e^{-\frac{(\bar{V}_t - \alpha \bar{V}_a) P}{RT}}, \quad (\text{III.204})$$

$$k_d^* = k_d' e^{-\frac{(\bar{V}_t - \alpha \bar{V}_a) P}{RT}}. \quad (\text{III.205})$$

В уравнениях (III.204) и (III.205) величины k_a' и k_d' определяются выражениями (III.180) — (III.183), (III.192) — (III.195), в зависимости от характера распределения.

Таким образом, при высоких давлениях, когда необходимо учитывать отклонения от законов идеальных газов, уравнения кинетики адсорбционных процессов на неоднородных поверхностях сохраняют свою форму, с заменой величин давлений на летучести и появлением в константах скорости множителя $e^{-\frac{(\bar{V}_t - \alpha \bar{V}_a) P}{RT}}$. Влияние высоких давлений на кинетику адсорбции и десорбции сводится поэтому к зависимости констант скорости от

давления, определяемой соотношением сжимаемости адсорбированного слоя и активированных комплексов.

Мы рассмотрели наиболее распространенные случаи кинетики адсорбционных процессов, встречающиеся на практике. Различные возможные кинетические зависимости подробно проанализированы в монографии С. З. Рогинского [54].

4) О кинетике адсорбции смесей

В заключение данного раздела упомянем о кинетике адсорбции смесей. Этот вопрос весьма сложен, и его решение зависит от конкретных взаимоотношений адсорбируемости компонентов смеси. Наиболее простым случаем является адсорбция смеси на квазиоднородной поверхности, когда характеристические теплоты адсорбции каждого из компонентов отличаются друг от друга на каждом месте поверхности на постоянную величину. Если принять также, что соотношение линейности в данном случае выполняется с одним и тем же значением коэффициента α для адсорбции разных компонентов (А. А. Баландин называет это соотношение для квазиоднородной поверхности линейным соотношением между каталитическим и адсорбционным перенапряжениями [398]), то на каждом из мест поверхности величины $(E_a)_i$ для разных компонентов смеси будут отличаться на постоянную величину.

Кинетика адсорбции каждого из компонентов в этом случае будет выражаться уравнениями, по форме аналогичными уравнениям кинетики адсорбции одного вещества:

$$v_a^{(j)} = k_a'' P / (\sum_j a_0^{(j)} p_j)^{-\alpha'}, \quad (\text{III.206})$$

$$v_d^{(j)} = k_d'' \frac{p_j}{(\sum_j a_0^{(j)} p_j)^{\alpha'}}. \quad (\text{III.207})$$

$(v_a^{(j)}$ и $v_d^{(j)}$ — соответственно скорости адсорбции и десорбции j -того компонента). Эти уравнения справедливы для равномерного и экспоненциального распределений. В отличие от уравнений для кинетики адсорбции и десорбции одного вещества в них входит сумма произведений равновесных давлений и максимальных адсорбционных коэффициентов каждого компонента [последние величины не входят в константы, также в отличие от уравнений (III.178) и (III.179)].

Более сложен случай, когда не выполняется условие квазиоднородной поверхности. Так, например, пусть на равномерно-неоднородной поверхности адсорбируются два компонента А и В и для них

$$a^{(A)} = a_0^{(A)} e^{-f_A S}, \quad (\text{III.208})$$

$$a^{(B)} = a_0^{(B)} e^{-f_B S}. \quad (\text{III.209})$$

(индексы (А) и (В) указывают на вещества А и В).

Этот случай решается просто, если оба компонента в сумме занимают почти всю поверхность или если адсорбционная способность одного из них очень велика.

Такие случаи рассмотрены автором [437, 438] для кинетики адсорбции азота на железе в присутствии водорода или кислорода (учитывается адсорбция с диссоциацией на две частицы). При этом получаются следующие уравнения:

$$v_a^{(A)} = k_a' P_A p_A^{-\alpha_1} p_B^{-\beta_1}, \quad (\text{III.210})$$

$$v_d^{(A)} = k_d' p_A^{\beta_1} p_B^{-\beta_1}, \quad (\text{III.211})$$

где

$$\alpha_1 = \frac{\alpha f_A - f_B}{f_A - f_B}, \quad (\text{III.212})$$

$$\beta_1 = \frac{\beta f_A}{f_A - f_B}, \quad (\text{III.213})$$

$$k'_i = \frac{4\pi^2 G (B_0)_A^{\alpha_1 - \alpha} (B_0)_B^{\beta_1}}{\sin^2 \alpha_1 \pi \cdot (f_A - f_B)^2}, \quad (\text{III.214})$$

$$k'_d = \frac{4\pi^2 G (B_0)_A^{\beta - \beta_1} (B_0)_B^{\beta_1}}{\sin^2 \beta_1 \pi \cdot (f_A - f_B)^2}. \quad (\text{III.215})$$

(G — постоянная из соотношения линейности).

Кинетика адсорбции смесей, изучена мало. Различные возможные случаи в общем виде рассмотрены С. З. Рогинским [54]. На опыте при изучении каталитических реакций часто оказывается достаточным использование рассмотренных выше простейших закономерностей.

8. Анализ адсорбционных процессов на неоднородных поверхностях

Задача анализа адсорбционного равновесия на неоднородных поверхностях сводится к нахождению функций $\theta(p)_{T=\text{const}}$ (уравнений изотерм адсорбции), а также $\theta(T)_{p=\text{const}}$ (изобар адсорбции) и $p(T)_{\theta=\text{const}}$ (изостер адсорбции) при известном законе распределения по теплотам адсорбции $\psi(q)$ и, напротив, к выяснению, какому закону распределения $\psi(q)$ отвечает тот или другой вид функциональных зависимостей $\theta(p)$, $\theta(T)$ и $p(T)$.

Аналогично этому, анализ кинетики адсорбционных процессов заключается в нахождении функций $\theta(\tau)$ при известных законах распределения $\Phi(E)$ или, наоборот, в определении функций $\Phi(E)$ из заданных зависимостей $\theta(\tau)$.

Как мы уже указывали, частные решения вопросов были даны в работах [420] и [331]. Приближенный метод анализа был разработан С. З. Рогинским [54, 344]. Мы упомянем лишь общие принципы этого метода, поскольку он подробно изложен в монографии [54]. Рассматривается вероятность заполнения отдельных участков поверхности как функция характеристических теплот адсорбции. Поскольку $p_{1/2} = p_{1/2}$ (равновесное давление, при котором заполнение участков данного сорта равно $1/2$), следовательно,

$$p_{1/2} = B_0 e^{-\frac{q_{0.5}}{RT}} \quad (\text{III.216})$$

($q_{0.5}$ — теплоты адсорбции, отвечающие участкам, вероятность заполнения которых при данном p равна $1/2$) или

$$q_{0.5} = -RT \ln \frac{p_{1/2}}{B_0}. \quad (\text{III.217})$$

Поэтому вместо функции $\theta(\ln p)$ можно рассматривать функцию $\theta(q_{0.5})$

На основе анализа графических зависимостей $\theta(q)$ (рис. 15) и вида получаемых кривых при разных p предполагается, что места поверхности, характеризующиеся значениями $q_i < q_{0.5}$, при данном p практически остаются незаполненными, а при $q_i > q_{0.5}$ практически полностью покрыты. Это означает, что кривая заполнения разных участков заменяется ломаной,

отделяющей покрытые участки со значениями q_i от $q_{0,5}$ до q_0 и незаполненные участки со значениями q_i от $q_{0,5}$ до q_1 (значения $\sigma_i = 0,5$ отвечают точкам перегиба кривых).

Увеличение давления сдвигает кривую влево — в сторону меньших q_i ; уменьшение давления приводит к заполнению меньшей доли участков (см. рис. 15).

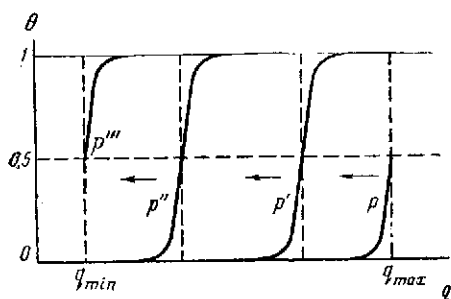


Рис. 15. Зависимость $\theta - q$ при разных равновесных давлениях по С. З. Рогинскому [54]

Увеличение суммарного заполнения определяется сдвигом кривой распределения, зависящего от ширины этой «контролирующей полосы», определяющей границы заполненных и незаполненных участков.

Таким образом, сделанные предположения позволяют переписать уравнение (III.61) в виде:

$$\theta = \int_{q_{0,5}}^{q_0} \sigma_i \psi(q) dq, \quad (\text{III.218})$$

а так как принимается, что для всех участков, характеризуемых $q_i \geq q_{0,5}$, вероятность заполнения равна единице, уравнение (III.218) с учетом уравнения (III.216) переходит в следующее:

$$\theta \approx \int_{RT \ln(B_0/p)}^{q_0} \psi(q) dq. \quad (\text{III.219})$$

При постоянном давлении из соотношения (III.217) получается

$$q_{0,5} = C'T \quad (\text{III.220})$$

(C' — постоянная).

Подстановка величины $q_{0,5}$ в уравнение (III.218) приводит к выражениям изобар адсорбции.

Из уравнения (III.219) при подстановке значений $\psi(q)$, присущих тому или другому характеру неоднородности, получаются различные $\theta(p)$, т. е. изотермы адсорбции. Так, например, при $\psi(q) = C$ (равномерное распределение) получается $\theta = C \ln p + C_1$ — логарифмическая изотерма, при подстановке $\psi(q) = Ce^{-\gamma q}$ получается степенная изотерма и т. п.

Переход к обратной задаче осуществляется дифференцированием уравнения (III.219) или (III.220), после подстановки в левую часть соответствующих уравнений изотерм или изобар адсорбции:

$$\left(\frac{d\theta}{dq} \right)_{q=q_{0,5}} \approx \psi(q). \quad (\text{III.221})$$

Таким путем могут быть получены значения $\psi(q)$ для разных изотерм адсорбции.

Аналогичный метод был развит и для анализа кинетических зависимостей; применение этого метода подробно описано в монографии [54].

Условием применимости метода контролирующей полосы, как отмечает С. З. Рогинский, является достаточная ширина интервала неоднородности (т. е. $q_0 - q_1$), превышающая $4RT$.

Метод «контролирующей полосы» отличается наглядностью и простотой. Границы его применимости показаны в работе М. И. Темкина и В. Г. Левича [133], где развит точный метод анализа адсорбционных процессов. Для этого рассматривается решение интегрального уравнения

$$\theta = f(\ln p) = \int_{q_0}^{q_1} \frac{p}{p + b} \psi(q) dq, \quad (\text{III.222})$$

которое дается в виде:

$$\psi(q) = \frac{1}{2\pi i} [f(\ln b + i\pi) - f(\ln b - i\pi)] \quad (\text{III.223})$$

или в виде ряда:

$$\psi(q) = f'(\ln b) - \frac{\pi^2}{3!} f'''(\ln b) + \frac{\pi^4}{5!} f^{(5)}(\ln b) - \dots \quad (\text{III.224})$$

Таким образом, для получения закона распределения $\psi(q)$ необходимо в уравнении изотермы адсорбции, выраженном как функция от $\ln p$, подставив вместо $\ln p$ величины $\ln b$, взять их нечетные производные и подставить в ряд (III.224). Количество необходимых членов ряда зависит от того, насколько быстро он сходится в каждом конкретном случае.

Как отмечается в работе [133], метод контролирующей полосы эквивалентен ограничению первым членом разложения (III.224), что строго справедливо только для равномерно-неоднородной поверхности (так как при подстановке уравнения логарифмической изотермы все члены ряда (III.224), кроме первого, обращаются в нуль). В других случаях (например, для экспоненциально-неоднородной поверхности) этот метод дает решение с точностью до постоянного множителя. Условием применимости метода контролирующей полосы является быстрая сходимость ряда (III.224); строго говоря, этот метод применим к таким уравнениям изотерм, которые дают быстро сходящийся ряд (III.224) [133].

С точкой зрения, высказываемой в работе [133], не согласен С. З. Рогинский [54], считающий, что точное и приближенное решения отличаются друг от друга весьма незначительно.

С помощью точного метода был проанализирован ряд случаев адсорбционного равновесия [133] и кинетики процессов [422] на неоднородных поверхностях. Так, например, рассмотрение изотермы [439]:

$$\theta = 1 - e^{-mp} \quad (\text{III.225})$$

(m — постоянная) показало, что не существует функций распределения $\psi(q)$ неоднородной поверхности, приводящих к уравнению (III.225) (в рамках теории процессов на неоднородных поверхностях).

Рассмотрению и развитию математических приемов приближенного и точного анализа процессов на неоднородных поверхностях посвящены также работы [441—443]; экспериментальное применение этих методов для оценки неоднородности поверхности из кинетических данных описано в работах [443—446].

О. М. Тодес с сотрудниками [441] критикуют метод [133] и указывают, что последний не является более точным, чем метод контролирующей полосы, которому авторы отдают предпочтение. При этом они исходят из того, что сама функция $f(\ln p)$ в уравнении (III.222) является приближенной, а потому и решение (III.224) в виде ряда, как они считают, следует рассматривать в качестве приближенного. Не умаляя достоинств приближенного метода [54], мы не можем считать, однако, возражения против метода [133] достаточно обоснованными.

Графический метод анализа изотерм адсорбции, без необходимости представления их в аналитической форме, предложен также А. Адамсоном и И. Лингом [1217].

Создание современной теории процессов на неоднородных поверхностях является в основном заслугой советских ученых. Впоследствии эти исследования были частично воспроизведены зарубежными авторами [395, 447—450], по-видимому, не знакомыми с советскими работами.

Рассматривая в этом и предыдущих параграфах количественную трактовку закономерностей равновесия и кинетики адсорбционных процессов на неоднородных поверхностях, мы ограничились случаями, наиболее часто встречающимися на опыте, которые будут в дальнейшем использованы при рассмотрении кинетических уравнений каталитических реакций.

Как было видно из изложенного, кинетические закономерности адсорбционных процессов существенно зависят от характера адсорбционного равновесия. Получающиеся кинетические зависимости обычно отличаются от уравнений для идеального адсорбированного слоя. Анализ этих уравнений позволяет найти конкретные функции, характеризующие неоднородность поверхности.

9. Взаимное влияние адсорбированных частиц

Процессы в реальных адсорбированных слоях можно трактовать также с помощью представлений о преобладающей роли взаимного влияния адсорбированных частиц. Всякое изменение прочности адсорбционной связи по мере адсорбции новых порций вещества, если оно не обусловлено существующей заранее энергетической неравноценностью мест поверхности, можно рассматривать как результат взаимодействия адсорбированных частиц в широком смысле (их взаимного влияния).

Для адсорбционных явлений существенно взаимное влияние, проявляющееся не только между соседними частицами, но и между адсорбированными частицами, расположенными на более далеких расстояниях. Тогда возникает вопрос о возможной природе такого взаимодействия.

На необходимость учета отталкивательного взаимодействия адсорбированных молекул в поверхностных пленках указал А. Н. Фрумкин [451], объяснивший затем логарифмическую изотерму адсорбции водорода на платине наличием такого взаимодействия без уточнения его природы [452].

И. Лэнгмюр [371] трактовал природу взаимодействия адсорбированных частиц с точки зрения взаимного отталкивания параллельно ориентированных диполей. Такая трактовка, справедливая для частного случая, рассматриваемого Лэнгмюром (адсорбции цезия и тория на вольфраме), не могла быть справедливой для других систем [331].

Вопрос об отталкивательном взаимодействии, с учетом в основном лишь взаимного влияния соседних адсорбированных частиц, рассмат-

ривал Н. А. Фукс [454], а затем, на основе метода Бете-Пайерльса, Дж. Робертс [349], А. Миллер [455], Р. Фаулер [332], Дж.-С. Уонг [1216] и другие авторы.

В этих работах было дано уравнение изотермы адсорбции в общей форме с учетом взаимодействия адсорбированных частиц, расположенных линейно [454] или в виде правильной сетки [349].

Вопрос об отталкивательном взаимодействии адсорбированных частиц обсуждался также Дз. Гориути с сотрудниками [167]. Однако авторы пришли к выводу о быстром убывании этих сил с расстоянием по экспоненциальному закону, что противоречит предположению об их дальности действия.

Электростатическое взаимодействие в заряженном адсорбированном слое было рассмотрено Я. де-Буром [399]. Теория электростатического взаимодействия адсорбированных частиц, развитая В. М. Гаврилюком [476], также исходит из представлений об ионизации адсорбированного слоя, причем взаимодействие этих ионов при рассмотрении заменяется взаимодействием диполей. На основе таких предположений в цитированной работе были выведены условия, которые с помощью определенных допущений о величинах параметров, входящих в уравнения, сопоставлены с опытными данными по адсорбции металлических атомов, а также кислорода, водорода, окиси углерода и азота. При этом был сделан вывод об отсутствии дальнего взаимодействия в во всех рассмотренных случаях, кроме адсорбции водорода. В. М. Гаврилюк считает, что форма кривых зависимости опытных величин теплот адсорбции от заполнения поверхности определяется наличием или отсутствием дальнего взаимодействия.

Н. И. Кобозев и Ю. М. Гольдфельд [374] трактовали отталкивательное взаимодействие с точки зрения индуцирующего влияния адсорбирующихся частиц на адсорбционную способность других мест поверхности через кристаллическую решетку адсорбента. Характер адсорбционного равновесия и кинетики десорбции они объясняют изменением «адсорбционного потенциала» (величины, характеризующей энергию взаимодействия) по мере заполнения поверхности. В. Франкенбург [340] высказал предположение, что такое ослабление поля адсорбента обусловлено деформацией электронных оболочек поверхностных атомов, находящихся по соседству с занятыми адсорбированными частицами.

М. И. Темкин [331] рассмотрел дальнее взаимодействие адсорбированных частиц в общем виде, без уточнения природы этого взаимодействия.

Ф. Ф. Волькенштейн [383] проанализировал, какие законы взаимодействия между частицами могут приводить к изотермам адсорбции, встречающимся на опыте, и предположил образование правильной сетки адсорбированного вещества на поверхности идеального кристалла, т. е. такое расположение адсорбированных частиц, которое должно существовать при абсолютном нуле.

Вопрос о возможности дальнего взаимного влияния между адсорбированными частицами и о его физической природе был обсужден А. Х. Брегером и А. А. Жуховицким [457]. Эти авторы трактовали взаимодействие адсорбированных частиц на основе модели электронного газа Зоммерфельда. Они пришли к выводу, что такое взаимодействие может быть связано с изменением характера движения электронов твердого тела при «выключении» определенной области поверхности в результате адсорбции. Авторы указали также на возможное сходство такого взаимодействия с ориентирующим влиянием заместителей в ароматических соединениях. Эта трактовка привела авторов к выводу об очень медленном убывании сил взаимодействия с расстоянием пропорционально $1/r$, где r — расстояние между адсорбиро-

ванными частицами. Таким образом, в работе [457] обоснована возможность существования дальнедействующего отталкивания между адсорбированными частицами.

П. Кислюк [458] трактует адсорбционные явления с точки зрения уменьшения вероятности прилипания к поверхности последующих адсорбирующихся частиц.

Детальный квантово-механический анализ возможности взаимного влияния адсорбированных частиц содержится в работах В. И. Ошерова [279]. Он показал, что энергия взаимодействия по своей величине может быть близка к энергии адсорбции q , а интервал изменений величин q в результате взаимодействия должен быть тем больше, чем больше q . На возможность обменного взаимодействия валентных электронов через решетку адсорбента указывает также Я. Коутецкий [278].

С точки зрения электронной структуры твердого тела, если образование адсорбированного слоя изменяет величину поверхностного потенциала и уровня Ферми, то энергия связи поверхности с последующими адсорбированными частицами может быть меньшей, чем с ранее адсорбированными частицами.

К. Хауффе [114, 459] отмечает, что образование электрического двойного слоя и уменьшение концентрации носителей тока в поверхностном слое полупроводника при адсорбции должно создавать барьер, препятствующий последующей адсорбции. На этой основе объясняется происхождение уравнения Рогинского — Зельдовича. Аналогичные представления развивает и П. Вейсс [461], учитывающий, в частности, влияние электронных факторов на величину энергии активации адсорбции. Вопрос о влиянии поверхностного барьера на адсорбцию рассматривает специально С. Рой Моррисон [241].

Взаимное влияние адсорбированных частиц на полупроводниках подробно рассматривает Ф. Ф. Волькенштейн [159] с точки зрения изменений электронных уровней при адсорбции и образования разных типов связей. Он отмечает возможность взаимодействия в результате отталкивания частиц, находящихся в состояниях одинаковой адсорбционной связи — донорной или акцепторной, и их притяжения в состояниях разных связей. Кроме того, он предполагает дипольное взаимодействие между частицами, находящимися в состоянии «слабой» связи, причем это взаимодействие при химической адсорбции может отличаться от дипольного взаимодействия при физической адсорбции по величине и характеру. Для частиц в состоянии слабой связи отмечается также возможность указанного выше типа взаимодействия, предполагаемого Я. Коутецким [278].

М. Будар [192], в соответствии с представлениями о роли электронных факторов в адсорбции на полупроводниках, трактует адсорбированные вещества как донорные или акцепторные примеси, благодаря которым с увеличением степени покрытия поверхности закономерно изменяется положение уровня Ферми.

Для адсорбции на металлах М. Будар [462] учитывает электростатическое взаимодействие в электрическом двойном слое (в форме плоского конденсатора), образующемся при адсорбции на металлах, с «размазыванием» заряда в слое. Уменьшение теплот адсорбции q с заполнением поверхности Будар объясняет изменением поверхностного потенциала (т. е. работы выхода ϕ), считая величины Δq и $\Delta \phi$ взаимно пропорциональными. Он предполагает, что величины q уменьшаются при увеличении энергии, необходимой для переноса электронов из металла в середину двойного слоя.

Как отмечается в статье [115], такая трактовка противоречит выводам Дж. Робертса [349], согласно которым лишь 4% величины Δq

при адсорбции водорода на вольфраме может быть объяснено электростатическим взаимодействием. Работа [462] критикуется и с точки зрения природы адсорбционной связи, соответствующей таким представлениям [247, 463].

Представления о дипольном характере взаимодействия адсорбированных частиц развивают так же Дж. Миньоле [464] и Я. де-Бур [58, 465]. Последний вывел разные зависимости изменения теплот адсорбции с покрытием поверхности при разной величине дипольного взаимодействия. Он считает, что основной причиной падения теплот адсорбции является изменение работы выхода, хотя не исключает и влияние эффекта неоднородности.

Цитируемые выше работы (за исключением [279] и [457]) трактуют эффект взаимного влияния с точки зрения изменения потенциальной энергии электронов. В модели поверхностного электронного газа (основанной на модели Зоммерфельда), предложенной М. И. Темкиным [115], учитывается кинетическая энергия коллективизированных электронов адсорбирующегося вещества в поверхностном слое металла (вместе с электронами поверхностного слоя металла). Из такого рассмотрения следует, что часть энергии, освобождающейся при адсорбции, должна расходоваться на увеличение кинетической энергии электронного газа, причем эта доля энергии возрастает с увеличением степени покрытия поверхности. Отсюда и вытекает линейное уменьшение величин теплот адсорбции по мере покрытия поверхности. Такой эффект и выражает, с точки зрения данной модели, взаимное влияние адсорбированных частиц, причем предусматривается, что адсорбционная связь должна быть в значительной степени ионной.

А. В. Киселев [69] сомневается в возможности истолкования падения величин q с заполнением поверхности как результата отталкивательного взаимодействия адсорбированных частиц. Рассматривая взаимодействие адсорбированных частиц в качестве постоянных диполей, он считает, что представления о взаимном влиянии, как отталкивательном взаимодействии, вообще возникли «по непонятным причинам, связанным, быть может, с представлениями об электрохимической поляризации...». Единственной, хотя и очень сложной причиной падения величин q , по его мнению, является геометрическая и химическая неоднородность адсорбента. Фактически А. В. Киселев рассматривает лишь одну возможность взаимного влияния — электростатическое взаимодействие. Эта точка зрения учитывает, по-видимому, в основном, физическую адсорбцию.

Таким образом, изложенные представления предполагают электростатический характер взаимного влияния адсорбированных частиц и дальнедействующее взаимодействие их вдоль поверхности или через решетку адсорбента. Для объяснения закономерностей адсорбции и катализа более существенна трактовка дальнедействующего взаимного влияния, хотя оно может сочетаться с электростатическим взаимодействием.

Точный вид зависимости сил взаимодействия от расстояния менее существен, чем принципиальный вопрос, проявляются ли они на расстояниях, больших чем расстояния между соседними частицами, или практически возникают лишь между соседними частицами.

Дз. Гориути и Т. Тойа [1188], на основании анализа разных моделей и рассмотрения опытных данных, считают более вероятным преобладание эффекта взаимного влияния, чем эффекта неоднородности.

Наличие взаимного влияния адсорбированных частиц (независимо от его характера) вытекает из некоторых опытных данных.

По электрохимическим данным А. Н. Фрумкина и А. И. Шлыгина [466], спекание платиновой черни не приводит к заметному изменению

максимальных и минимальных значений теплот адсорбции водорода. В то же время, величина поверхности платины резко уменьшается. В той же системе наблюдается логарифмическая изотерма адсорбции, а потому эти результаты, как отмечают авторы, указывают на наличие взаимного отталкивания, а не неоднородности.

Н. П. Кейер [412, 467] разработала десорбционный изотопный метод — изучение влияния последующих порций адсорбированного вещества на десорбцию первоначальных порций. В работе [412] было показано для системы C_2H_5OH/ZnO , что первоначально адсорбированный спирт десорбируется лишь после введения на поверхность дополнительных количеств спирта. Последнее однозначно доказывает наличие в данном случае эффекта взаимного влияния. Однако в большинстве случаев экспериментальные данные свидетельствуют о преобладающем эффекте неоднородности. При наличии слабой адсорбционной связи эффект взаимного влияния может проявляться резко, перекрывая эффект неоднородности [343, 415]; в случае прочной адсорбционной связи может быть обратное соотношение.

10. Равновесие и кинетика адсорбционных процессов при взаимном влиянии адсорбированных частиц

Количественная трактовка взаимного влияния адсорбированных частиц, приводящая к определенным уравнениям равновесия и кинетики адсорбции, дается в ряде работ, некоторые из которых здесь будут упомянуты.

И. Лэнгмюр [371], применив теорему вириала, получил уравнение состояния адсорбированного слоя и с помощью уравнения Гиббса перешел к уравнению изотермы адсорбции:

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \int \theta d \ln p - \theta F', \quad (III.226)$$

где F' — слагаемое, зависящее от природы сил взаимодействия.

Дж. Робертс [349] с помощью статистического метода Бете-Пайерлса, принимая близкоедействующее взаимодействие соседних адсорбированных частиц в подвижном слое (т. е. учитывая среднее число пар взаимодействующих частиц), получил уравнение:

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \frac{\epsilon(1+\eta\epsilon)}{1+\epsilon}, \quad (III.226a)$$

связывающее степень покрытия поверхности с энергией взаимодействия, функцией которой являются величины ϵ и η .

При этом в зависимости от характера взаимодействия возможны различные законы изменений величин q с изменением θ . Для неупорядоченного заполнения поверхности неподвижным адсорбированным слоем, из полученных таким путем уравнений вытекает линейная зависимость величин — Δq и $\Delta \theta$. Для скорости адсорбции дается выражение:

$$v_a = \frac{k'P(1-\theta)}{1+\epsilon}, \quad (III.227)$$

где величина k' связана с коэффициентом аккомодации адсорбирующихся частиц, знаменатель показывает вероятность того, что место, соседнее с занятым, также свободно.

Н. И. Кобозев и Ю. М. Гольдфельд [374] в первой своей работе исходили из уравнений для идеального адсорбированного слоя, внося в них поправку на изменение величин теплот адсорбции. Такой подход нельзя считать оправданным, поскольку представления об идеальном адсорбированном слое не согласуются с изменениями величин q (аналогичную неточность допускает и Б. Трепвел [50]). Это было учтено в последующей работе Н. И. Кобозева и Ю. М. Гольдфельда [374], где авторы исходили из уравнения состояния адсорбированного слоя. Уравнение изотермы они выразили следующим образом:

$$\theta = \frac{p}{p + B_0 e^{p\theta}}, \quad (\text{III.228})$$

где B_0 и p — постоянные, p зависит от температуры и энергии взаимодействия при $\theta=0$. Это уравнение отражает некоторые опытные зависимости. Авторы предложили также уравнение для скорости десорбции

$$v_d = k_d \theta e^{\frac{\psi(\theta)}{RT}} \quad (\text{III.229})$$

($\psi(\theta)$ — функция, определяемая законом взаимодействия), переходящее при не очень больших заполнениях и линейной зависимости q от θ в уравнение

$$v_d = k_d \theta e^{m\theta} \quad (\text{III.230})$$

(m — постоянная, зависящая от температуры и энергии взаимодействия при $\theta=0$).

М. И. Темкин [331] рассмотрел отталкивательное взаимодействие в процессе адсорбции одного вещества или смеси, при сохранении справедливыми остальных постулатов идеального адсорбированного слоя. Он воспользовался методом И. Лэнгмюра [319, 371], исходя из уравнения состояния адсорбированного слоя, ограничившись вторым вириальным коэффициентом. Для адсорбции одного вещества таким путем было получено уравнение изотермы адсорбции:

$$\theta = \frac{1}{A} \ln ap - \frac{1}{A} \ln \theta, \quad (\text{III.231})$$

где a — адсорбционный коэффициент, и

$$A = 2\pi L \int_0^{\infty} (1 - e^{-\frac{\varepsilon(r)}{kT}}) r dr \quad (\text{III.231a})$$

($\varepsilon(r)$ — энергия взаимодействия как функция расстояния r ; L — число мест на единице поверхности).

При этом предполагалось только отталкивательное взаимодействие пар адсорбированных частиц, что исключает применимость уравнения при больших заполнениях поверхности.

Уравнение (III.231) (изотерма А. Вильямса [469]) при малых θ переходит в уравнение (III.13), характеризующее область Генри, а при средних заполнениях поверхности (когда второе слагаемое правой части уравнения невелико по сравнению с первым и относительно мало изменяется) близко к логарифмической изотерме. Последнее отмечал еще И. Лэнгмюр [319]. Уравнение изотермы Вильямса вывел Э. Ридиэл [1181], также на основании уравнения состояния адсорбированного слоя.

Таким образом, наблюдаемую на опыте логарифмическую изотерму адсорбции можно интерпретировать и с точки зрения взаимного влияния адсорбированных частиц. При этом физический смысл постоянных

будет стлчаться от смысла, придаваемого им теорией процессов на неоднородных поверхностях. Значение постоянной A определяется конкретным характером взаимодействия, но форма изотермы, как видно, от этого не зависит. Уравнение (III.231) также приводит к линейному изменению величин дифференциальных теплот адсорбции с заполнением поверхности.

Для адсорбции смеси, с помощью аналогичных предположений была получена изотерма, характеризующая системой уравнений [331]:

$$\sum_k A_{jk} \theta_k = \ln a_j p_j - \ln \theta_j, \quad (\text{III.232})$$

где

$$A_{jk} = 2\pi L \int_0^{\infty} (1 - e^{-\frac{\epsilon_{jk}}{kT}}) r dr. \quad (\text{III.232a})$$

Здесь индексы j и k указывают на разные сорта частиц; взаимодействие суммируется по всем сортам частиц, в том числе и между одинаковыми частицами.

В области средних заполнений членом $\ln \theta_j$ можно пренебречь. Так, для адсорбции смеси двух веществ в области средних заполнений, из уравнений (III.231a) получаются следующие выражения:

$$\left. \begin{aligned} \theta_1 &= \frac{A_{22}}{\Delta} \ln a_1 p_1 - \frac{A_{12}}{\Delta} \ln a_2 p_2, \\ \theta_2 &= \frac{A_{11}}{\Delta} \ln a_2 p_2 - \frac{A_{12}}{\Delta} \ln a_1 p_1, \end{aligned} \right\} \quad (\text{III.233})$$

где $\Delta = A_{11}A_{22} - A_{12}^2$.

Для малых заполнений поверхности первым веществом и адсорбцией второго вещества со средней силой можно пренебречь величинами A_{11} , A_{12} и $\ln \theta_2$. Тогда из уравнений (III.232) следует:

$$\left. \begin{aligned} A_{12} \theta_2 &= \ln a_1 p_1 - \ln \theta_1, \\ A_{22} \theta_2 &= \ln a_2 p_2. \end{aligned} \right\} \quad (\text{III.233a})$$

Как видно, вопрос об адсорбции смесей на основании концепции о взаимном влиянии может быть решен гораздо проще, чем с точки зрения представлений о неоднородной поверхности твердого тела.

При переходе к кинетике адсорбции в работе [331] учитывается отталкивательное взаимодействие не только адсорбированных частиц между собой, но и их взаимодействие с образующимися на поверхности активированными комплексами. На этой основе было получено уравнение скорости адсорбции одного вещества, справедливое для областей малых и средних заполнений поверхности:

$$v_a = k_a' P e^{-A_{t1} \theta}, \quad (\text{III.234})$$

т. е. уравнение, по форме совпадающее с уравнением Рогинского—Зельдовича, в котором показатель степени A_{t1} характеризует силы взаимодействия между адсорбированными частицами и активированными комплексами.

Аналогично, для скорости десорбции

$$v_d = k_d' \theta e^{(A_{t1} - A_{t1}) \theta}. \quad (\text{III.235})$$

В области средних заполнений величина θ изменяется медленно по сравнению с экспонентом, поэтому уравнение (III.235) по форме также совпадает с соответствующим уравнением Лэнгмюра (III.185).

Для скорости адсорбции первого вещества при наличии на поверхности второго вещества получается выражение:

$$v_a = k_a' P_1 e^{-(A_{t1}\theta_1 - A_{t2}\theta_2)} \quad (\text{III.236})$$

и для скорости десорбции:

$$v_d = k_d' \theta_1 e^{(A_{11} + A_{12} - A_{t1})\theta_1 + (A_{22} + A_{12} - A_{t2})\theta_2}. \quad (\text{III.236a})$$

Частный случай — кинетика десорбции водорода с учетом взаимодействия адсорбированных частиц и активированных комплексов был рассмотрен Дз. Гориути с сотрудниками [167]. Он обсуждает также вопрос об анализе изотерм адсорбции, с точки зрения взаимного влияния частиц [1272].

II. Влияние электронных факторов на равновесие и кинетику адсорбции

Влияние электронных факторов на закономерности адсорбции может проявляться, в частности, в специфическом эффекте взаимного влияния адсорбированных частиц, связанных с твердым телом. Природа такого влияния кратко обсуждалась выше. Оно может быть следствием изменения поверхностного потенциала металлических катализаторов и образования двойного электрического слоя у поверхности в результате адсорбции и влиянием его на специфику закономерностей адсорбции, особенно в случае адсорбции на полупроводниках [29].

Для адсорбции на металлах М. Будар [192, 462] и Дж. Миньоле [464] показали наличие пропорциональной зависимости между изменениями величин поверхностных потенциалов (т. е. изменения работы выхода электрона) и теплот адсорбции при разных заполнениях поверхности:

$$\pm \Delta\phi \sim \Delta q, \quad (\text{III.237})$$

что эквивалентно зависимости

$$q = q^* \pm \gamma \Delta\phi \quad (\text{III.237a})$$

(γ — коэффициент пропорциональности, q^* — часть q , не связанная с $\Delta\phi$).

Согласно Будару, величина химического потенциала электронов у поверхности полупроводника должна быть пропорциональна логарифму концентрации донорных примесей. Отсюда вытекает:

$$\Delta\phi \sim \Delta \lg \theta, \quad (\text{III.238})$$

а если и здесь справедливо соотношение (III.237), то

$$-\Delta q \sim \Delta \lg \theta. \quad (\text{III.239})$$

Такое изменение величин теплот адсорбции, соответствующее уравнению (III.103), как отмечалось выше, отвечает степенной изотерме Фрейндлиха.

Из модели поверхностного электронного газа [115] следует, что для адсорбции на металлах величины теплот адсорбции (в расчете на адсорбирующийся атом) должны зависеть от количества адсорбированных атомов N следующим образом:

$$q = q^* - \frac{h^2}{4\pi m S} N \quad (\text{III.240})$$

(m — масса электрона, h — постоянная Планка, S — поверхность адсорбента, q^* — часть теплоты адсорбции, не зависящая от N). Это уравнение эквивалентно линейной зависимости величины теплоты адсорбции от степени покрытия поверхности, т. е. уравнению (III.85), отвечающему логарифмической изотерме адсорбции.

Изменения величин φ при адсорбции, соответствующие изменениям величин q , отвечающим уравнениям (III.85) и (III.103) наблюдали Э. Х. Еникеев, Л. Я. Марголис и С. З. Рогинский [637] для адсорбции кислорода на окиси цинка, содержащей различные модифицирующие добавки. При этом для разных случаев имела место зависимость:

$$\varphi = \varphi_0 \pm \gamma' \theta \quad (\text{III.241})$$

или

$$\varphi = \varphi_0 \pm \gamma'' \ln \theta \quad (\text{III.242})$$

(γ' и γ'' — постоянные, φ_0 — часть φ , не зависящая от θ).

При наличии соотношения (III.237) уравнения (III.241) и (III.242) приводят к уравнениям (III.85) или (III.103). Это может рассматриваться, как указание на возможность происхождения логарифмической и степенной изотерм за счет влияния заряжения поверхности (этот термин можно здесь понимать в смысле образования двойного электрического слоя при адсорбции). Однако уравнение (III.241) наблюдалось в работе [637] лишь при малых покрытиях поверхности окиси цинка. Зависимость (III.241) наблюдал также Э. Х. Еникеев для адсорбции кислорода на двуокиси марганца [999], а зависимость (III.241) — для адсорбции кислорода на закиси никеля [256]. Как отмечает С. З. Рогинский [29], зависимость (III.241) характерна для деплетивной адсорбции, а зависимость (III.242) — для кумулятивной адсорбции.

Связь электронных свойств адсорбента с характером изотерм адсорбции и изменений теплот адсорбции рассматривается также в работах [284, 285].

Г. К. Боресков [608] рассмотрел взаимосвязь величин теплот адсорбции на полупроводниках и работы выхода электрона. При адсорбции, сопровождающейся образованием положительно заряженного слоя $A^+[K]^-$ (т. е. с переходом электрона к адсорбенту), величина теплоты адсорбции может быть выражена уравнением

$$q = \varphi \varepsilon - I_A + W_{A^+[K]^-}, \quad (\text{III.243})$$

где I_A — энергия ионизации частицы A ; $W_{A^+[K]^-}$ — энергия взаимодействия иона A^+ с катализатором, зависящая от свойств системы и положения частиц на поверхности, ε — заряд электрона; величина φ рассматривается здесь такой же, как обычная работа выхода электрона, т. е. энергия, необходимая для удаления электрона из решетки твердого тела за пределы действия ее сил.

При образовании отрицательно заряженного адсорбированного слоя вместо уравнения (III.243) должно быть справедливо уравнение [608]:

$$q = I_A - \varphi \varepsilon + W_{A-[K]^+}. \quad (\text{III.244})$$

При небольших изменениях φ на $\Delta\varphi$, когда можно пренебречь изменениями остальных слагаемых в уравнении (III.243) и (III.244), теплота адсорбции изменится также на величину $\varepsilon\Delta\varphi$:

$$q = q^* \pm \varepsilon \Delta\varphi, \quad (\text{III.245})$$

в соответствии с соотношением (III.237а).

При этом поверхность катализатора рассматривается однородной и не учитывается влияние заполнения поверхности на величину ϕ , как и влияние ϕ на энтропийные члены адсорбции. В выражении адсорбционного коэффициента (II.9) при учете соотношений (III.243) и (III.244) появится множитель $e^{\pm \frac{\epsilon \Delta \phi}{RT}}$:

$$a = A_0 e^{\frac{q^*}{RT}} e^{\pm \frac{\epsilon \Delta \phi}{RT}}. \quad (\text{III.246})$$

Этот множитель должен войти в уравнение изотермы адсорбции (III.1):

$$\theta = \frac{A_0 e^{\frac{q^*}{RT}} e^{\pm \frac{\epsilon \Delta \phi}{RT}} p}{1 + A_0 e^{\frac{q^*}{RT}} e^{\pm \frac{\epsilon \Delta \phi}{RT}} p}. \quad (\text{III.247})$$

Следовательно, при положительных изменениях $\Delta \phi$ и возрастании q с $\Delta \phi$ (если справедливы сделанные предположения) степень покрытия поверхности будет увеличиваться.

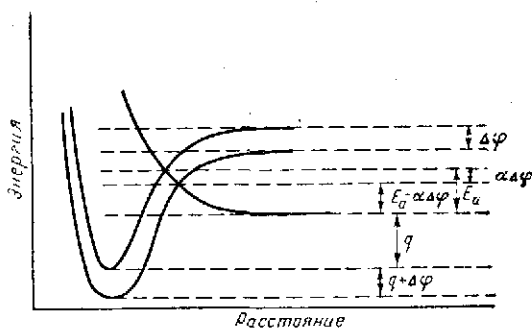


Рис. 16. Смещение потенциальных кривых адсорбции при изменении работы выхода электрона (по Г. К. Борескову) [608]

На рис. 16 представлены потенциальные кривые адсорбции и их смещения при изменении ϕ , рассмотренные Г. К. Боресковым. Из соотношения линейности и уравнения (III.245) также вытекает зависимость энергии активации адсорбции от изменения работы выхода:

$$E_a = (E_a)_0 \pm \alpha \epsilon \Delta \phi. \quad (\text{III.248})$$

Энергия активации десорбции соответственно должна изменяться следующим образом:

$$E_d = (E_d)_0 \mp \beta \epsilon \Delta \phi. \quad (\text{III.249})$$

При этом следует учитывать, что чем ниже уровень химического потенциала электронов (уровень Ферми), тем больше ϕ .

В выражениях констант скорости адсорбции и десорбции появятся множители $e^{\pm \frac{\alpha \epsilon \Delta \phi}{RT}}$ и $e^{\mp \frac{\beta \epsilon \Delta \phi}{RT}}$, а уравнения примут вид:

$$k_a = (k_a)_0 e^{-\frac{(E_a)_0}{RT}} e^{\pm \frac{\alpha \epsilon \Delta \phi}{RT}} \quad (\text{III.250})$$

и

$$k_d = (k_d)_0 e^{-\frac{(E_d)_0}{RT}} e^{\mp \frac{\beta \epsilon \Delta \phi}{RT}}. \quad (\text{III.251})$$

Следовательно, учет влияния электронных факторов на скорость адсорбции при сохранении других условий идеального адсорбированного слоя в первом приближении сводится к появлению множителей $e^{\pm \frac{\alpha \varepsilon \Delta \Phi}{RT}}$ или $e^{\mp \frac{\beta \varepsilon \Delta \Phi}{RT}}$ в выражениях констант скорости адсорбции и десорбции и множителя $e^{\pm \frac{\varepsilon \Delta \Phi}{RT}}$ в величинах адсорбционных коэффициентов.

Эффект неоднородности может быть при этом учтен, если рассматривать соотношения (III.243) и (III.244) для отдельных групп мест поверхности адсорбента, на которых значения q_i и E_i изменяются не более чем на dq и dE .

Для данной i -той группы мест из соотношения (III.243) и (III.244) следует:

$$q_i = \pm I_A \mp \varepsilon \Phi_i + W_{\text{ЛК}i}. \quad (\text{III.252})$$

При переходе от данного места к другому будут изменяться Φ_i и $W_{\text{ЛК}i}$, в результате в принципе могут возникать более сложные зависимости равновесия и кинетики адсорбции, чем отвечающие указанным случаям.

Вопрос о влиянии заряжения (в указанном выше смысле) на кинетику адсорбции при адсорбции на полупроводниках подробно рассматривает С. З. Рогинский [29, 246, 270].

Как он отмечает, в общем случае изменение величины энергии активации адсорбции в ходе адсорбционного процесса должно складываться из изменений, обусловленных неоднородностью поверхности $\Delta E_a'$, и изменений в результате влияния заряжения поверхности $\Delta E_a''$:

$$\Delta E_a = \Delta E_a' + \Delta E_a''. \quad (\text{III.253})$$

В разных случаях каждый из этих эффектов может быть преобладающим.

Величина $\Delta E_a''$ связана с суммарной разностью потенциалов ΔV между поверхностью и объемом полупроводника соотношением [246, 270]:

$$\Delta E_a'' = \pm \varepsilon \Delta V. \quad (\text{III.254})$$

Если $\Delta V \approx \Delta \Phi$ [когда можно пренебречь другими слагаемыми в уравнении (II.61)], то

$$\Delta E_a = \pm \gamma^* \varepsilon \Delta \Phi \quad (\text{III.255})$$

(γ^* — коэффициент пропорциональности), т. е.

$$E = (E_a)_0 \pm \gamma^* \varepsilon \Delta \Phi, \quad (\text{III.256})$$

аналогично соотношению (III.248). Выражение (III.255) содержит величину $\Delta E_a''$, если эффект заряжения оказывается преобладающим ($\Delta E_a'' \gg \Delta E_a'$). Соотношение (III.256) наблюдали Э. Х. Еникеев, С. З. Рогинский и Л. Я. Марголис [798] при изучении кинетики адсорбции кислорода на окиси цинка. Подтверждение уравнений (III.256) и (III.237а) на опыте может рассматриваться также, как выполнение соотношения, аналогичного соотношению линейности (III.151), при изменении степени покрытия поверхности.

В работе [798] было принято, что скорость адсорбции кислорода на различных образцах окиси цинка может быть выражена равенством:

$$v_a = A e^{-\frac{\varepsilon \Delta \Phi}{RT}} \quad (\text{III.257})$$

(A — постоянная, не зависящая от φ). Оно вытекает из зависимости (III.256), если скорость адсорбции изменяется только от заряжения, влияющего лишь на величину энергии активации. Такое упрощение не строго, поскольку величина A должна зависеть от степени покрытия поверхности, или же оно может относиться только к области Генри. Принятие уравнения (III.257) означает иначе, что в уравнение скорости адсорбции, справедливое для идеального адсорбированного слоя, вводится изменение величины E_a , характерное для реального адсорбированного слоя. Использование такой упрощенной зависимости позволило авторам, интегрируя уравнение (III.257) с учетом зависимостей (III.241) и (III.242), получить уравнения, аналогичные уравнениям Рогинского — Зельдовича (III.43) и (III.44) и Бенхэма — Барта и Квана (III.45) и (III.46).

Выполнение уравнения (III.44) при адсорбции кислорода на окиси цинка показал также С. Рой Моррисон [241]. Э. Х. Еникеев [999], изучая адсорбцию кислорода на двуокиси марганца, также наблюдал зависимость скорости адсорбции от времени, отвечающую уравнению (III.44), и, одновременно, аналогичное изменение работы выхода электрона:

$$\Delta\varphi \sim \Delta \lg \tau. \quad (\text{III.258})$$

Аналогичная зависимость наблюдалась и в работе [798]. Наличие зависимости (III.258) и соответствующего ей соотношения (III.241) вместе с выполнением уравнения Рогинского — Зельдовича авторы [798, 999] связывают с возможным происхождением этого уравнения вследствие влияния заряжения поверхности.

Влияние заряжения поверхности полупроводника может сказываться и при адсорбции смесей нескольких веществ. Тогда адсорбция одного вещества, если изменение электронных свойств поверхности благоприятно, может облегчать адсорбцию другого вещества, а в противном случае ей препятствовать [798]. Такой эффект будет восприниматься как взаимное влияние адсорбированных частиц, что может приводить и к сверхэквивалентному вытеснению с поверхности одних веществ другими. В работе [1297] предполагается, что «активными центрами» адсорбции на окиси цинка являются возбужденные электроны примесных уровней, причем часть энергии адсорбции расходуется на возбуждение их в валентной зоне. Таким путем интерпретируется уравнение (III.41).

С. Рой Моррисон [241] рассматривает происхождение уравнения Рогинского — Зельдовича с точки зрения образования поверхностного барьера при адсорбции, предполагая, что скорость адсорбции определяется скоростью перехода электронов через этот барьер. Аналогичное рассмотрение было проведено П. Вейссом [461], а количественная трактовка с таких же позиций была дана Д. Мельником [1157]. Этот автор исходил из уравнения (III.257), приняв незначительное изменение постоянной A в ходе адсорбции и малые величины $\Delta\theta$ по сравнению с θ , считая, что тогда $\Delta E_a \approx \Delta\theta$. К. Хауффе [114] также трактует происхождение уравнения Рогинского — Зельдовича с точки зрения теории «граничного слоя» как результат электронного обмена между адсорбирующимся веществом и твердым телом, что определяет скорость адсорбции. Влияние образования электрического двойного слоя на кинетику адсорбции рассматривают также П. Эгрэн и К. Дюга [267] и Ф. Ф. Волькенштейн [159].

Различные схемы адсорбционных процессов, учитывающие влияние заряжения поверхности полупроводника (в указанном смысле), рассматривает С. З. Рогинский [934], в частности при взаимном наложении этого эффекта и эффекта неоднородности [1155].

Ш. М. Коган и В. Б. Сандомирский [284, 285] трактуют адсорбционное равновесие на полупроводниках с точки зрения разных возможностей положения уровня Ферми и степени вырождения состояний адсорбированных частиц. Из таких предпосылок авторы также получают логарифмическую и степенную изотермы адсорбции без учета неоднородности поверхности.

Таким образом, с точки зрения электронных представлений, также возможна трактовка количественных закономерностей реальных адсорбированных слоев. Однако такая трактовка, которая в настоящее время относится обычно к отдельным закономерностям, не дает столь общей количественной теории адсорбционных явлений, как теория адсорбции на неоднородных поверхностях.

Из настоящей главы видно, что в литературе даются разные объяснения причинам тех или иных закономерностей. Некоторые представления объясняют лишь небольшую часть явлений, другие объясняют их более полно. Более разработанную и связную физическую картину дают представления об энергетической неоднородности, и, по-видимому, они более полно объясняют совокупность явлений в реальном адсорбированном слое.

Анализ закономерностей реального адсорбированного слоя должен учитывать возможность наложения разных эффектов и выявления условий, при которых тот или другой эффект окажется преобладающим.

В общем случае в кинетике адсорбционных и каталитических процессов отклонения от закономерностей идеального адсорбированного слоя могут быть обусловлены наложением всех рассматриваемых факторов. Необходимость такого наложения вытекает из электронной природы химической адсорбции.

Однако в первом приближении можно считать преобладающим воздействие одного из указанных факторов. Для трактовки опытных кинетических данных обычно оказывается достаточным учесть лишь один из этих факторов. Последнее, по-видимому, связано с тем, что часто на опыте наблюдаются суммарные эффекты, приводящие к близким по характеру и величине отклонениям от идеальной адсорбции.

Глава IV

УРАВНЕНИЯ КИНЕТИКИ РЕАКЦИЙ В ИДЕАЛЬНЫХ АДСОРБИРОВАННЫХ СЛОЯХ

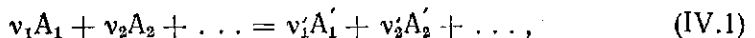
Важнейшей задачей изучения кинетики является получение и анализ кинетического уравнения процесса. В этой главе рассмотрены основные предпосылки и пути, ведущие к получению кинетических уравнений процессов в идеальных адсорбированных слоях и возможная интерпретация таких уравнений. В дальнейшем будут обсуждены возможности применения этих представлений, а также и особенности, вносимые протеканием реакций в реальных адсорбированных слоях.

При этом мы будем рассматривать простые реакции и считать, что если в системе протекает совокупность сложных реакций, то они могут быть описаны одним суммарным уравнением. Вопросы о кинетике сложных реакций [4, 6, 1130, 1143—1145] мы специально касаться не будем, так как он требует отдельного подробного рассмотрения.

1. Закон действующих поверхностей

Основой кинетики реакций на поверхностях твердых тел в идеальном адсорбированном слое является закон «действующих поверхностей». Этот закон, сформулированный И. Лэнгмюром [327] одновременно с теорией адсорбции, занимает в кинетике гетерогенных каталитических процессов место, аналогичное месту закона действующих масс в кинетике гомогенных реакций.

Согласно закону действующих поверхностей, для реакции



идущей в поверхностном слое, скорость ее \vec{v} пропорциональна долям поверхности, занятым реагирующими веществами, в степенях, равных соответствующим стехиометрическим коэффициентам [327]:

$$\vec{v} = k \theta_1^{v_1} \theta_2^{v_2} \dots \quad (\text{IV.2})$$

Стехиометрические коэффициенты в данном случае совпадают с величинами, показывающими, в каком соотношении реагируют вещества на поверхности.

Уравнение (IV.2) справедливо только в том случае, если реакция идет с уменьшением числа молекул на поверхности или без его изменения, т. е. если $\Delta v \leq 0$, где

$$\Delta v = v_1' + v_2' + \dots - v_1 - v_2 - \dots \quad (\text{IV.3})$$

Если реакция идет с увеличением числа частиц на поверхности, то как указывает Лэнгмюр, вместо уравнения (IV.2) должно быть справедливо

уравнение:

$$\vec{v} = k\theta_1^{\nu_1}\theta_2^{\nu_2}\dots\theta_0^{\Delta\nu} \quad (IV.4)$$

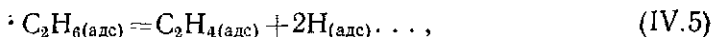
[$\Delta\nu \geq 0$. В уравнениях (IV.2) и (IV.4) величины $\theta_1, \theta_2, \dots, \theta_0$ определяются равенствами (III.6) — (III.11)].

При сохранении числа адсорбированных частиц в результате реакции неизменным или при уменьшении его, наличие или отсутствие свободной поверхности не имеет значения, поэтому скорость процесса не должна от нее зависеть.

При увеличении числа адсорбированных частиц в результате реакции необходимо наличие свободной поверхности для их размещения. Поэтому скорость процесса должна тогда зависеть от доли свободной поверхности и избыточного количества частиц, образующихся в реакции, в соответствии с уравнением (IV.4).

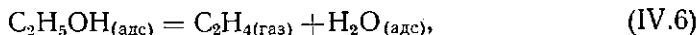
Строго говоря, в уравнении (IV.3) величины $\Delta\nu$ должны представлять собой не разность стехиометрических коэффициентов, а разность количеств элементарных мест, занимаемых на поверхности продуктами реакции и исходными веществами. Это вытекает также из необходимости наличия на поверхности достаточного количества свободных мест для размещения всех продуктов реакции. Для одной и той же реакции могут быть возможны разные случаи.

Так, например, в реакции $C_2H_6 = C_2H_4 + H_2$, если этан и этилен занимают на поверхности одинаковое число мест, а молекулы водорода диссоциируют на атомы, т. е.



то $\Delta\nu = 2$.

Для реакции разложения спирта, если она идет по схеме



то $\Delta\nu = 0$.

Возможен также случай, в котором справедлива схема (IV.6), но исходный спирт занимает на поверхности два места. Тогда $\Delta\nu = -1$. Поэтому даже для реакций, идущих с увеличением числа молекул может оказаться, что $\Delta\nu \leq 0$. Однако тогда следует учитывать, в соответствии с принципом детального равновесия, отвечающий этому случаю механизм и для обратной реакции. Так, например, если при реакции дегидрирования спирта, идущей с увеличением числа молекул, исходный спирт занимает на поверхности два места, как и образующийся кетон, а водород непосредственно выделяется в газовую фазу, то $\Delta\nu = 0$. Для обратной реакции гидрирования кетона в аналогичных условиях будет также $\Delta\nu = 0$, так как в данном случае водород будет реагировать непосредственно из газовой фазы.

Таким образом, выбор значений $\nu_1, \nu_2, \dots, \nu'_1, \nu'_2, \dots$ определяется конкретным механизмом процесса и характером поверхностных соединений, что следует учитывать при подстановке в соотношение (IV.3). Необходимость включения множителя $\theta_0^{\Delta\nu}$ в уравнение закона действующих поверхностей вытекает и из требований термодинамики [118].

На этом вопросе необходимо остановиться подробно, так как в литературе можно встретить много работ, где множитель $\theta_0^{\Delta\nu}$ игнорируется, без каких-либо объяснений. Рассмотрим поэтому, какие соотношения получатся без учета множителя $\theta_0^{\Delta\nu}$. Будем для простоты считать, что каждый компонент в адсорбированном состоянии занимает одно место и что величина $\Delta\nu$ определяется уравнением (IV.3). Эти ограничения несущественны, но упрощают ход рассуждений.

Если множитель $\theta_0^{\Delta v}$ игнорируется, то реакции (IV.1) в прямом и обратном направлениях соответствовало бы уравнение (IV.2), т. е.

$$\vec{v} = \vec{k} \theta_1^{v_1} \theta_2^{v_2} \dots, \quad (IV.7)$$

$$\overleftarrow{v} = \overleftarrow{k} \theta_1^{v'_1} \theta_2^{v'_2} \dots \quad (IV.8)$$

Величины $\theta_1, \theta_2, \dots, \theta_1', \theta_2', \dots$ могут быть выражены через θ_0 с помощью уравнений (III.11):

$$\left. \begin{aligned} \theta_1 &= a_1 p_1 \theta_0, \\ \theta_2 &= a_2 p_2 \theta_0, \\ &\dots \dots \dots \\ \theta_1' &= a_1' p_1' \theta_0. \end{aligned} \right\} \quad (IV.9)$$

Подставляя соотношения (IV.9) в (IV.7), получаем:

$$\vec{v} = \vec{k}' p_1^{v_1} p_2^{v_2} \dots \theta_0^{v_1+v_2+\dots}, \quad (IV.10)$$

$$\overleftarrow{v} = \overleftarrow{k}' p_1'^{v'_1} p_2'^{v'_2} \dots \theta_0^{v'_1+v'_2+\dots}, \quad (IV.11)$$

где

$$\left. \begin{aligned} \vec{k}' &= \vec{k} a_1^{v_1} a_2^{v_2} \dots, \\ \overleftarrow{k}' &= \overleftarrow{k} a_1'^{v'_1} a_2'^{v'_2} \dots \end{aligned} \right\} \quad (IV.12)$$

При равновесии $\vec{v} = \overleftarrow{v}$, откуда

$$\frac{\vec{k}'}{\overleftarrow{k}'} = K = \frac{p_1^{v_1} p_2^{v_2} \dots \theta_0^{\Delta v}}{p_1'^{v'_1} p_2'^{v'_2} \dots} \quad (IV.13)$$

Из уравнения (IV.13) (если бы оно было правильно), следует, что константа равновесия K должна была бы зависеть от доли свободной поверхности (при $\Delta v \neq 0$). Последнее было бы абсурдно, так как означало бы влияние катализатора на равновесие. Следовательно, игнорирование множителя $\theta_0^{\Delta v}$ приводит к противоречию с термодинамикой. При учете этого множителя таких противоречий не возникает.

В самом деле, если

$$\left. \begin{aligned} \vec{v} &= \vec{k} \theta_1^{v_1} \theta_2^{v_2} \dots \theta_0^{\Delta v}, \\ \overleftarrow{v} &= \overleftarrow{k} (\theta_1')^{v'_1} (\theta_2')^{v'_2} \dots, \end{aligned} \right\} \quad (IV.14)$$

то с использованием уравнений (IV.9) имеем:

$$\left. \begin{aligned} \vec{v} &= \vec{k}' p_1^{v_1} p_2^{v_2} \dots \theta_0^{\Delta v} \dots \theta_0^{v_1+v_2+\dots}, \\ \overleftarrow{v} &= \overleftarrow{k}' (p_1')^{v'_1} (p_2')^{v'_2} \dots \dots \dots \theta_0^{v'_1+v'_2+\dots} \end{aligned} \right\} \quad (IV.15)$$

и при равновесии

$$\frac{\vec{k}'}{\overleftarrow{k}'} = K = \frac{(p_1')^{v'_1} (p_2')^{v'_2} \dots \theta_0^{\Delta v + v_1 + v_2 + \dots - v'_1 - v'_2 - \dots}}{p_1^{v_1} p_2^{v_2} \dots}, \quad (IV.16)$$

т. е. выражение константы равновесия, поскольку из соотношения (IV.3) следует, что $\theta_0^{\Delta v + v_1 + v_2 + \dots - v'_1 - v'_2 - \dots} = 1$. Как видно, только при учете множителя $\theta_0^{\Delta v}$ получается независящее от него значение константы равновесия.

Таким образом, множитель $\theta_0^{\Delta v}$ всегда необходимо учитывать. Если, например, для процессов дегидрирования, дегидратации или крекинга принимается, что $\Delta v = 1$ (т. е. каждый из компонентов реакции адсорбируется, занимая по одному месту), то тогда для этого случая должно быть справедливым (с точки зрения идеального адсорбированного слоя) уравнение

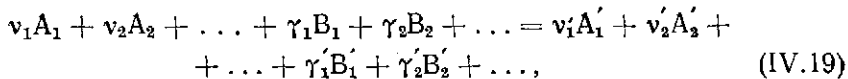
$$\vec{v} = \vec{k}\theta_1\theta_0, \quad (IV.17)$$

а не часто принимаемое

$$\vec{v} = \vec{k}\theta_1. \quad (IV.18)$$

И. Лэнгмюр рассматривал случай, когда все компоненты вступают в реакцию из адсорбированного состояния и продукты реакции адсорбируются на поверхности катализатора. Уравнения (IV.2) и (IV.4) принимались без доказательства.

В общем виде вместо уравнения реакции (IV.1) следует рассматривать уравнение реакции:



где вещества A_1, A_2, \dots реагируют в адсорбированном состоянии, вещества B_1, B_2, \dots вступают в реакцию непосредственно из газовой фазы, продукты A'_1, A'_2, \dots образуются в адсорбированном состоянии, B'_1, B'_2, \dots выделяются непосредственно в газовую фазу, $\gamma_1, \gamma_2, \dots, \gamma'_1, \gamma'_2, \dots$ — стехиометрические коэффициенты.

Для этого случая, являющегося обобщением случая, рассматриваемого законом действующих поверхностей, М. И. Темкин [118] вывел с помощью статистической термодинамики и метода переходного состояния общее уравнение:

$$\vec{v} = \vec{k}\theta_1^{v_1}\theta_2^{v_2} \dots P_1^{\gamma_1}P_2^{\gamma_2} \dots \theta_0^{p - \Sigma v}, \quad (IV.20)$$

где p — число мест на поверхности, занимаемых активированным комплексом; оно принимается равным $v_1 + v_2 + \dots = \Sigma v'$ (т. е. сумме мест, занимаемых продуктами реакции), если реакция идет с увеличением числа занятых мест поверхности, и равным $v_1 + v_2 + \dots = \Sigma v$ (т. е. сумме мест, занимаемых исходными веществами), если реакция идет без изменения числа мест или с их уменьшением.

Как видно, $p - \Sigma v = \Delta v$ в случае увеличения числа занятых мест в результате реакции и $p - \Sigma v = 0$ в других случаях. При этом под Δv следует понимать не разность стехиометрических коэффициентов, а увеличение числа адсорбирующих мест, необходимых для реакции. Уравнения (IV.2) и (IV.4) вытекают из уравнения (IV.20) как частные случаи.

Нетрудно видеть, что уравнение (IV.20) охватывает также кинетику адсорбции и десорбции. В самом деле, адсорбцию и десорбцию можно рассматривать как реакцию

$$A_{(газ)} = A_{(адс)} \quad (IV.21)$$

в прямом и обратном направлениях.

Следовательно, для адсорбции $\Delta v = 1$, $v_1 = 0$, $v_1' = 1$, а для десорбции $v_1 = 1$, $v_1' = 0$, $\rho = \Sigma v = 0$. Отсюда, из уравнения (IV.20), прямо получаются уравнения (III.21) и (III.22). Если адсорбция сопровождается диссоциацией, т. е.

$$A_{2(\text{газ})} = 2A_{(\text{адс})}, \quad (\text{IV.22})$$

то $v_1 = 0$; $v_1' = 2$; $\Delta v = 2$, а для десорбции $v_1 = 2$; $v_1' = 0$; $\rho = \Sigma v = 0$, откуда получаются уравнения (III.27) и (III.28).

Уравнение (IV.20) выведено в предположении, что адсорбированные молекулы занимают на поверхности одно место или адсорбция происходит с диссоциацией на r частиц, также занимающих по одному месту. Оно не охватывает, строго говоря, случая, когда адсорбированные частицы занимают на поверхности более одного места (без диссоциации). В этом случае зависимости могут быть более сложными, хотя при малых заполнениях поверхности уравнение (IV.20) и тогда окажется справедливым.

Закон действующих поверхностей обоснован для идеального адсорбированного слоя. Отсюда следует, что в условиях идеального адсорбированного слоя, т. е. когда выполняется закон Лэнгмюра, кинетика каталитической реакции (если она не лимитируется диффузионными стадиями) должна подчиняться закону действующих поверхностей в его обобщенном виде, т. е. уравнению (IV.20).

С этой точки зрения, соответствие кинетики реакции закону действующих поверхностей должно означать одновременно выполнение закона Лэнгмюра для адсорбционного равновесия и отвечающих ему уравнений кинетики адсорбции.

Невыполнимость закона Лэнгмюра фактически означает и невыполнимость закона действующих поверхностей. Уравнение (IV.20) является основой для построения кинетических уравнений каталитических реакций в идеальном адсорбированном слое.

2. Переход к кинетическим уравнениям

Анализ путей получения кинетических уравнений должен показать, каким образом закон действующих поверхностей дает возможность перейти к уравнениям, доступным опытной проверке.

Уравнения, вытекающие для разных случаев кинетики реакций из закона действующих поверхностей, очевидно, сами по себе не могут сравниваться с экспериментом, поскольку они содержат величины θ_1 , $\theta_2, \dots, \theta_0$, обычно недоступные измерению в кинетических опытах. Поэтому необходимы преобразования таких уравнений в конкретные формы, содержащие только определяемые на опыте величины. Это означает необходимость «расшифровки» уравнений закона действующих поверхностей, которая может быть различной в зависимости от конкретного механизма процесса.

Итак, мы рассмотрим, каким образом должен осуществляться переход от функций, выражающих зависимость $v = v(\theta_1, \theta_0, P_j)$, к функциям $v = f(P_j)$ (или к соответствующим функциям от концентраций), т. е. к кинетическим уравнениям, в которых исключены переменные θ_1 , $\theta_2, \dots, \theta_0$. При этом, в соответствии с изложенным в I главе, мы будем считать, что каталитический процесс идет через ряд последовательных стадий, сложных или простых — адсорбционных, десорбционных и поверхностный акт реакции. Диффузионные стадии из рассмотрения пока исключаются, так как они характеризуются специфическими особенностями, которые обсуждены отдельно (см. главу X).

Ниже сначала рассматриваются случаи, когда процесс протекает через одну медленную лимитирующую стадию, а затем — случай протекания реакции без лимитирующей стадии.

1) Лимитирующая стадия — поверхностный акт реакции

Принятие такого предположения означает, в соответствии с изложенным в главе I, что скорости адсорбции и десорбции настолько велики, что в каждый данный момент реакции достигается адсорбционное равновесие. Следовательно, каждому парциальному давлению исходных веществ и продуктов реакции отвечают определенные, достигаемые в реакции значения степеней покрытия поверхности, по отношению к которым давления являются равновесными.

Такой случай, отвечающий первоначальному классическим представлениям о кинетике гетерогенных каталитических реакций, подробно рассмотрен в ряде монографий и обзоров [1, 2, 9—12, 470]. Мы лишь напомним о нем, приводя только самые необходимые примеры.

Достижение адсорбционного равновесия в каждый данный момент времени позволяет приравнять измеряемые в опыте парциальные давления P_j равновесным давлениям (или легучестям) адсорбированного слоя p_j , т. е. подставить в выражения (III.7) и (III.8), входящие в уравнение (IV.20), значения P_j вместо p_j .

Так, для процесса гидрирования этилена, если водород вступает в реакцию непосредственно из газовой фазы, а этан практически не адсорбируется, т. е. $\Delta v = -1$, на основании уравнения (IV.20) получим:

$$v = k' P_{H_2} \theta_{C_2H_4} \quad (IV.23)$$

Так как в данном случае

$$\theta_{C_2H_4} = \frac{a_{C_2H_4} P_{C_2H_4}}{1 + a_{C_2H_4} P_{C_2H_4}}, \quad (IV.24)$$

то

$$v = \frac{k P_{H_2} P_{C_2H_4}}{1 + a_{C_2H_4} P_{C_2H_4}}, \quad (IV.25)$$

где $k = k' a_{C_2H_4}$.

Уравнение (IV.25) может быть упрощено для областей малых и больших заполнений поверхности, если $a_{C_2H_4} P_{C_2H_4} \gg 1$ или $a_{C_2H_4} P_{C_2H_4} \ll 1$. Тогда оно переходит в уравнения:

$$v = k'' P_{H_2} \quad (IV.26)$$

или

$$v = k P_{H_2} P_{C_2H_4} \quad (IV.27)$$

Таким образом, этот случай приводит к уравнениям типа

$$v = \frac{k P_{A_1} P_{A_2}}{1 + \sum_i k_i P_i}, \quad (IV.28)$$

где величины k_i имеют смысл адсорбционных коэффициентов. Упрощения этого уравнения дают более простые зависимости. Если же оба компонента адсорбируются достаточно сильно, то выражение может быть более сложным:

$$v = \frac{k P_{A_1} P_{A_2}}{\left(1 + \sum_j k_j P_j\right)^2} \quad (IV.29)$$

и т. д.

Ранние представления о кинетике реакций трактуют торможение скорости процесса только как результат сильной адсорбции одного из компонентов реакции.

Так, рассматривая реакцию $A = B$ (например, реакцию изомеризации), будем считать ее протекающей через стадии:



из которых II стадия является лимитирующей. При этом должно быть справедливо уравнение

$$v = k_r \theta_A \quad (\text{IV.31})$$

(k_r — постоянная, индекс указывает на стадию поверхностного акта реакции), вытекающее из общего уравнения (IV.20). Так как

$$\theta_A = \frac{a_A P_A}{1 + a_A P_A + a_B P_B} \quad (\text{IV.31a})$$

(поскольку $p_A = P_A$ и $p_B = P_B$), то

$$v = \frac{k P_A}{1 + a_A P_A + a_B P_B} \quad (\text{IV.32})$$

где

$$k = k_r a_A \quad (\text{IV.32a})$$

При сильной адсорбции вещества В

$$1 + a_A P_A \ll a_B P_B,$$

поэтому

$$v = k' \frac{P_A}{P_B} \quad (\text{IV.33})$$

где

$$k' = k_r \frac{a_A}{a_B} \quad (\text{IV.33a})$$

Таким образом, в данном случае торможение скорости процесса продуктом реакции вытекает из его адсорбции, настолько сильной, что поверхность становится покрытой почти полностью этим веществом. Последнее приведет к тому, что процесс будет идти только на местах, свободных от вещества В, с уменьшением скорости реакции по мере все большего накопления продукта В на поверхности.

Если продукт В адсорбируется со средней силой, а исходное вещество А адсорбируется слабо, то

$$a_A P_A \ll 1 + a_B P_B$$

и

$$v = \frac{k P_A}{1 + a_B P_B} \quad (\text{IV.34})$$

Напротив, если исходное вещество А адсорбируется значительно сильнее, чем остальные вещества, то в области больших заполнений поверхности уравнение (IV.32) перейдет в уравнение нулевого порядка:

$$v = k_r \quad (\text{IV.35})$$

При этом из-за почти полного покрытия поверхности исходным веще-

ством должно осуществляться его превращение в продукт реакции с постоянной скоростью.

Если адсорбция исходного вещества значительно превышает адсорбцию продукта реакции, то в области средних заполнений поверхности исходным веществом будет справедливо уравнение:

$$v = \frac{kP_A}{1 + a_A P_A}, \quad (\text{IV.36})$$

а в области малых заполнений — уравнение реакции I порядка:

$$v = kP_A. \quad (\text{IV.37})$$

Различные примеры кинетических зависимостей, отвечающих быстро установленному адсорбционному равновесию, приведены в цитированных монографиях и обзорах.

Из рассмотренного видно, что уравнения, содержащие более одного члена в знаменателе [типа уравнений (IV.34) и (IV.36)], отвечают только области средних заполнений поверхности. Возможно также появление двух слагаемых в знаменателе уравнения, если оба компонента в сумме покрывают большую часть поверхности.

$$v = \frac{kP_A}{a_A P_A + a_B P_B}. \quad (\text{IV.38})$$

Таким образом, этот случай характеризуется тем, что парциальные давления компонентов реакции, определяемые на опыте, являются равновесными по отношению к устанавливающимся в каждый данный момент реакции степеням покрытия поверхности.

Отметим, что, как видно из приведенных уравнений, характер кинетических зависимостей существенно зависит от соотношения адсорбции компонентов реакции.

В литературе имеется много примеров процессов, в которых лимитирующей стадией предполагается поверхностный акт реакции. Такое предположение делается в отношении реакций, рассматриваемых в монографиях Ч. Гиншельвуда и Г.-М. Шваба [1, 2].

Аналогичный механизм принимается для различных реакций дегидрирования в работах А. А. Баландина [471]. В работе [472] было показано, что реакция дегидрирования бутана на алюмохромовом катализаторе лимитируется превращением бутана на поверхности (для чего требуется наличие свободных мест поверхности). Этот вывод был подтвержден изотопными данными [473].

2) Лимитирующая стадия — адсорбция исходного вещества

Вопрос о том, что скорость каталитического процесса может определяться скоростью адсорбционной стадии, был впервые поставлен Х. С. Тейлором [74].

При этом речь идет о медленной форме химической адсорбции, для протекания которой требуется заметная энергия активации (активированной адсорбции), так как маловероятно, чтобы скорость процесса определялась скоростью быстрой химической адсорбции.

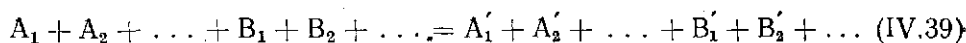
Примерами таких процессов являются синтез аммиака, скорость которого на различных катализаторах в области, не очень далекой от равновесия, определяется скоростью адсорбции азота [104, 138], окисление сернистого газа на платине или окиси железа, когда лимитирующей стадией является адсорбция сернистого газа или соответственно кислорода [475], а также некоторые другие процессы, рассмотренные в следующей главе.

Таким образом, мы рассматриваем случаи, когда скорость процесса должна выражаться уравнениями кинетики адсорбции, поскольку, как отмечалось выше, закономерности лимитирующей стадии определяют кинетику всего процесса.

Если скорость процесса определяется скоростью адсорбции одного из исходных веществ, адсорбционное равновесие этого вещества устанавливается медленно. Следовательно, наблюдаемые на опыте парциальные давления данного вещества P_j не являются равновесными по отношению к достигаемым в ходе процесса степеням покрытия поверхности этим веществом. Стадия поверхностного акта реакции тогда протекает настолько быстро (если система не очень удалена от равновесия), что может рассматриваться как равновесная.

Этот случай также охватывается обобщенным законом действующих поверхностей [уравнение (IV.20)]. Однако если в ранее рассмотренном случае скорость процесса могла быть легко выражена с помощью уравнения (IV.20), с подстановкой опытных значений P_j в величины $\theta_1, \theta_2, \dots, \theta_0$ (так как $P_j = p_j$), то здесь это оказывается невозможным. Действительно, в уравнение (IV.20) должны подставляться величины p_j , равновесные по отношению к устанавливающимся степеням покрытия поверхности. Наблюдаемые парциальные давления P_j не являются равновесными, т. е. $P_j \neq p_j$, поэтому они не могут быть подставлены в уравнение (IV.20).

Рассмотрим реакцию:



(вещества A_1, A_2, \dots реагируют из адсорбированного состояния, B_1, B_2, \dots — непосредственно из газовой фазы, продукты A'_1, A'_2, \dots образуются в адсорбированном состоянии, B'_1, B'_2, \dots — выделяются непосредственно в газовую фазу, стехиометрические коэффициенты для простоты опущены, но стехиометрические соотношения учитываются тем, что, например, если $\nu_1 = 2$, то $A_1 = A_2$ и т. д.) Если скорость процесса v определяется скоростью адсорбции одного из компонентов, например A_1 , занимающего на поверхности одно место, тогда

$$v = v_a = k_a P_{A_1} \theta_0 = \frac{k_a P_{A_1}}{1 + \sum_i a_i p_i} \quad (\text{IV.40})$$

Для получения кинетического уравнения необходимо выразить величину p_1 через другие величины, доступные измерению в ходе кинетического опыта.

Поскольку, по условию, лимитирующей стадией является адсорбция одного вещества A_1 и другие стадии рассматриваются как равновесные, в других адсорбционных стадиях (адсорбция исходных веществ A_2, A_3, \dots и десорбция продуктов A'_1, A'_2, \dots) успевает устанавливаться адсорбционное равновесие. Поэтому данный случай характеризуется тем, что

$$\left. \begin{array}{l} p_1 \neq P_{A_1}, \\ p_2 = P_{A_2}, \\ p_3 = P_{A_3}, \\ \dots \dots \dots \\ p'_1 = P_{A'_1}, \\ p'_2 = P_{A'_2}, \\ \dots \dots \dots \end{array} \right\} \quad (\text{IV.41})$$

где $p_2, p_3, \dots, p_1, p_2 \dots$ — равновесные давления (летучести) соответственно исходных веществ A_2, A_3, \dots и продуктов реакции $A'_1, A'_2 \dots$.

Таким образом, из уравнения (IV.40) и условий (IV.41) имеем:

$$v = \frac{k_a P_{A_1}}{1 + a_1 p_1 + a_2 P_{A_2} + \dots + a'_1 P_{A'_1} + a'_2 P_{A'_2} + \dots} \quad (IV.42)$$

В некоторых частных случаях кинетическое уравнение может быть получено из уравнения (IV.42) без каких-либо дополнительных трудностей. Так, например, если адсорбция всех компонентов реакции мала и достигается область Генри, то $1 \gg a_1 p_1 + a_2 P_{A_2} + \dots$ и уравнение (IV.42) переходит в обычное уравнение реакции I порядка. Аналогично, если адсорбция одного из продуктов реакции велика по сравнению с адсорбцией других компонентов: $a'_1 P_{A'_1} \gg 1 + a_1 p_1 + a_2 P_{A_2} + \dots$, то уравнение (IV.42) переходит в уравнение с торможением продуктом реакции:

$$v = k \frac{P_{A_1}}{P_{A'_1}}, \quad (IV.43)$$

где

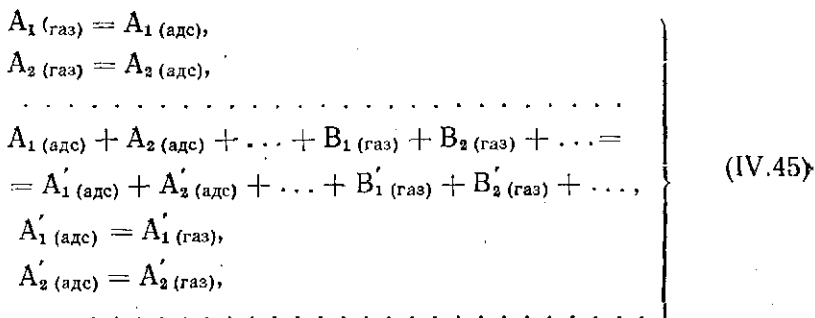
$$k = \frac{k_a}{a'_1}$$

Более интересен случай, когда уравнение (IV.42) сохраняется без упрощений, или если $a_1 p_1 \gg 1 + a_2 P_{A_2} + \dots + a'_1 P_{A'_1} + \dots$, т. е. когда адсорбция исходного вещества A_1 значительно превышает адсорбцию других веществ и оно покрывает большую часть поверхности. В последнем случае

$$v = k' \frac{P_{A_1}}{p_1} \quad (IV.44)$$

(где $k' = k_a/a_1$) и тогда необходимо исключить из уравнений (IV.42) и (IV.44) величину p_1 .

Для решения этого вопроса рассмотрим стадии данного процесса:



Все эти стадии, кроме первой, предполагаемой лимитирующей, считаем практически равновесными. Следовательно, в каждой стадии, кроме первой, исходные вещества практически находятся в равновесии с образующимися в ней продуктами.

Поскольку все стадии рассматриваются последовательными, исходные вещества лимитирующей стадии должны находиться также в равновесии с веществами, образующимися в стадиях, предшествующих лимитирующей. По той же причине продукты, образующиеся в лимитирующей стадии, должны находиться в равновесии со всеми веществами, реагирующими

после лимитирующей стадии. Такой подход, разумеется, является определенным приближением, но достаточно оправданным.

Для каждой из стадий, перечисленных в схеме (IV.45), могут быть написаны условия равновесия:

$$\frac{[A_1]_{\text{адс}}}{[A_1]_{\text{равновеси}}} = K_1, \quad (\text{IV.46})$$

$$\frac{[A_2]_{\text{адс}}}{[A_2]} = K_2, \quad (\text{IV.47})$$

$$\frac{[A'_1]_{\text{адс}} [A'_2]_{\text{адс}} \dots [B'_1] [B'_2] \dots}{[A_1]_{\text{адс}} [A_2]_{\text{адс}} \dots [B_1] [B_2] \dots} = K_r, \quad (\text{IV.48})$$

$$\frac{[A'_1]}{[A'_1]_{\text{адс}}} = K'_1, \quad (\text{IV.49})$$

$$\frac{[A'_2]}{[A'_2]_{\text{адс}}} = K'_2, \quad (\text{IV.50})$$

Эти уравнения могут быть переписаны следующим образом:

$$\frac{[A_1]_{\text{адс}}}{p_1} = K_1, \quad (\text{IV.51})$$

$$\frac{[A_2]_{\text{адс}}}{P_{A_2}} = K_2, \quad (\text{IV.52})$$

$$\frac{[A'_1]_{\text{адс}} [A'_2]_{\text{адс}} \dots P_{B'_1} P_{B'_2} \dots}{[A_1]_{\text{адс}} [A_2]_{\text{адс}} \dots P_{B_1} P_{B_2} \dots} = K_r, \quad (\text{IV.53})$$

$$\frac{P_{A'_1}}{[A'_1]_{\text{адс}}} = K'_1, \quad (\text{IV.54})$$

$$\frac{P_{A'_2}}{[A'_2]_{\text{адс}}} = K'_2, \quad (\text{IV.55})$$

В уравнениях (IV.52) — (IV.55) подставлены наблюдаемые величины парциальных давлений, а так как по условию рассматриваемые стадии являются равновесными, то парциальные давления $P_{A_2}, \dots, P_{A'_1}, P_{A'_2}, \dots$, равновесны по отношению к концентрациям этих веществ в адсорбированном слое $[A_2]_{(\text{адс})}, \dots, [A'_1]_{(\text{адс})}, [A'_2]_{(\text{адс})}, \dots$, и т. д. В уравнение (IV.51) подставляется не исходное парциальное давление P_{A_1} , а то давление (или летучесть) p_1 , которое отвечает равновесию с адсорбированным слоем $[A_1]_{\text{адс}}$.

Как уже отмечалось в главе I, константа равновесия K всего процесса должна равняться произведению величин констант равновесия его последовательных стадий. Поэтому из уравнений (IV.51) — (IV.55) и (I.49) следует:

$$\frac{P_{A'_1} P_{A'_2} \dots P_{B'_1} P_{B'_2} \dots}{p_1 P_{A_1} P_{A_2} \dots P_{B_1} P_{B_2} \dots} = K. \quad (\text{IV.56})$$

В это уравнение входит константа равновесия процесса K , значение которой так или иначе известно. Уравнение (IV.56) позволяет выразить неизвестную величину p_1 как функцию известных величин парциальных давлений P_j, P'_j , наблюдаемых на опыте:

$$p_1 = K^{-1} \frac{P_{A_1} P_{A_2} \dots P_{B_1} P_{B_2} \dots}{P_{A_1} P_{A_2} \dots P_{B_1} P_{B_2} \dots} \quad (\text{IV.57})$$

Величина p_1 будет зависеть от температуры, в соответствии с температурной зависимостью константы равновесия.

Из уравнений (IV.44) и (IV.57) получаем:

$$v = k \frac{P_{A_1} P_{A_2} \dots P_{B_1} P_{B_2} \dots}{P_{A_1} P_{A_2} \dots P_{B_1} P_{B_2} \dots}, \quad (\text{IV.58})$$

где

$$k = \frac{k_a K}{a_1}. \quad (\text{IV.58a})$$

В общем виде из уравнений (IV.42) и (IV.57) следует:

$$v = k \frac{P_{A_1}}{1 + \left(\frac{a_1 P_{A_1} P_{A_2} \dots P_{B_1} P_{B_2} \dots}{K P_{A_1} P_{A_2} \dots P_{B_1} P_{B_2} \dots} \right) + a_2 P_{A_2} + \dots + a'_1 P_{A_1} + a'_1 P_{A_2} + \dots}, \quad (\text{IV.59})$$

из которого могут быть получены разные частные случаи.

Зависимости (IV.58) и (IV.59) фактически представляют собой кинетические уравнения, содержащие только переменные, доступные измерениям в кинетических опытах. Таким путем решается поставленная задача — исключение из исходных зависимостей, вытекающих из обобщенного закона действующих поверхностей, переменных, недоступных непосредственному измерению на опыте. Как видно, это удастся благодаря предположению об установлении адсорбционного и адсорбционно-химического [153] равновесий в других, быстрых стадиях.

Рассмотрим получаемые зависимости на примере реакции изомеризации $A \rightleftharpoons B$.

Будем считать, что эта реакция осуществляется через стадии по схеме (IV.30) и I стадия является лимитирующей.

Из уравнения (IV.20) имеем:

$$v = k_a P_A \theta_0. \quad (\text{IV.60})$$

Условие (IV.41) приводит к тому, что

$$\theta_0 = \frac{1}{1 + a_A P_A + a_B P_B}, \quad (\text{IV.61})$$

откуда

$$v = \frac{k_a P_A}{1 + a_A P_A + a_B P_B}. \quad (\text{IV.62})$$

При слабой адсорбции компонентов реакции уравнение (IV.62) переходит в уравнение реакции I порядка, так как $a_A P_A + a_B P_B \ll 1$ и

$$v = k_a P_A. \quad (\text{IV.63})$$

Из уравнения (IV.56) вытекает, что величина p_A может быть выражена через P_B :

$$\frac{P_B}{P_A} = K, \quad (IV.64)$$

откуда

$$p_A = K^{-1} P_B. \quad (IV.65)$$

Подставляя это выражение в уравнение (IV.62), получаем:

$$v = \frac{k_a P_A}{1 + k' P_B}, \quad (IV.66)$$

где

$$k' = \frac{a_A}{K} + a_B. \quad (IV.67)$$

Мы получили данное выражение благодаря тому, что учли установление адсорбционно-химического равновесия между $A_{(адс)}$ и $B_{(газ)}$. Так как все последующие стадии после адсорбции A идут быстро, вещество A в адсорбированном состоянии (как продукт лимитирующей стадии) находится в равновесии с $B_{(адс)}$ и $B_{(газ)}$, поскольку стадия $B_{(адс)} = B_{(газ)}$ рассматривается как равновесная. Следовательно, каждому количеству продукта реакции B в газовой фазе отвечает соответствующее количество вещества A на поверхности, определяемое условием адсорбционно-химического равновесия $A_{(адс)} = B_{(газ)}$.

Для установления такого адсорбционно-химического равновесия несущественно, через сколько стадий идет реакция после лимитирующей, лишь бы все эти стадии шли быстро. Вид кинетической зависимости также не изменится при увеличении или уменьшении числа последующих стадий. Так, если продукт B практически не адсорбируется, выделяясь непосредственно в газовую фазу, или адсорбируется очень слабо, вместо схемы (IV.30) можно рассматривать ее частный случай:

$$\left. \begin{array}{l} \text{I. } A_{(газ)} = A_{(адс)}, \\ \text{II. } A_{(адс)} = B_{(газ)}. \end{array} \right\} \quad (IV.68)$$

Тогда

$$\theta_0 = \frac{1}{1 + a_A P_A}. \quad (IV.69)$$

Учитывая уравнения (IV.40) и (IV.64), вновь приходим к уравнению

$$v = \frac{k_a P_A}{1 + k' P_B}, \quad (IV.70)$$

аналогичному по форме уравнению (IV.66), в котором константа k' определяется выражением

$$k' = \frac{a_A}{K}, \quad (IV.71)$$

т. е. равенством (IV.67) при $a_B \approx 0$.

Если адсорбция вещества A велика, оно будет покрывать большую часть поверхности, а поэтому

$$\theta_0 \approx \frac{1}{a_A P_A}. \quad (IV.72)$$

Из уравнений (IV.60), (IV.65) и (IV.72) получаем

$$v = k \frac{P_A}{P_B}, \quad (\text{IV.73})$$

где

$$k = \frac{k_a}{a_A} K. \quad (\text{IV.74})$$

Таким образом, мы получили уравнения (IV.70) и (IV.73), аналогичные по форме, соответственно, уравнениям (IV.34) и (IV.33). Однако при выводе уравнений (IV.34) и (IV.33) предполагалось, что торможение реакции продуктом В обусловлено преимущественной его адсорбцией, значительно превышающей адсорбцию других веществ. В данном же случае, в соответствии со схемой (IV.68), вообще предполагается отсутствие продукта В на поверхности, хотя он и тормозит реакцию.

Таким образом, вопреки представлению классической кинетики гетерогенных каталитических реакций, здесь торможение реакции продуктом совсем не связано с его преимущественной адсорбцией. Это торможение здесь трактуется как результат установления адсорбционно-химического равновесия в быстрой стадии, приводящего к тому, что по мере накопления продукта В в газовой фазе, происходит и накопление находящегося с ним в равновесии вещества А в адсорбированном состоянии [т. е. увеличение p_A ; см. уравнение (IV.64)]. Увеличение p_A приводит к уменьшению доли свободной поверхности [в соответствии с уравнением (IV.72)], замедлению скорости адсорбции и скорости реакции [уравнение (IV.60)].

В данном случае концентрация продукта В в газовой фазе фактически определяет концентрацию адсорбированного вещества А благодаря наличию адсорбционно-химического равновесия. Возможность торможения реакции ее продуктом, практически не адсорбирующимся на поверхности, была впервые отмечена на примере реакции синтеза аммиака [104, 331, 436, 501].

Сопоставление уравнений (IV.66), (IV.70) и (IV.73) с уравнениями (IV.34) и (IV.33) показывает, что они хотя и совпадают по форме, но отличаются физическим смыслом входящих в них постоянных, причем постоянные в знаменателе уравнения не обязательно должны быть равны соответствующим адсорбционным коэффициентам, как это вытекает из первоначальных представлений.

Торможение реакции ее продуктом в принципе может в некоторых случаях быть результатом уменьшения скорости реакции по мере приближения к равновесию. Это также исключает торможение как следствие сильной адсорбции данного вещества. Вопрос о конкретном механизме торможения требует экспериментального исследования.

3) Лимитирующая стадия — десорбция продукта реакции

Скорость каталитического процесса может определяться скоростью десорбции одного из продуктов реакции. Примерами таких процессов являются процессы разложения аммиака на различных катализаторах, когда скорость реакции определяется скоростью десорбции азота [104, 138], разложение серного ангидрида, в котором скорость реакции определяется скоростью десорбции кислорода или сернистого газа [475], дегидрирование изопропилового спирта в жидкой фазе на никеле, когда лимитирующей стадией можно считать десорбцию ацетона [480], дегид-

рирование метилциклогексана на платине, в котором лимитирующей стадией предполагается десорбция толуола [481]*.

Если скорость процесса определяется скоростью десорбции одного из продуктов реакции, то переход к кинетическим уравнениям может быть осуществлен так же, как в предыдущем случае. При этом существенно, что здесь адсорбционное равновесие данного вещества устанавливается медленно, а другие стадии, в том числе поверхностный акт реакции, идут настолько быстро, что также рассматриваются как равновесные (если система не очень удалена от равновесия).

Рассмотрим вновь реакцию (IV.39), которую предполагаем идущей через стадии по схеме (IV.45), однако медленной стадией будем считать стадию

$$A_2'_{(адс)} \rightleftharpoons A_2'_{(газ)}$$

Скорость процесса выразится следующим образом:

$$v = v_d = k_d \theta_{A_2'} \quad (IV.75)$$

т. е.

$$v = \frac{k_d a_{A_2'} p_2'}{1 + \sum_i a_i p_i} \quad (IV.76)$$

Вместо условий (IV.41) здесь мы имеем:

$$\left. \begin{aligned} p_1 &= P_{A_1} \\ p_2 &= P_{A_2} \\ \dots &\dots \\ p_1' &= P_{A_1'} \\ p_2' &\neq P_{A_2'} \\ \dots &\dots \end{aligned} \right\} \quad (IV.77)$$

Равновесное давление вещества A_2 в адсорбированном состоянии определяется, аналогично предыдущему случаю, условием адсорбционно-химического равновесия быстрых стадий. Оно может быть выражено через парциальные давления других компонентов в газовой фазе:

$$\frac{P_{A_1} p_2' P_{A_3'} \dots P_{B_1'} P_{B_2'} \dots}{P_{A_1'} P_{A_2'} \dots P_{B_1} P_{B_2} \dots} = K \quad (IV.78)$$

откуда

$$p_2' = K \frac{P_{A_1} P_{A_2} \dots P_{B_1} P_{B_2} \dots}{P_{A_1'} P_{A_3'} \dots P_{B_1'} P_{B_2'} \dots} \quad (IV.79)$$

Из уравнений (IV.75) — (IV.79) получаем:

$$v = k \frac{\left(\frac{P_{A_1} P_{A_2} \dots P_{B_1} P_{B_2} \dots}{P_{A_1'} P_{A_3'} \dots P_{B_1'} P_{B_2'} \dots} \right)}{1 + a_1 P_{A_1} + a_2 P_{A_2} + \dots + a_1' P_{A_1'} + a_2' K \left(\frac{P_{A_1} P_{A_2} \dots P_{B_1} P_{B_2} \dots}{P_{A_1'} P_{A_3'} \dots P_{B_1'} P_{B_2'} \dots} \right) + \dots} \quad (IV.80)$$

* В работах А. А. Баландина с сотрудниками (см. сводки [471, 482, 483]) предполагается, что лимитирующей стадией в процессах дегидрирования является поверхностный акт реакции.

где

$$k = k_d a_2' K. \quad (IV.80a)$$

Это уравнение при сильной адсорбции A_2 , превышающей адсорбцию остальных компонентов, переходит в уравнение реакции нулевого порядка, а в области малых заполнений поверхности — в уравнение

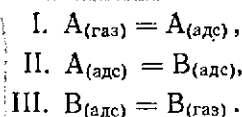
$$v = k \frac{P_{A_1} P_{A_2} \dots P_{B_1} P_{B_2} \dots}{P_{A_1}' P_{A_2}' \dots P_{B_1}' P_{B_2}' \dots}. \quad (IV.81)$$

Переход к нулевому порядку в данном случае обусловлен преимущественным покрытием поверхности продуктом реакции, десорбция которого, являясь лимитирующей стадией, протекает с постоянной скоростью. Этот случай, совпадая по форме со случаем нулевого порядка, рассмотренным выше, когда процесс лимитируется поверхностным актом реакции, отвечает здесь совсем другому механизму. Он осуществляется на опыте, например в реакции разложения аммиака на различных катализаторах, идущей при высоких температурах по нулевому порядку. Кинетическая зависимость в данном случае обусловлена покрытием поверхности азотом, скорость десорбции которого определяет скорость процесса. Такая трактовка нулевого порядка, не совпадающая с трактовкой Ч. Гиншельвуда и Г.-М. Шваба [1, 2] была дана в работе М. И. Темкина и автора [138].

Рассмотрим данный случай опять на примере реакции изомеризации



Будем считать ее идущей через стадии по схеме (IV.30):



Примем, что медленной стадией является стадия десорбции В.

В соответствии с условием (IV.77), скорость процесса выразится уравнением

$$v = k_d \theta_B = \frac{k_d a_B p_B}{1 + a_A p_A + a_B p_B}. \quad (IV.82)$$

Стадии I и II схемы (IV.30) предполагаются быстрыми, поэтому из условия адсорбционно-химического равновесия вытекает:

$$\frac{p_B}{p_A} = K, \quad (IV.83)$$

т. е.

$$p_B = K p_A. \quad (IV.84)$$

Из уравнений (IV.82) — (IV.84) получаем:

$$v = \frac{k p_A}{1 + k' p_A}, \quad (IV.85)$$

где

$$\left. \begin{array}{l} k = k_d a_B K, \\ k' = a_B K + a_A. \end{array} \right\} \quad (IV.86)$$

Как видно из уравнений (IV.82) и (IV.85), если адсорбция обоих компонентов реакции мала, уравнение (IV.85) переходит в уравнение I порядка

$$v = kP_A \quad (\text{IV.87})$$

Если любой из компонентов сильно адсорбируется по сравнению с другим, так что реакция идет в области больших заполнений поверхности, или если оба компонента в сумме занимают почти всю поверхность, то уравнение (IV.85) переходит в уравнение нулевого порядка

$$v = k \quad (\text{IV.88})$$

Здесь нулевой порядок реакции обусловлен почти полным покрытием поверхности, десорбция с которой идет с постоянной скоростью.

Если исходное вещество превращается в В одновременно с актом адсорбции, или же адсорбируется значительно слабее В, то вместо схемы (IV.30) мы можем представить ее частный случай:

$$\left. \begin{array}{l} \text{I. } A_{(\text{газ})} = B_{(\text{адс})}, \\ \text{II. } B_{(\text{адс})} = B_{(\text{газ})}, \end{array} \right\} \quad (\text{IV.89})$$

в которой II стадия является лимитирующей. Этому случаю также отвечает уравнение, аналогичное уравнению (IV.85):

$$v = \frac{kP_A}{1 + k'P_A}, \quad (\text{IV.90})$$

в котором

$$\begin{aligned} k &= k_d a_B K, \\ k' &= a_B K, \end{aligned} \quad (\text{IV.90a})$$

т. е. уравнения (IV.85) и (IV.86) при $a_A \approx 0$.

Как видно, уравнение (IV.85) по форме аналогично уравнению (IV.36). Однако оба уравнения различаются смыслом постоянных. Сопоставление показывает, что такие уравнения, одинаковые по форме, отвечают разным механизмам процесса. Уравнения реакции I порядка во всех случаях [уравнения (IV.87), (IV.63) и (IV.37)] вытекают из малой адсорбционной способности всех компонентов реакции.

4) Влияние обратной реакции

Прежде чем рассмотреть четвертый, последний случай перехода к кинетическим уравнениям, остановимся на вопросе об учете влияния обратной реакции в кинетических уравнениях. В предыдущих параграфах мы рассматривали только кинетику прямой реакции, не касаясь влияния обратной реакции на кинетику процесса, т. е. считали процесс идущим далеко от равновесия.

Влияние обратной реакции может быть учтено представлением скорости суммарного процесса разностью выражений, характеризующих скорости прямой и обратной реакций, как это уже обсуждалось в главе I (со сделанными там оговорками), т. е. в соответствии с уравнением (I.11):

$$\omega = \vec{v} - \overset{\leftarrow}{v}.$$

Каждое из слагаемых должно характеризовать определенные закономерности скорости прямой и обратной реакций. Эти закономерности выразятся соответствующими кинетическими уравнениями, отражающими механизм процесса в прямом и обратном направлениях.

Таким образом, кинетическое уравнение суммарного процесса может быть представлено выражением, в котором первое слагаемое характеризует кинетику прямой реакции, а вычитаемое — кинетику обратной реакции.

Из принципа детального равновесия, как уже указывалось в главе I, вытекает, что лимитирующая стадия реакции в обратном направлении должна быть обращением лимитирующей стадии реакции в прямом направлении в тех же условиях ведения процесса. Это положение может быть рассмотрено на примере реакции изомеризации $A=B$.

Если процесс протекает по схеме (IV.30):

$$\left. \begin{array}{l} \text{I. } A_{(\text{газ})} = A_{(\text{адс})}, \\ \text{II. } A_{(\text{адс})} = B_{(\text{адс})}, \\ \text{III. } B_{(\text{адс})} = B_{(\text{газ})}, \end{array} \right\}$$

то при его обращении он может быть представлен следующим образом:

$$\left. \begin{array}{l} \text{I. } B_{(\text{газ})} = B_{(\text{адс})}, \\ \text{II. } B_{(\text{адс})} = A_{(\text{адс})}, \\ \text{III. } A_{(\text{адс})} = A_{(\text{газ})}. \end{array} \right\} \quad (\text{IV.91})$$

Если в прямой реакции лимитирующей стадией является I стадия схемы (IV.30), то в обратной реакции должна быть лимитирующей III стадия схемы (IV.91). Если скорость процесса определяется скоростью поверхностного акта реакции, то в обеих схемах лимитирующей является II стадия. В случае, когда реакцию в прямом направлении лимитирует III стадия схемы (IV.30), ей отвечает I стадия реакции в обратном направлении [схема (IV.91)].

Этим трем случаям отвечают соответственно следующие кинетические уравнения, вытекающие из уравнений, приведенных в предыдущих параграфах:

$$\omega = \frac{\vec{k} P_A}{1 + k' P_A} - \frac{\vec{k} P_B}{1 + k' P_B} \quad (\text{IV.92})$$

[из уравнений (IV.66) и (IV.85)],

$$\omega = \frac{\vec{k} P_A}{1 + a_A P_A + a_B P_B} - \frac{\vec{k} P_B}{1 + a_A P_A + a_B P_B} \quad (\text{IV.93})$$

[из уравнения (IV.32)],

$$\omega = \frac{\vec{k} P_A}{1 + k' P_A} - \frac{\vec{k} P_B}{1 + k' P_A} \quad (\text{IV.94})$$

[из уравнений (IV.85) и (IV.66)].

Уравнения (IV.92) — (IV.94) согласуются с требованиями термодинамики: при равновесии $\omega=0$ и они дают выражение для константы равновесия:

$$\frac{\vec{k}}{k} = \frac{P_B}{P_A} = K. \quad (\text{IV.95})$$

Отсюда видно, что если кинетическое уравнение прямой реакции содержит знаменатель в виде многочлена, то уравнение обратной реакции должно содержать в знаменателе то же выражение (иначе из этих

уравнений при равновесии не получилось бы выражение для константы равновесия; т. е. требование термодинамики не было бы выполнено.

Условие (IV.95) позволяет преобразовать уравнения (IV.92) — (IV.94) следующим образом:

$$\omega = \frac{\vec{k} \left(P_A - \frac{P_B}{K} \right)}{1 + k' P_B}, \quad (\text{IV.96})$$

$$\omega = \frac{\vec{k} \left(P_A - \frac{P_B}{K} \right)}{1 + a_A P_A + a_B P_B}, \quad (\text{IV.97})$$

$$\omega = \frac{\vec{k} \left(P_A - \frac{P_B}{K} \right)}{1 + k' P_A}. \quad (\text{IV.98})$$

Для реакции (IV.39), если скорость ее в прямом направлении определяется скоростью адсорбции исходного вещества A_1 , а в обратном направлении — его десорбции, из уравнений (IV.59), (IV.80) и условия (I.11) получаем:

$$\omega = \frac{\vec{k}}{1 + \frac{a_1}{K} \left(\frac{P_{A_1} P_{A_2} \dots P_{B_1} P_{B_2} \dots}{P_{A_2} P_{A_3} \dots P_{B_1} P_{B_2} \dots} \right) + a_2 P_{A_2} + \dots + a'_1 P_{A_1} + a'_2 P_{A_2} + \dots} \times \left[P_{A_1} - \frac{1}{K} \left(\frac{P_{A_1} P_{A_2} \dots P_{B_1} P_{B_2} \dots}{P_{A_2} P_{A_3} \dots P_{B_1} P_{B_2} \dots} \right) \right]. \quad (\text{IV.99})$$

Аналогичным путем может быть учтена кинетика обратной реакции и в других, более сложных случаях. Однако, как будет показано дальше (см. главу VIII), следует иметь в виду, что каждому кинетическому уравнению прямой реакции может отвечать несколько уравнений обратной реакции (если не исходить из конкретного предположения о механизме процесса).

Различные примеры кинетических уравнений с учетом обратной реакции для разных механизмов процессов в идеальном адсорбированном слое приведены в монографиях О. Хоугена и К. Вотсона [8], М. Ф. Нагиева [484] и обзорах [485, 486].

5) Реакции, идущие без лимитирующей стадии

Рассмотрим, например, случай, когда адсорбционное равновесие не успевает устанавливаться в ходе процесса, причем скорости адсорбции, десорбции и поверхностного акта реакции сравнимы между собой. Тогда среди последовательных стадий процесса невозможно выделить одну стадию, идущую со значительно меньшей скоростью, чем другие, быстрые стадии. Как отмечалось в главе I, это вероятно, когда система находится достаточно далеко от равновесия, настолько, что уже ни одну стадию нельзя рассматривать как равновесную, даже если она в прямом направлении идет с большей скоростью, чем другие.

Тогда, аналогично предыдущему, возникает вопрос, как выразить величины $\theta_1, \theta_2, \dots, \theta_0$, поскольку в этом случае $p_j \neq P_j$.

Рассмотрение здесь удобно проводить с помощью метода стационарных (или квазистационарных) концентраций промежуточных продуктов реакции [487]. При стационарном протекании процесса концент-

рация промежуточных продуктов X (в нашем случае — промежуточных поверхностных соединений) должна быть постоянной во времени, т. е. скорость их образования должна быть равна скорости их разложения (при постоянных концентрациях компонентов реакции),

$$\frac{d[X]}{dt} = 0. \quad (\text{IV.100})$$

При квазистационарном протекании реакции, хотя концентрации компонентов реакции и промежуточных соединений изменяются во времени, но каждое значение концентрации X практически соответствует стационарному по отношению к мгновенным концентрациям компонентов реакции.

Для реакции на поверхности условие (IV.100) означает постоянство концентрации поверхностных соединений:

$$\frac{d\theta_1}{dt} = \frac{d\theta_2}{dt} = \dots = \frac{d\theta_n}{dt} \approx 0, \quad (\text{IV.101})$$

т. е. равенство скоростей их образования и разложения. Условие (IV.101) может выполняться в стационарном режиме, если для каждого из компонентов реакции сумма скоростей появления их на поверхности (образование поверхностного соединения) равна сумме скоростей удаления их с поверхности (разложение поверхностного соединения или переход одного поверхностного соединения в другое).

Эти условия для исходных веществ и продуктов реакции выразятся следующим образом:

$$\left. \begin{aligned} v_a^{(\text{исх})} &= v_r + v_d^{(\text{исх})}, \\ v_r + v_a^{(\text{прод})} &= v_d^{(\text{прод})}. \end{aligned} \right\} \quad (\text{IV.102})$$

Условия (IV.100) — (IV.102) дают возможность составить систему уравнений, решение которой позволяет найти значения $\theta_1, \theta_2, \dots, \theta_n$.

Возьмем в качестве примера реакцию изомеризации $A \rightleftharpoons B$, идущую по схеме (IV.30):

$$\left\{ \begin{aligned} \text{I. } A_{(\text{газ})} &= A_{(\text{адс})}, \\ \text{II. } A_{(\text{адс})} &= B_{(\text{адс})}, \\ \text{III. } B_{(\text{адс})} &= B_{(\text{газ})}. \end{aligned} \right.$$

По условию, скорости этих стадий сравнимы друг с другом. Из уравнения (IV.20) имеем:

$$\left. \begin{aligned} v_a^{(A)} &= k_a^{(A)} P_A \theta_0, \\ v_a^{(B)} &= k_a^{(B)} P_B \theta_0, \\ v_d^{(A)} &= k_d^{(A)} \theta_A, \\ v_d^{(B)} &= k_d^{(B)} \theta_B, \\ v_r &= k_r \theta_A. \end{aligned} \right\} \quad (\text{IV.103})$$

Из условий стационарности (IV.102) следует:

$$\left. \begin{aligned} v_a^{(A)} &= v_r + v_d^{(A)}, \\ v_r + v_a^{(B)} &= v_d^{(B)}. \end{aligned} \right\} \quad (\text{IV.104})$$

Уравнения (IV.104) иллюстрируют особенность стационарного режима, требующего, чтобы скорость поверхностного акта реакции рав-

нялась разности скоростей адсорбции и десорбции исходного вещества и разности скоростей десорбции и адсорбции продукта реакции.

Здесь мы пока не учитываем влияние обратной реакции, т. е. II стадии схемы (IV.91), считая, что скоростью ее можно пренебречь.

Из уравнений (IV.103) — (IV.104), а также из условия баланса свободной и занятой поверхности катализатора, можно получить систему уравнений:

$$\left. \begin{aligned} k_a^{(A)} P_A \theta_0 - (k_r + k_d^{(A)}) \theta_A &= 0, \\ k_a^{(B)} P_B \theta_0 + k_r \theta_A - k_d^{(B)} \theta_B &= 0, \\ \theta_0 + \theta_A + \theta_B &= 1. \end{aligned} \right\} \quad (\text{IV.105})$$

Решая эту систему уравнений с тремя неизвестными, находим:

$$\theta_A = \frac{k_a^{(A)} k_d^{(B)} P_A}{(k_r + k_d^{(A)}) k_d^{(B)} + k_a^{(A)} (k_r + k_d^{(B)}) P_A + k_a^{(B)} (k_r + k_d^{(A)}) P_B}, \quad (\text{IV.106})$$

$$\theta_B = \frac{(k_r + k_d^{(A)}) k_a^{(B)} P_B + k_a^{(A)} k_r P_A}{(k_r + k_d^{(A)}) k_d^{(B)} + k_a^{(A)} (k_r + k_d^{(B)}) P_A + k_a^{(B)} (k_r + k_d^{(A)}) P_B}, \quad (\text{IV.107})$$

$$\theta_0 = \frac{k_d^{(B)} (k_r + k_d^{(A)})}{(k_r + k_d^{(A)}) k_d^{(B)} + k_a^{(A)} (k_r + k_d^{(B)}) P_A + k_a^{(B)} (k_r + k_d^{(A)}) P_B}. \quad (\text{IV.108})$$

Уравнения (IV.106) — (IV.108) выражают величины θ_A , θ_B , θ_0 как функции парциальных давлений P_A и P_B , непосредственно определяемых на опыте. Подставляя их в уравнения (IV.103), получаем кинетическое уравнение реакции:

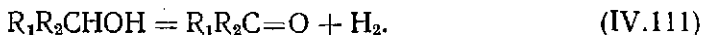
$$v = \frac{A}{1 + k' P_A + k'' P_B}, \quad (\text{IV.109})$$

где

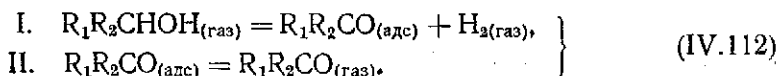
$$\left. \begin{aligned} k &= \frac{k_r k_a^{(A)}}{k_r + k_d^{(A)}}, \\ k' &= \frac{k_a^{(A)} k_r + k_d^{(B)}}{k_d^{(B)} k_r + k_d^{(A)}}, \\ k'' &= \frac{k_a^{(B)}}{k_d^{(B)}}. \end{aligned} \right\} \quad (\text{IV.110})$$

Уравнение (IV.109) по форме совпадает с уравнением (IV.32), однако с другими значениями постоянных. В частном случае, если $k_r \ll k_d^{(B)}$ и $k_r \ll k_d^{(A)}$, т. е., когда II стадия становится медленной по сравнению с другими, значения постоянных в этих уравнениях совпадают и уравнение (IV.109) переходит в уравнение (IV.32). В других частных случаях, когда лимитирующими являются I или III стадия, из уравнений (IV.103) и (IV.106) — (IV.108) получаются уравнения, совпадающие с уравнениями (IV.66) и (IV.85).

Рассмотрим более сложный процесс, например реакцию дегидрирования спиртов [488]:



Эта реакция может быть представлена идущей через стадии:



Такая двустадийная схема является простейшей, она охватывает процесс, идущий и через большее количество стадий; например, стадия I может включать и другие (быстрые) стадии.

Условием стационарности процесса является следующее:

$$\frac{d[R_1R_2CO_{(адс)}]}{dt} = 0. \quad (IV.113)$$

Вначале рассмотрим кинетическую зависимость без учета обратной реакции. Тогда из условия (IV.113) следует, что

$$\vec{v}_I \approx \vec{v}_{II}, \quad (IV.114)$$

где \vec{v}_I и \vec{v}_{II} — соответственно скорости I и II стадий в прямом направлении.

Из уравнений (IV.20) и (IV.114) имеем:

$$\vec{k}_I P_1 \theta_0 = \vec{k}_{II} \theta, \quad (IV.115)$$

где P_1 — парциальное давление исходного спирта, \vec{k}_I и \vec{k}_{II} — константы скоростей стадий. Отсюда получаем, учитывая, что $\theta + \theta_0 = 1$:

$$\theta = \frac{\left(\frac{\vec{k}_I}{\vec{k}_{II}}\right) P_1}{1 + \left(\frac{\vec{k}_I}{\vec{k}_{II}}\right) P_1}, \quad (IV.116)$$

$$\theta_0 = \frac{1}{1 + \left(\frac{\vec{k}_I}{\vec{k}_{II}}\right) P_1}. \quad (IV.117)$$

Из уравнений (IV.20) и (IV.116), (IV.117) получаем кинетическое уравнение:

$$v = \frac{\vec{k}_I P_1}{1 + \frac{\vec{k}_I}{\vec{k}_{II}} P_1}. \quad (IV.118)$$

Это уравнение при $\vec{k}_I \gg \vec{k}_{II}$ переходит в уравнение нулевого порядка, а при $\vec{k}_I \ll \vec{k}_{II}$ — в уравнение I порядка. Оно может быть справедливо только вдали от равновесия, когда $\vec{v}_I \gg \vec{v}_1$ и $\vec{v}_{II} \gg \vec{v}_{II}$. В противном случае необходимо учитывать обратную реакцию.

Рассмотрим этот случай. Из условия стационарности (IV.113) следует:

$$\vec{v}_{II}^* + \vec{v}_{II} = \vec{v}_{II}^* + \vec{v}_I. \quad (IV.119)$$

Выражая значения \vec{v}_I , \vec{v}_{II} , \vec{v}_1 и \vec{v}_{II} уравнениями (IV.20), получаем:

$$\vec{k}_I P_1 \theta_0 + \vec{k}_{II} P_2 \theta_0 = \vec{k}_{II} \theta + \vec{k}_I P_3 \theta, \quad (IV.120)$$

где P_2 — парциальное давление кетона, P_3 — парциальное давление водорода. Отсюда, учитывая условие

$$\theta_0 + \theta = 1,$$

находим:

$$\theta = \frac{\vec{k}_1 P_1 + \vec{k}_{II} P_2}{\vec{k}_{II} + \vec{k}_1 P_1 + \vec{k}_{II} P_2 + \vec{k}_1 P_3}, \quad (IV.121)$$

$$\theta_0 = \frac{\vec{k}_{II} + \vec{k}_1 P_3}{\vec{k}_{II} + \vec{k}_1 P_1 + \vec{k}_{II} P_2 + \vec{k}_1 P_3}. \quad (IV.122)$$

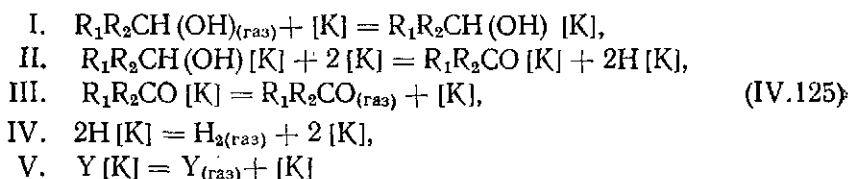
Из этих уравнений окончательно получаем суммарное кинетическое уравнение, учитывающее влияние обратной реакции:

$$\omega = \vec{v} - \overleftarrow{v} = \frac{\vec{k} P_1 - \overleftarrow{k} P_2 P_3}{1 + k' P_1 + k'' P_2 + k''' P_3}, \quad (IV.123)$$

где

$$\vec{k} = \vec{k}_I; \quad \overleftarrow{k} = \frac{\overleftarrow{k}_1 \overleftarrow{k}_{II}}{\overleftarrow{k}_{II}}; \quad k' = \frac{\vec{k}_I}{\overleftarrow{k}_{II}}; \quad k'' = \frac{\overleftarrow{k}_{II}}{\overleftarrow{k}_{II}}; \quad k''' = \frac{\overleftarrow{k}_I}{\overleftarrow{k}_{II}}. \quad (IV.124)$$

Более подробное рассмотрение основано на следующей схеме [488]:



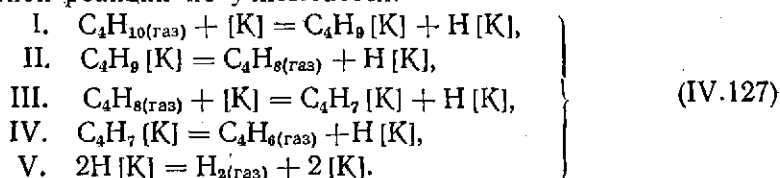
([K] — места поверхности катализатора, Y — постороннее вещество) В работе А. А. Баландина и автора [488] на основе схемы, близкой а схеме (IV.125) (но менее строгой), путем, аналогичным изложенному, было получено следующее кинетическое уравнение для прямой реакции

$$\vec{v} = \frac{\vec{k} P_1}{\left(1 + \frac{\overleftarrow{k}_{II}}{\overleftarrow{k}_I}\right) \left(1 + \frac{\overleftarrow{k}_{II}}{\overleftarrow{k}_{III}} + \frac{\overleftarrow{k}_{II}}{\overleftarrow{k}_{IV}}\right) \frac{\overleftarrow{k}_I P_1}{\overleftarrow{k}_I} + \left(1 + \frac{\overleftarrow{k}_{II}}{\overleftarrow{k}_I}\right) \frac{\overleftarrow{k}_{III} P_2}{\overleftarrow{k}_{III}} + \left(1 + \frac{\overleftarrow{k}_{II}}{\overleftarrow{k}_I}\right) \frac{\overleftarrow{k}_{IV} P_3}{\overleftarrow{k}_{IV}} + \left(1 + \frac{\overleftarrow{k}_{II}}{\overleftarrow{k}_I}\right) \frac{\overleftarrow{k}_V P_4}{\overleftarrow{k}_V}} \quad (IV.126)$$

(P_1, P_2, P_3 и P_4 — парциальные давления соответственно спирта, кетона, водорода и постороннего вещества), которое при различных соотношениях констант скоростей стадий дает разные предельные случаи.

В работе С. Я. Пшежецкого и Г. Д. Любарского с сотрудниками [489] таким же методом получено кинетическое уравнение процесса дегидрирования бутана на алюмохромовом катализаторе. Предполагается, что реакция протекает в идеальном адсорбированном слое, че-

рез последовательные стадии отщепления атомов водорода, причем влияние обратной реакции не учитывается:

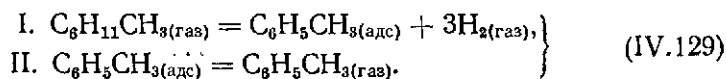


Отсюда авторы получают кинетическое уравнение

$$\vec{v} = \frac{\vec{k}_I P_1}{1 + \left(\frac{\vec{k}_I}{\vec{k}_{II}}\right) P_1 + \left(\frac{\vec{k}_{III}}{\vec{k}_{IV}}\right) P_2}, \quad (\text{IV.128})$$

где P_1 и P_2 — парциальные давления исходного вещества и органического продукта реакции.

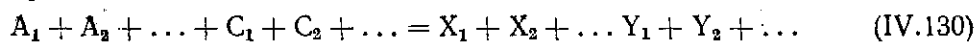
В работе [481] рассмотрена схема реакции дегидрирования метилциклогексана в толуол на платиновом катализаторе, подобная схеме (IV.112):



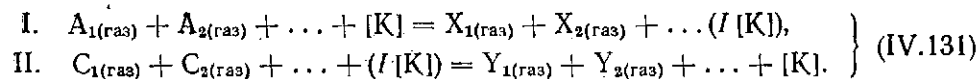
На основе этой схемы авторы получили уравнение, аналогичное уравнению (IV.118).

В частном случае, при медленной стадии II, когда скорость процесса определяется скоростью десорбции толуола, уравнение (IV.118) переходит в уравнение, близкое к уравнению нулевого порядка.

М. И. Темкин [305] предложил двустадийную схему каталитических процессов

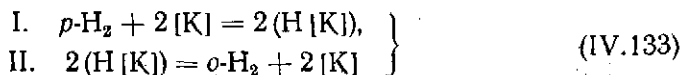


в общей форме:



В уравнении реакции (IV.130), как видно из схемы (IV.131), вещества A_1, A_2, \dots вступают в реакцию из газообразного состояния в I стадии, газообразные вещества C_1, C_2, \dots вступают в реакцию во II стадии, вещества X_1, X_2 и Y_1, Y_2 образуются в газообразном состоянии соответственно в I и II стадиях, промежуточное поверхностное соединение $(I[K])$ образуется при взаимодействии с веществами A_1, A_2, \dots в I стадии и разлагается при взаимодействии с веществами C_1, C_2, \dots во II стадии. Вещества $A_1, A_2, \dots, C_1, C_2, \dots$ могут вступать в реакцию и через адсорбированное состояние, если скорость их адсорбции велика по сравнению со скоростями стадий I и II. В схеме опущены стехиометрические коэффициенты, но они учитываются тем, что если, например, $\nu_1=2$, то $A_1=A_2$ и т. д.

Указанная схема охватывает различные реакции. Приведенные выше схемы (IV.68), (IV.89), (IV.112), (IV.129) для реакций изомеризации и дегидрирования являются частными случаями схемы (IV.131). Другими примерами могут быть реакции пара-орто-конверсии водорода



и дегидратации спиртов

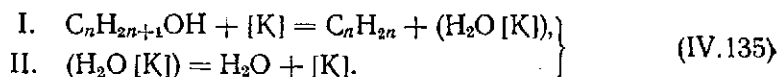


Схема (IV.131) будет подробно рассмотрена далее, при обсуждении кинетических уравнений реакций в реальных адсорбированных слоях.

Из схемы (IV.131) методом стационарных концентраций получается общее кинетическое уравнение, с учетом обратной реакции [305]:

$$\omega = \vec{v} - \overleftarrow{v} = \frac{\vec{k}_I \vec{k}_{II} P_A P_C - \overleftarrow{k}_I \overleftarrow{k}_{II} P_X P_Y}{\vec{k}_I P_A + \overleftarrow{k}_I P_X + \vec{k}_{II} P_C + \overleftarrow{k}_{II} P_Y}, \quad (IV.136)$$

где

$$\begin{aligned} P_A &= P_{A_1} P_{A_2} \dots, \\ P_C &= P_{C_1} P_{C_2} \dots, \\ P_X &= P_{X_1} P_{X_2} \dots, \\ P_Y &= P_{Y_1} P_{Y_2} \dots \end{aligned} \quad (IV.137)$$

Это уравнение охватывает реакции, идущие в идеальном адсорбированном слое по двустадийной схеме (IV.131). При его выводе принималось, что адсорбированная частица занимает на поверхности одно место, и не учитывалась диссоциация адсорбированных частиц. Однако в некоторых случаях схема (IV.131) может быть применима и если адсорбция сопровождается диссоциацией [как, например, реакция (IV.132)].

Уравнение (IV.136) в частных случаях, при определенных соотношениях констант скоростей стадий, переходит в более простые зависимости.

Итак, из изложенного видно, что возможен переход от закона действующих поверхностей к кинетическим уравнениям и в случае, когда в процессе нельзя выделить лимитирующую стадию. Получаемые методом стационарных концентраций кинетические зависимости по форме близки к уравнениям, выводимым в предположении о той или иной лимитирующей стадии, и в частных случаях, в них переходят. Такие переходы вероятны при изменении параметров процесса (температуры, давления) вследствие разной зависимости от них констант скоростей стадий.

Постоянные кинетических уравнений в общем случае являются сложными выражениями, содержащими константы скоростей стадий в прямом и обратном направлениях.

3. Кинетические уравнения и механизм процесса

В предыдущем параграфе были рассмотрены различные варианты кинетических уравнений реакций в идеальных адсорбированных слоях. Как видно, форма кинетического уравнения зависит:

- а) от соотношения скоростей стадий,
- б) от адсорбции компонентов реакции и ее характера,
- в) от степени покрытия поверхности, определяемой условиями ведения процесса,
- г) от степени удаления от равновесия.

Рассмотрим, имеется ли соответствие между кинетикой и механизмом реакции, другими словами,

а) отвечает ли данному кинетическому уравнению один определенный механизм процесса,

б) отвечает ли данному механизму процесса одно определенное кинетическое уравнение.

Из приведенных уравнений видно, что одно и то же кинетическое уравнение (по форме зависимости от переменных) может отвечать разным лимитирующим стадиям. Так, для реакции изомеризации, если она протекает в области средних заполнений и скорость ее определяется скоростью поверхностного акта реакции или скоростью адсорбции исходного вещества, в обоих случаях оказываются справедливыми одинаковые по форме уравнения (IV.34) и (IV.66). Для той же области средних заполнений таким разным лимитирующим стадиям, как десорбция продукта реакции или поверхностный акт реакции, отвечают также одинаковые по форме уравнения (IV.36) и (IV.85). Аналогичное уравнение (IV.118) справедливо и для реакции, идущей без лимитирующей стадии.

Уравнение кинетики реакции, выражающее торможение ее продуктом (без других слагаемых в знаменателе), характеризует закономерности процессов с лимитирующей стадией — поверхностным актом реакции при покрытии катализатора продуктом реакции В или закономерности, отвечающие лимитирующей стадии адсорбции исходного вещества А [при сильной его адсорбции, но отсутствии В на поверхности; см. уравнения (IV.33) и (IV.73)]. Уравнение скорости реакции I порядка оказывается справедливым для всех трех рассматриваемых возможных лимитирующих стадий при протекании реакции в области малых заполнений поверхности [уравнения (IV.37), (IV.63), (IV.87)], а также, как будет видно, и для диффузионных областей.

Уравнение скорости реакции нулевого порядка характеризует закономерности процесса, в котором лимитирующими стадиями являются поверхностный акт реакции или десорбция.

Уравнения кинетики процессов, характеризуемых лимитирующей стадией — поверхностным актом реакции [уравнения (IV.32) и (IV.38)] оказываются аналогичными уравнениям (IV.128), (IV.123), (IV.126), полученным в предположении об отсутствии лимитирующей стадии.

Как видно, одному и тому же кинетическому уравнению могут отвечать разные механизмы процесса даже в случае простейших реакций, таких, как изомеризация.

Показателем механизма процесса здесь мы условно считаем соотношение скоростей стадий (т. е. наличие той или другой лимитирующей стадии или протекание реакции без лимитирующей стадии). Такая характеристика механизма справедлива, поскольку достаточно изменения лимитирующей стадии для изменения всего механизма процесса в целом.

Оказывается, при одном и том же соотношении скоростей стадий возможны и разные кинетические уравнения.

В самом деле, если скорость процесса определяется скоростью поверхностного акта реакции, то, например, реакции гидрирования этилена могут отвечать в этом случае разные уравнения (IV.25) — (IV.29), реакции изомеризации — уравнения (IV.32) — (IV.38).

Для той же реакции изомеризации, если скорость ее определяется скоростью адсорбции исходного вещества, применимы уравнения (IV.63), (IV.66) и (IV.73), а в случае, когда скорость ее определяется скоростью десорбции, — уравнения (IV.85) — (IV.88). Таким образом, уже для простейшей реакции изомеризации нет соответствия между ее механизмом и кинетическим уравнением.

Отсутствие соответствия данному механизму процесса одного кинетического уравнения обусловлено следующим:

а) хотя реакция характеризуется одной лимитирующей стадией, она может протекать в разных областях заполнения поверхности катализатора;

б) при одной и той же лимитирующей стадии и одной и той же области покрытий поверхности вид кинетической зависимости может быть различным из-за разной относительной адсорбируемости компонентов реакции;

в) данное вещество может занимать на поверхности в разных условиях различное число мест, т. е. разный характер поверхностных соединений, определяющий их концентрацию на поверхности, может обуславливать специфику кинетических зависимостей, например, при необходимости учета множителя $\theta_0^{\Delta v}$.

Следовательно, для составления кинетического уравнения, относящегося к данному конкретному процессу, одного лишь предположения о лимитирующей стадии оказывается недостаточно. Для этого, кроме того, необходимы сведения или предположения об относительной адсорбируемости компонентов реакции, области покрытий поверхности, в которых она протекает, и о характере адсорбции (число элементарных мест, занимаемых адсорбированными веществами, диссоциация их и т. п.).

Таким образом, кинетика реакции определяется не только основным признаком ее механизма — соотношением скоростей стадий, но и другими характеристиками адсорбции ее компонентов. Существенно, что один и тот же характер кинетической зависимости может иметь разное происхождение.

Выше уже отмечалось, что торможение реакции ее продуктом не обязательно должно быть обусловлено его сильной адсорбцией. Мы уже видели, что аналогичное торможение возможно и в отсутствие адсорбции этого вещества в результате накопления на поверхности исходного вещества и установления адсорбционно-химического равновесия. Аналогичным образом форма кинетического уравнения еще ничего не говорит о физическом смысле постоянных (в знаменателе уравнения). Вывод об этом может быть сделан только после детального изучения механизма процесса.

Поэтому придание определенного смысла постоянным только на основании формы кинетической зависимости (например, трактовка их как адсорбционных коэффициентов) необоснованно. Столь же недостаточно обоснованны и выводы о механизме процесса, если они делаются только на основании формы кинетического уравнения, особенно в простейших случаях.

Рассмотрим в связи с этим, в каких случаях и при каком механизме реакций постоянные, содержащиеся в кинетических уравнениях, должны иметь смысл адсорбционных коэффициентов. Очевидно, это будет тогда, когда знаменатель кинетического уравнения представляет собой выражения $\sum_j a_j P_j$ или $\sum_j (1 + a_j P_j)$. Такие выражения возможны, в зависимости от механизма реакции, лишь в определенных случаях. Действительно, выражения $\sum a_j P_j$ появляются в кинетических уравнениях в случаях, если: а) адсорбируется не менее двух компонентов со средней силой, в сумме покрывающих почти всю поверхность; б) адсорбируются одни компоненты со средней силой, а другие в области насыщений, когда скорость процесса определяется скоростью поверхностного акта реакции; в) лимитирующей стадией является скорость адсорбции или десорбции, причем компонент, участвующий в лимитирующей стадии адсорбирован слабо, а остальные — сильно.

Сумма $(1 + \sum a_j P_j)$ появляется в знаменателе кинетического уравнения, если: а) скорость процесса определяется скоростью поверхностного акта реакции и компоненты ее адсорбируются со средней силой (в области средних заполнений поверхности); б) лимитирующими стадиями являются адсорбция или десорбция веществ, адсорбирующихся слабо, в то время как адсорбция других компонентов происходит со средней силой.

Во всех других случаях в знаменатель уравнения входит величина концентрации или парциального давления только одного вещества, причем постоянные входят в общую константу, или же, если при нескольких слагаемых, постоянные содержат величины констант равновесия или констант скоростей стадий, а не только адсорбционные коэффициенты.

Следует, однако, отметить, что сама форма кинетической зависимости позволяет в определенных случаях исключить некоторые варианты механизма процесса. Так, уравнение (IV.38), как было видно выше, характерно для процесса, идущего через лимитирующую стадию, представляющую собою поверхностный акт реакции, или для протекания реакции, идущей без лимитирующей стадии, но не может соответствовать реакции, для которой лимитирующими являются другие стадии — адсорбция или десорбция.

Уравнения скорости реакции с торможением [(IV.33) и (IV.73)] исключены, если лимитирующей стадией является десорбция, а уравнение скорости реакции нулевого порядка исключено при лимитирующей стадии адсорбции.

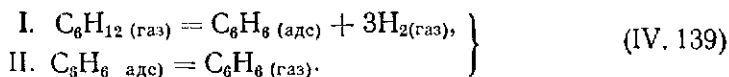
Поэтому анализ кинетических зависимостей позволяет исключить одни варианты механизма и сделать предположения о наиболее вероятных вариантах. Рассмотрение кинетических уравнений позволяет также в некоторых случаях вынести суждение о правильности их интерпретации.

В качестве иллюстрации может быть рассмотрена трактовка кинетического уравнения

$$v = k \frac{P_{C_6H_{12}}}{P_{C_6H_6}}, \quad (IV. 138)$$

полученного для реакции дегидрирования цикланов в ароматические соединения (например, циклогексана в бензол), на катализаторе $Pt \cdot HF \cdot Al_2O_3$ в работе [491].

Одну из вероятных интерпретаций этой кинетической зависимости авторы [491] видят в предположении, что скорость процесса определяется скоростью десорбции ароматического соединения. Рассмотрим, насколько такая интерпретация вероятна. Представим, что данная реакция идет по схеме:



Такая схема наиболее вероятна, так как циклогексан, по-видимому, сам по себе практически не адсорбируется, как и водород, при высоких температурах реакций. Учет адсорбции этих компонентов ничего не изменил бы в наших рассуждениях. Действительно, I стадия может слагаться из нескольких стадий, что не изменяет кинетическую картину. Примем вместе с авторами [491], что II стадия является лимитирующей, и проанализируем, какая кинетическая зависимость должна отве-

чать такому предположению. В соответствии с этим предположением должно было бы быть справедливым уравнение

$$v = k_d \theta_{C_6H_6} = k_d \frac{P_{C_6H_6}}{1 + a_{C_6H_6} P_{C_6H_6}} \quad (IV. 140)$$

Величина $P_{C_6H_6}$ определится адсорбционно-химическим равновесием быстрых стадий:

$$\frac{P_{C_6H_6} P_{H_2}^3}{P_{C_6H_{12}}} = K. \quad (IV. 141)$$

В области больших заполнений поверхности уравнение (IV.140) перейдет в уравнение нулевого порядка, а в области Генри, если учесть уравнение (IV.141), — в уравнение

$$v = k' \frac{P_{C_6H_{12}}}{P_{H_2}^3}. \quad (IV. 142)$$

Уравнение (IV.142) не согласуется с полученным на опыте уравнением (IV.138). Другие возможные кинетические уравнения, характеризующие скорость процесса, если II стадия являлась бы лимитирующей, также не приводят к согласию с опытом. Следовательно, сделанное предположение о том, что скорость процесса определяется скоростью десорбции ароматического соединения, не может объяснить полученные данные.

Если же предположить, что лимитирующей стадией является I стадия схемы (IV.139), т. е. диссоциативная адсорбция циклогексана с превращением его в бензол, то такому случаю соответствует уравнение

$$v = k_a P_{C_6H_{12}} \theta_0 \quad (IV. 143)$$

и для области больших заполнений поверхности бензолом получим:

$$v = k_a \frac{P_{C_6H_{12}}}{a_{C_6H_6} P_{C_6H_6}}. \quad (IV. 144)$$

Так как в данном случае II стадия предполагается быстрой, $P_{C_6H_6} = P_{C_6H_{12}}$, откуда приходим к уравнению (IV.138).

Таким образом, анализ кинетической зависимости позволил в данном случае сделать определенное предположение о механизме процесса, исключив десорбцию бензола как лимитирующую стадию.

Для выяснения справедливости сделанного предположения о механизме процесса (воспользуемся этим же самым примером), можно было бы поставить следующие опыты:

а) измерение скорости адсорбции циклогексана на том же катализаторе и сравнение ее со скоростью процесса в аналогичных условиях; если скорость адсорбции близка к скорости процесса, это могло бы служить подтверждением сделанного предположения;

б) изучение адсорбции компонентов реакции — циклогексана, водорода, бензола;

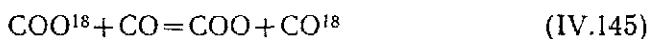
в) сравнение скорости реакции со скоростью десорбции водорода и бензола;

г) изучение реакций изотопного обмена в циклогексане и в бензоле, сравнение скорости их со скоростью процесса позволило бы подтвердить или исключить сделанное предположение.

При сравнении скоростей двух процессов, имеющих общую стадию, очевидно, что в более медленном процессе эта общая стадия не может

быть лимитирующей. Так, например, если дегидрирование циклогексана протекает медленнее, чем изотопный обмен водорода с дейтерием на том же катализаторе в тех же условиях, то общие у обоих процессов стадии — десорбция и диффузия водорода — не могут быть лимитирующими в реакции дегидрирования циклогексана. Аналогично, так как реакция изотопного обмена в циклогексане или в бензоле должна идти через адсорбцию этих веществ (в той или иной форме) и десорбцию, сравнение скорости этих процессов со скоростью дегидрирования циклогексана может дать возможность для суждения о роли скорости адсорбции циклогексана и десорбции бензола в суммарном процессе.

Так, например, в наших работах [480, 517] скорость реакций дегидрирования изопропилового спирта и гидрирования этилена на никеле сопоставлялась со скоростью пара-ортоконверсии водорода в тех же условиях. Скорость последней оказалась большей, чем скорость изучаемых реакций. Поскольку реакция пара-орто-конверсии водорода протекает через стадии адсорбции и десорбции водорода, эти стадии не могли быть лимитирующими в реакциях гидрирования этилена, и соответственно, дегидрирования спирта. В работе [1148] было показано, что скорость изотопного обмена



и



в присутствии угля значительно превышает скорость реакции



в близких условиях. Как отмечают авторы [1148], последнее обусловлено тем, что обмен кислорода осуществляется в быстрой стадии процесса. Вопрос о соотношении скоростей процесса и соответствующей ему реакции изотопного обмена рассматривается также в работах [1145, 1149].

Мы не касаемся здесь вопроса об определении «стехиометрического числа» лимитирующей стадии реакции для выяснения механизма процесса, поскольку этот вопрос будет подробно рассмотрен в VIII главе.

Для каждой конкретной реакции могут быть свои подходы к выяснению ее механизма. Для получения надежных сведений о механизме реакции желательны всесторонние исследования, с сочетанием кинетических, адсорбционных, изотопных и других физических методов.

Вопрос о механизме процессов будет далее обсуждаться в главах V и VIII.

Рассмотрим также, как влияют изменения параметров процесса на кинетические зависимости.

а) Изменение механизма процесса в результате изменения лимитирующей стадии при варьировании температуры или давления. Так, например, для реакции разложения аммиака на платине с изменением температуры наблюдается переход от лимитирующей стадии десорбции азота к лимитирующей стадии диссоциативной адсорбции аммиака [492], отвечающей другой кинетической зависимости.

б) Изменение адсорбции разных компонентов реакции. В силу различия величин теплот адсорбции, т. е. разной температурной зависимости адсорбции, может изменяться соотношение адсорбируемостей компонентов реакции при варьировании температуры. Возможно и разное влияние изменения давления на адсорбцию различных компонентов реакции. Эти факторы также могут привести к изменению кинетической зависимости, например для реакций гидрирования [88, 426].

в) Изменение степени покрытия поверхности при варьировании температуры или давления, в результате чего возможно изменение кинетической зависимости.

Как уже рассматривалось, протекание реакции в той или иной области покрытия поверхности катализатора зависит от соотношения произведения $a_j p_j$ и 1. При $a_j p_j \ll 1$ реакция идет в области малых покрытий, при $a_j p_j$, сравнимом с единицей, — в области средних заполнений и при $a_j p_j \gg 1$ — в области насыщений. Переход реакции из одной области покрытий поверхности катализатора в другую зависит поэтому от воздействия параметров процесса на a_j и p_j . Как видно из уравнения (III:47), с увеличением температуры величина адсорбционного коэффициента уменьшается. Если при этом летучесть адсорбированного слоя изменяется незначительно, то с повышением температуры реакция должна переходить в область Генри. Однако летучесть адсорбированного слоя может изменяться и в противоположном направлении. Так, если величина p_j определяется условием адсорбционно-химического равновесия быстрых стадий, то она пропорциональна значению константы равновесия K (или $1/K$). Поэтому характер температурной зависимости K будет определять направление изменений p_j с повышением температуры. Если p_j будет увеличиваться с температурой значительно больше, чем уменьшается a_j , возможен переход реакции из области средних заполнений при повышении температуры в область больших заполнений поверхности катализатора. Последнее может иметь место для реакции синтеза и разложения аммиака, где в результате повышения температуры возможен переход от средних заполнений поверхности катализаторов к большим заполнениям, а при снижении температуры — переход в область малых заполнений поверхности катализатора [138, 493, 494].

г) Влияние удаления от равновесия или приближения к нему.

В результате изменения температуры, давления или времени контакта с катализатором, состояние системы может стать более близким или более далеким от равновесия. Вследствие изменений условий равновесия и степени удаления от него возможны указанные выше изменения степени заполнения поверхности и механизма процесса, что также повлечет изменения кинетических зависимостей.

Таким образом, каждое кинетическое уравнение может оказаться справедливым лишь в определенном интервале изменений параметров. С другой стороны, изменение механизма процесса может и не вести к изменению характера кинетической зависимости (если обоим механизмам отвечают аналогичные по форме уравнения), хотя, вероятно, скажется на численных значениях постоянных в кинетическом уравнении. Последнее и может служить критерием изменения механизма процесса или изменения степени покрытия поверхности. Оно должно быть обусловлено тем, что хотя одни и те же уравнения могут отвечать разным механизмам процесса, но физический смысл постоянных в них будет тогда различным.

До сих пор были рассмотрены кинетические уравнения для реакции в идеальных адсорбированных слоях. Очевидно, в свете изложенного в главе III, наблюдаемые на опыте кинетические зависимости должны отражать протекание реакций в реальных адсорбированных слоях. Однако, как уже было отмечено, различие в поведении идеального и реального адсорбированного слоев следует ожидать в области средних заполнений поверхности.

В случае адсорбционных процессов в области малых и больших заполнений поверхности уравнения для идеального и реального адсорбированных слоев, как было видно в главе III, по форме совпадают, различаясь значениями постоянных. Поэтому следует иметь в виду, что рассмотренные здесь кинетические зависимости для областей малых и больших заполнений поверхности катализатора могут оказаться

справедливыми и для реакций в реальных адсорбированных слоях. Рассматривая реакции в идеальных адсорбированных слоях, мы имели целью в первую очередь показать подход к составлению кинетических уравнений и к их трактовке.

4. Влияние отравления катализатора на кинетику реакции

В ходе реакции возможны снижение или потеря активности катализатора в результате воздействия на него побочных веществ, присутствующих в системе или образующихся при вторичных процессах. Этот эффект может быть обусловлен частичным или полным блокированием поверхности катализатора прочным химически адсорбированным слоем отравляющего вещества или конденсированной пленкой последнего (например, элементарным углеродом, другими продуктами осмоления и т. п.), а также блокированием внутренней поверхности вследствие капиллярной конденсации.

Поверхность катализатора может быть заблокирована не только посторонними веществами, но и компонентами реакции в результате образования слишком прочных поверхностных соединений (см., например, [83—85, 1218]).

Деактивация катализатора может происходить и по другим причинам, например благодаря взаимодействию с побочными веществами и полному или частичному переходу его поверхностного слоя в неактивную форму.

Вопрос об отравлении катализаторов подробно рассматривается в ряде монографий и обзоров (например, [2, 213, 479, 547]). Здесь мы коснемся лишь влияния отравления химически адсорбированным слоем яда на кинетику реакции в идеальном адсорбированном слое. Этот вопрос детально обсуждается в монографии С. З. Рогинского [54].

При адсорбции яда доля поверхности катализатора, свободная от яда, в соответствии с уравнением (III.8), выразится соотношением

$$\theta_0 = \frac{1}{1 + a^* p^*}, \quad (\text{IV. 147})$$

где p^* и a^* — соответственно, равновесное давление и адсорбционный коэффициент отравляющего вещества; в случае сильной адсорбции яда

$$\theta_0 \approx \frac{1}{a^* p^*}. \quad (\text{IV. 148})$$

При проведении реакции в идеальном адсорбированном слое все места поверхности равноценны, следовательно, отравление сводится лишь к уменьшению доли работающей поверхности. Поэтому можно ожидать отсутствия влияния такого вида отравления на характер кинетических закономерностей, т. е. на форму кинетического уравнения. Тогда уменьшение доли работающей поверхности катализатора скажется на уменьшении величины константы скорости реакции, значение которой зависит от числа мест работающей поверхности (см. главу VII), т. е. от доли поверхности, свободной от яда.

Величина энергии активации E не зависит от величины поверхности катализатора, поэтому в данном случае отравление не должно влиять на значение E (если доля поверхности, свободной от яда, не будет заметно изменяться с температурой). Снижение величины константы скорости обусловлено пропорциональностью ее предэкспоненциального

множителя величине поверхности катализатора *. Тогда можно приближенно считать, что

$$k' = \frac{k}{1 + a^* p^*} \quad (\text{IV. 149})$$

или, при сильной адсорбции яда,

$$k' \approx \frac{k}{a^* p^*} \quad (\text{IV. 150})$$

(k и k' — константа скорости до и после отравления), т. е. можно ожидать уменьшения константы скорости пропорционально увеличению количества яда на поверхности.

Активность A катализатора также пропорциональна доле работающей поверхности, поэтому приведенным уравнениям отвечает зависимость каталитической активности от концентрации яда (c^*):

$$A = A^0 (1 - mc^*), \quad (\text{IV. 151})$$

где A^0 — активность катализатора в отсутствие яда, m — постоянная.

Приведенные соотношения характерны, когда часть поверхности катализатора блокирована до реакции, а не в ходе ее. Последний случай приводил бы к изменению скорости реакции в ходе процесса, вследствие уменьшения константы скорости.

Таким образом, в простейшем случае прочное отравление катализатора химически адсорбированным слоем яда может не влиять на кинетику реакции, приводя лишь к уменьшению величины предэкспоненциального множителя константы скорости.

При непрерывном введении вместе с реагирующими веществами постороннего вещества, обратимо отравляющего поверхность катализатора, влияние его на кинетику процесса может быть более сложным. Этот вопрос рассматривается в работах А. А. Баландина и А. Х. Борка с сотрудниками [495—499, 769]. Как отмечается в указанных работах, такое отравление сводится к вытеснению компонентов реакции посторонним веществом с поверхности. Степень этого вытеснения А. А. Баландин характеризует отношением величин адсорбционных коэффициентов a^* и a — постороннего и реагирующего вещества, т. е. величин относительных адсорбционных коэффициентов z :

$$z = \frac{a^*}{a}. \quad (\text{IV. 152})$$

При $z=1$ постороннее вещество можно рассматривать как инертный разбавитель, уменьшающий скорость реакции из-за снижения концентрации исходных веществ на поверхности, при $z < 1$ оно не вытесняет компоненты реакции с поверхности, при $z > 1$ оно проявляет отравляющее действие, вследствие вытеснения исходных веществ.

При этом форма кинетического уравнения может изменяться из-за появления в нем выражения концентрации постороннего вещества на поверхности. Так, если скорость процесса определяется скоростью поверхностного акта реакции, то доля поверхности, покрытой исходным веществом A_1 , выразится уравнением:

$$\theta_{A_1} = \frac{a_{A_1} p_{A_1}}{1 + \sum_i a_i p_i + a^* p^*}, \quad (\text{IV. 153})$$

* Это относится к случаю, когда суммарная константа скорости является константой скорости одной из стадий процесса. Если константа скорости является сложной функцией констант скоростей стадий, зависимость ее от величины θ_0 , вообще говоря, может быть и более сложной.

а доля свободной поверхности

$$\theta_0 = \frac{1}{1 + \sum_j a_j p_j + a^* p^*}, \quad (\text{IV.154})$$

т. е. в знаменателе этих выражений появляется новое слагаемое $a^* p$

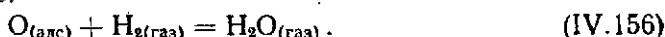
Поэтому вид кинетической зависимости может в данном случае измениться, особенно если $a^* p^* \gg 1 + \sum a_j p_j$, в результате чего возможно и изменение константы скорости реакции, вследствие усложнения ее выражения, а также изменение энергии активации.

Очевидно, что адсорбция постороннего вещества не может быть лимитирующей стадией (так как эта стадия является параллельной, а не последовательной), поэтому величину его парциального давления в газовой фазе P можно рассматривать как равновесное давление p по отношению к его концентрации на поверхности, т. е.

$$p^* = P^*. \quad (\text{IV.155})$$

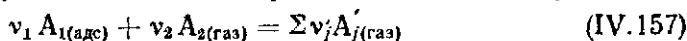
Наличие постороннего адсорбирующегося вещества должно приводить к появлению в знаменателе кинетического уравнения слагаемого $a P^*$. Это относится также к случаям, когда лимитирующими стадиями являются адсорбция или десорбция.

Действие постороннего вещества может также проявляться в том случае, если оно непосредственно не адсорбируется, но в системе возникает адсорбционно-химическое равновесие его с компонентами реакции, находящимися на поверхности катализатора в адсорбированном состоянии. Так, например, если реакция окисления протекает через адсорбцию кислорода на поверхности катализатора, причем эта стадия является лимитирующей, то концентрация адсорбированного кислорода должна определять концентрацию продуктов реакции в газовой фазе, вследствие устанавливающегося в системе адсорбционно-химического равновесия. При введении в систему постороннего неадсорбирующегося вещества, например водорода, может установиться параллельно адсорбционно-химическое равновесие:



Поэтому концентрация кислорода на поверхности может уменьшиться с уменьшением скорости реакции, что можно рассматривать как косвенно-обратимое отравление.

Если в реакции устанавливается адсорбционно-химическое равновесие



(A_1, A_2 — исходные вещества, A_j — продукты реакции, v_1, v_2, \dots, v_j — соответствующие стехиометрические коэффициенты), то вытеснение с поверхности вещества A_1 адсорбирующимся ядом может привести к кратковременному увеличению концентрации продуктов реакции в газовой фазе, вследствие равновесия (IV.157). Это будет происходить потому, что вещество A_1 , вытесняемое с поверхности, появится в газовой фазе в виде продуктов A_j благодаря равновесию (IV.157), поскольку скорость реакции (IV.157) в обратном направлении в этот момент уменьшится, вследствие уменьшения доли поверхности, занятой A_1 . Разумеется, затем, после установления стационарного состояния в системе, концентрация продуктов реакции снизится до величины, меньшей первоначальной.

Такой эффект наблюдался в процессе синтеза аммиака и будет рассмотрен в следующей главе, при обсуждении кинетики этой реакции, вместе с общими вопросами отравления для процессов в реальных адсорбированных слоях.

Глава V

КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ В РЕАЛЬНЫХ АДсорБИРОВАННЫХ СЛОЯХ С УЧЕТОМ НЕОДНОРОДНОСТИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПОВЕРХНОСТЕЙ

В этой и следующей главах будут рассмотрены общие закономерности кинетики реакций в реальных адсорбированных слоях. Здесь предполагается, что из факторов, вызывающих отклонения от закономерностей идеального адсорбированного слоя, преобладающим является эффект неоднородности поверхности катализатора.

1. Реальный адсорбированный слой и закон действующих поверхностей

В связи с тем, что кинетика реакций в идеальных адсорбированных слоях определяется законом действующих поверхностей, может возникнуть вопрос о применимости этого закона в реальных адсорбированных слоях.

Из самого характера закона действующих поверхностей и предпосылок его вывода очевидно, что он не должен быть применим к реакциям в реальных адсорбированных слоях. Действительно, поскольку этот закон отвечает закону Лэнгмюра для адсорбционных процессов, неприменимость последнего в случае реакций в реальных адсорбированных слоях должна означать в то же время и неприменимость закона действующих поверхностей.

В самом деле, представим простой случай — реакцию изомеризации $A=B$, протекающую на неоднородной поверхности катализатора. Различные участки такой поверхности будут характеризоваться разными значениями теплот адсорбции и энергии активации адсорбции. Для каждого из сортов элементарных мест должен быть справедлив закон действующих поверхностей (в отсутствие других отклонений от постулатов Лэнгмюра). Следовательно, если скорость процесса определяется скоростью поверхностного акта реакции, она будет выражаться на данном месте поверхности уравнением:

$$v_i = k_i \sigma_i, \quad (V.1)$$

где σ_i — вероятность заполнения данного места или степень заполнения данного сорта мест исходным веществом.

Суммарная степень покрытия всей поверхности исходным веществом выразится следующим образом:

$$\theta_A = \frac{1}{L} \sum_i \sigma_i, \quad (V.2)$$

где L — число участков (групп участков) с разной адсорбционной способностью.

Общая скорость процесса на всей поверхности v может быть найдена суммированием скоростей реакции на отдельных участках, т. е.

$$v = k' \sigma' + k'' \sigma'' + \dots + k_i \sigma_i + \dots + k^{(n)} \sigma^{(n)}, \quad (V.3)$$

(k' , k'' , ..., $k^{(n)}$ — константы, характеризующие скорость реакции на данном месте или данной группе мест, выраженные в числе превращающихся молекул).

Вследствие различий адсорбционной способности и каталитической активности разных участков,

$$k' \neq k'' \neq k''' \neq \dots \neq k_i \neq \dots, \quad (V.4)$$

поэтому

$$k' \sigma' + k'' \sigma'' + \dots + k_i \sigma_i + \dots \neq k \theta_A, \quad (V.5)$$

т. е. суммирование выражений закона действующих поверхностей на отдельных участках неоднородной поверхности не может, в общем случае, привести к уравнениям, отвечающим этому закону для всей поверхности катализатора.

Таким образом, закономерности протекания уже одной из самых простейших реакций на неоднородной поверхности показывают невыполнимость закона действующих поверхностей.

Аналогичная картина должна наблюдаться и при взаимном влиянии адсорбированных частиц. Действительно, адсорбционная способность, а следовательно, и каталитическая активность каждого места поверхности катализатора в данном случае будут зависеть от заполнения других мест поверхности. Следовательно, адсорбционная способность и каталитическая активность поверхности при адсорбции каждой последующей порции реагирующего вещества будут различны, что эквивалентно неравенству (V.4) для разных участков поверхности.

Если на поверхности катализатора в ходе процесса будет изменяться число элементарных мест, то тогда величины степени покрытия поверхности данным веществом θ_i будут изменяться не только за счет реакции, но и в результате изменений общей поверхности, т. е. закон действующих поверхностей опять будет невыполним.

Опыт действительно показывает, что наблюдаемые зависимости часто не согласуются с законом действующих поверхностей. Этот закон, как известно, предусматривает независимость энергии активации каталитических реакций от степени заполнения поверхности. На опыте оказывается, что энергия активации может зависеть от степени заполнения поверхности катализатора, как это, например, наблюдалось для реакций разложения метанола на ZnO (от 18,8 до 28,2 ккал/моль) [443] или дегидратации спирта на $Al_2O_3 \cdot ZnO$ (от 8,9 до 18,8 ккал/моль) [396, 397].

Из закона действующих поверхностей вытекают относительно несложные выражения для кинетики реакций. Кинетические уравнения должны содержать соответствующим образом выраженные парциальные давления компонентов реакции в простых степенях, определяемых стехиометрическими коэффициентами; в случае диссоциации адсорбированных молекул, в кинетических уравнениях могут появляться по этой причине простые дробные степени.

Некоторые примеры кинетических уравнений с дробными показателями степеней

Реакция	Катализатор	Уравнение	Литературный источник
$SbH_3 = Sb + 3/2H_2$	Sb	$v = kP_{SbH_3}^{0,6}$ (V. 6)	[500]
$1/2N_2 + 3/2H_2 = NH_3$	Fe, W, Mo ₂ N, Os и др.	$v = k \frac{P_{N_2} P_{H_2}^{1,5}}{P_{NH_3}}$ (V. 7)	[104; 138]
$NH_3 = 1/2N_2 + 3/2H_2$	Fe	$v = k \frac{P_{NH_3}}{P_{H_2}^{1,5}}$ (V. 8)	[501]
		$v = k \frac{P_{NH_3}^{0,6}}{P_{H_2}^{0,9}}$ (V. 9)	[502]
$SO_2 + 1/2O_2 = SO_3$	Pt	$v = kP_{O_2}^{0,25} \frac{P_{SO_2}}{P_{SO_3}^{0,5}}$ (V. 10)	[475]
$N_2O = N_2 + 1/2O_2$	Au и др.	$v = kP_{N_2O}^{1/2}$ (V. 11)	[503]
$p-H_2 = o-H_2$	Ni	$v = kP_{H_2}^{0,6}$ (V. 12)	[321, 504, 505, 509]
$CO + H_2O = CO_2 + H_2$	Fe ₂ O ₃	$v = kP_{CO} \left(\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} \right)^{0,5}$ (V. 13)	[506]
$n-C_5H_{12} = \text{изо-}C_5H_{12}$ (в присутствии H ₂)	Pt/Al ₂ O ₃	$v = k \frac{P_{n-C_5H_{12}}^{0,5}}{P_{H_2}^{0,5}}$ (V. 14)	[507]
$C_4H_{10} = C_4H_8 + H_2$	Cr ₂ O ₃ ·Al ₂ O ₃	$v = k \frac{P_{C_4H_{10}}}{P_{C_4H_8}^{0,5}}$ (V. 15)	[489, 508]
$C_4H_8 + H_2 = C_4H_{10}$	Cr ₂ O ₃ ·Al ₂ O ₃	$v = kP_{H_2} P_{C_4H_8}^{0,5}$ (V. 16)	[489, 508]
$NH_3 + D_2 = NH_2D + HD$	Ni	$v = kP_{NH_3}^{0,5} P_{D_2}^{0,5}$ (V. 16a)	[629, 1222]
	Fe	$v = kP_{NH_3}^{0,2} P_{D_2}^{0,2}$ (V. 16b)	[629, 1222]
	Pt	$v = kP_{D_2}^{0,85}$ (V. 17)	[509]
$C_4H_8 + D_2 = C_4H_7D + HD$		$v = kP_{D_2}^{0,5}$ (V. 17a)	[1220]
$\begin{array}{c} CH_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ CH_2-CH_2 \end{array} + H_2 = C_2H_6$	Ni·SiO ₂ ·Al ₂ O ₃	$v = kP_{C_2H_6}^{0,3} P_{H_2}^{-0,1}$ (V. 18)	[351]
$CH_3NH_2 + D_2 = CH_3NHD + HD$	W	$v = kP_{CH_3NH_2}^{0,3} P_{D_2}^{0,6}$ (V. 18a)	[1221]
$C_2H_6 + H_2 = 2CH_4$	Ni, Fe	$v = kP_{C_2H_6}^n P_{H_2}^m$ (V. 19)	[103, 474]
		$n = 0,7; m = -1,2$ (для Ni)	
		$n = 0,6 + 1; m = -0,7 + 1$ (для Fe)	
$CO + 2H_2 = CH_3OH$	ZnO·Cr ₂ O ₃	$v = k \frac{P_{H_2} P_{CO}^{0,25}}{P_{CH_3OH}^{0,25}}$ (V. 19a)	[1178]

Кинетические уравнения каталитических процессов, получаемые на опыте, часто содержат парциальные давления компонентов реакции в различных дробных степенях. Последнее трудно объяснить на основе закона действующих поверхностей и эти дробные степени не обусловлены диссоциативным характером адсорбции.

Примеры уравнений с дробными показателями степеней приведены в табл. 3.

Показателем невыполнимости закона действующих поверхностей являются и некоторые кинетические уравнения, не содержащие дробных показателей степени. Так, например, скорость реакции димеризации этилена на нанесенном никелевом катализаторе по данным [510] и нашим данным описывается уравнением:

$$v = kP_{C_2H_4}. \quad (V.20)$$

Это уравнение не согласуется с законом действующих поверхностей, так как вытекающая из него зависимость должна была бы в данном случае выражаться уравнениями II порядка, нулевого порядка или уравнением, характеризующим торможение продуктом реакции.

Таким образом, получаемые на опыте кинетические уравнения часто не согласуются с законом действующих поверхностей, как этого и следовало ожидать для реального адсорбированного слоя. Наблюдаемое в ряде случаев соответствие также не следует переоценивать, поскольку в области малых и больших заполнений поверхности различия между закономерностями адсорбционных процессов в идеальных и реальных адсорбированных слоях стираются (см. главу III).

Кроме того, часто уравнения, согласующиеся с закономерностями идеального адсорбированного слоя, полученные в небольшом интервале изменения параметров, при расширении этого интервала оказываются уже недостаточно точными, что отмечалось выше для адсорбционных процессов.

Основная трудность интерпретации кинетических закономерностей реакций в реальных адсорбированных слоях связана с наличием уравнений, содержащих выражения с дробными показателями степеней. Такую форму кинетических зависимостей часто пытались объяснить с точки зрения закономерностей идеального адсорбированного слоя.

Ниже остановимся коротко на этих объяснениях.

1. Предполагалось, что выражения с дробными показателями степеней являются аппроксимацией уравнений, содержащих многочлен в знаменателе, соответствующих закону действующих поверхностей, т. е.

$$\frac{P_i}{1 + a_i P_i} \approx P_i^n. \quad (V.21)$$

Так, например, М. Будар [511], а также некоторые другие исследователи указывали на возможности того, что уравнение кинетики синтеза аммиака (V.7) является приближенным выражением уравнения:

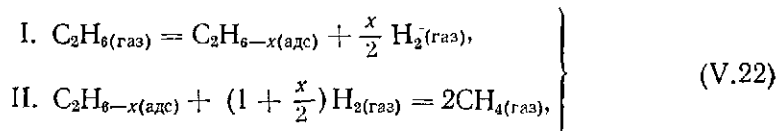
$$v = k \frac{P_{H_2}^3 P_{N_2}}{1 + a P_{H_2} + a' P_{NH_3}}. \quad (V.21a)$$

С. Гиншельвуд [1] интерпретировал уравнение скорости разложения стибина (V.1) как приближенное выражение уравнения

$$v = \frac{k P_{SbH_3}}{1 + a P_{SbH_3}}. \quad (V.21б)$$

К. Лейдлер [9] таким же образом объяснял уравнение (V.12) кинетики пара-ортоконверсии водорода. Аналогичное предположение для реакции изотопного обмена по данным [512] делается в работе [513].

В работе [103] дается аналогичная трактовка уравнения (V.19). Предполагается, что реакция гидрогенолиза этана протекает через следующие стадии:



причем II стадию считают медленной. Тогда скорость реакции выразится уравнением:

$$v = kP_{\text{H}_2}^{(1+\frac{x}{2})} \theta_{\text{C}_2\text{H}_{6-x}} = \frac{k'P_{\text{H}_2}^{(1+\frac{x}{2})} p_{\text{C}_2\text{H}_{6-x}}}{1 + ap_{\text{C}_2\text{H}_{6-x}}} \approx k''P_{\text{H}_2}^{(1+\frac{x}{2})} p_{\text{C}_2\text{H}_{6-x}}^n. \quad (\text{V.23})$$

Поскольку I стадия считается быстрой, величину $p_{\text{C}_2\text{H}_{6-x}}$ находят из условия адсорбционно-химического равновесия:

$$p_{\text{C}_2\text{H}_{6-x}} = K \frac{P_{\text{C}_2\text{H}_6}}{P_{\text{H}_2}^{x/2}}. \quad (\text{V.23a})$$

От уравнений (V.23) и (V.23a) приходят к уравнению (V.19).

Такая трактовка, объясняющая выражения с дробными показателями степени с точки зрения аппроксимации уравнений для идеального адсорбированного слоя, имеет существенные дефекты. Она является слишком приближенной, так как с ее помощью трудно объяснить устойчивые в относительно широком интервале температур и давлений значения показателей степеней. В некоторых работах при этом не учитывается взаимосвязь закономерностей кинетики и адсорбции. Так, например, в работе [351] приводятся данные об уменьшении величин теплот адсорбции по мере заполнения поверхности, о соответствии адсорбционного равновесия уравнению степенной изотермы Фрейндлиха, и тут же кинетические данные трактуются с точки зрения закона действующих поверхностей. Такой подход явно непоследователен, поскольку изменения величины теплот адсорбции и степенная изотерма адсорбции уже указывают на невыполнение условий идеального адсорбированного слоя. Следовательно, интерпретация кинетических данных с этих позиций неправомерна.

2. В некоторых работах предполагается, что закон действующих поверхностей применим, но значения $\theta_1, \theta_2, \dots, \theta_0$ в его выражениях должны определяться не соответствующими уравнениями Лэнгмюра, а уравнениями степенной изотермы Фрейндлиха. При подстановке таких выражений и должны получаться дробные показатели степени. Этим путем, например в работе [507], интерпретируются данные по изомеризации *n*-пентана в изопентан. Такая трактовка принципиально невозможна, поскольку в выражении закона действующих поверхностей, справедливого для идеального адсорбированного слоя, подставляются уравнения для реального адсорбированного слоя.

3. При выражении скорости реакции в виде степенной зависимости:

$$v = kP_A^n P_B^n \quad (\text{V.24})$$

показатели степеней n_A и n_B в некоторых случаях тракуются следующим образом [141, 1223]:

$$n_A = m_A - \frac{r_t}{r_A} \theta_A \quad (\text{V. 24a})$$

и

$$n_B = m_B - \frac{r_t}{r_B} \theta_B, \quad (\text{V. 24б})$$

где m_A и m_B — соответственно, числа частиц А и В, входящих в активированный комплекс; θ_A и θ_B — доли поверхности, занимаемые веществами А и В; r_A , r , r_t — количество мест поверхности, занимаемых адсорбированными частицами А, В и активированным комплексом. Эти выражения вытекают из трактовки, данной К. Лейдлером [1224] на основании теории абсолютных скоростей реакций. Из равенств (V.24a) и (V.24б) следует возможность того, что n_A и n_B будут дробными величинами. Однако постоянство их возможно лишь в узком интервале изменений параметров, поскольку они должны зависеть от покрытия поверхности, изменяющегося также с температурой и давлением. Поэтому такая трактовка, возможно и справедливая в одном случае при адсорбции обоих компонентов и определенном механизме процесса, является частной, а не общей.

4. В некоторых работах ранее предполагалось, что выражения с дробными показателями степеней могут быть обусловлены искажающим влиянием диффузионных факторов. Однако такие предположения не соответствовали действительности, так как диффузионные искажения могут вызвать появление лишь некоторых значений показателей степеней (см. главу X), кроме того, дробные показатели наблюдались и в условиях, заведомо исключающих влияние диффузионных факторов.

Таким образом, при подходе к процессам в реальных адсорбированных слоях приходится отказаться от возможности их интерпретации с позиций закона действующих поверхностей. Объясняя протекание процессов в реальных адсорбированных слоях, необходимо, очевидно, принимать во внимание взаимосвязь закономерностей адсорбционного равновесия, кинетики адсорбции и кинетики реакций в реальных адсорбированных слоях.

Очевидно, специфика закономерностей кинетики каталитических реакций в реальных адсорбированных слоях, подобно закономерностям адсорбционных процессов, обусловлена невыполнением всех или части постулатов Лэнгмюра для идеального адсорбированного слоя.

Поэтому рассмотрение кинетических уравнений реакций в реальных адсорбированных слоях может быть осуществлено с учетом следующих факторов:

- а) неоднородности поверхности катализаторов,
- б) взаимного влияния адсорбированных частиц,
- в) изменения числа активных мест и их адсорбционной способности в ходе самого процесса.

Как и в случае адсорбционных процессов, обычно для трактовки кинетических данных достаточно учета одного из этих факторов, т. е. эффект, обусловленный рассматриваемым фактором, считается преобладающим. Наиболее разработанными здесь также являются представления, учитывающие неоднородность поверхности катализатора, которые мы и рассмотрим в первую очередь.

Разумеется, мы в принципе не исключаем возможности осуществления в особых случаях и идеального адсорбированного слоя (например,

в реакциях на идеально гладких поверхностях, обработанных при очень высоких температурах и в отсутствие взаимного влияния адсорбированных частиц). Тогда закон действующих поверхностей может быть в первом приближении применим к реакции на всей такой поверхности.

2. Кинетические уравнения реакций на неоднородных поверхностях

Теория каталитических процессов на неоднородных поверхностях, для наиболее распространенных случаев, увязывающая вместе вопросы адсорбционного равновесия, кинетики адсорбции и кинетики реакций, была развита М. И. Темкиным [331, 422, 436]. Значительный вклад в развитие этого вопроса был внесен С. З. Рогинским, подробно проанализировавшим на основе своего оригинального метода разнообразные случаи закономерностей процессов на неоднородных поверхностях, что суммировано им в монографии [54].

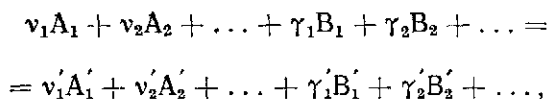
1) Исходные предпосылки

Если поверхность катализатора состоит из набора элементарных мест с разной адсорбционной способностью, каждое место может одновременно характеризоваться не только значением энергии адсорбции, но и определенной, отвечающей ей каталитической активностью.

Величину каталитической активности можно характеризовать значениями константы скорости реакции k_i , изменяющимися при переходе от одного места неоднородной поверхности катализатора к другому. При этом в первом приближении принимается, что различия каталитической активности элементарных мест поверхности обусловлены разными значениями энергии активации, но не предэкспоненциальных множителей константы скорости. Это предположение означает одинаковость энтропии активации на всех местах поверхности.

Из мест с различной каталитической активностью можно выделить такие, на которых энергия активации изменяется не более, чем на бесконечно-малую величину (т. е. от E_i до $E_i + dE$), в соответствии с изменением теплоты адсорбции q_i и энергии активации адсорбции $(E_a)_i$ также не более, чем на бесконечно-малую величину — от q_i до $q_i + dq$ и от $(E_a)_i$ до $(E_a)_i + dE_a$.

Рассмотрим реакцию (IV.19):



в которой вещества A_1, A_2, \dots взаимодействуют в адсорбированном состоянии, B_1, B_2, \dots — непосредственно из газовой фазы, продукты A'_1, A'_2, \dots образуются в адсорбированном состоянии; B'_1, B'_2, \dots не адсорбируются или адсорбируются значительно меньше, чем другие вещества.

Если реакция протекает на такой группе мест поверхности, то так как в ней участвует ν_1, ν_2, \dots молекул в адсорбированном состоянии, следует учитывать $\nu_1 + \nu_2 + \dots$ соседних мест, характеризующихся параметрами s', s'', \dots . Таким образом, рассматриваемая группа мест должна характеризоваться интервалом изменений параметров s на величину ds , т. е. изменением теплот адсорбции A_1 от $(q_{A_1})_i$ до $(q_{A_1})_i + dq_{A_1}$, теплот адсорбции A_2 от $(q_{A_2})_i$ до $(q_{A_2})_i + dq_{A_2}$ и т. д. Скорость реакции на данной группе мест, отвечающая закону действующих поверхностей, должна быть пропорциональна

ширине выбранного интервала $ds = ds' ds'' \dots ds^{(n)}$ и выразится уравнением, соответствующим уравнению (IV.20):

$$dv = k_i (\sigma_1)_i^{v_1} (\sigma_2)_i^{v_2} \dots (\sigma_0)_i^{\rho - \sum v} P_{B_1}^{Y_1} P_{B_2}^{Y_2} \dots ds' ds'' \dots ds^{(n)}. \quad (V.25)$$

В уравнении (V.25) величины $\sigma_1, \sigma_2, \dots$ обозначают, как и раньше, вероятности покрытия данных мест или степени заполнения данной группы мест веществами A_1, A_2, \dots , символ σ_0 выражает вероятность того, что данное место или группа мест свободны от адсорбированных веществ, причем множитель $\sigma_0^{\rho - \sum v}$ входит в уравнение лишь в том случае, если реакция идет с увеличением числа адсорбированных частиц (т. е. принимается, что в случае реакции, идущей с уменьшением числа молекул на поверхности, $\rho = \sum v$, т. е. $\sigma_0^{\rho - \sum v} = 1$).

Для перехода к кинетическому уравнению, относящемуся ко всей поверхности катализатора, необходимо суммировать скорости реакции на всех участках. При непрерывном и достаточно широком изменении каталитической активности суммирование заменяется интегрированием.

Из уравнения (V.25) следует:

$$v = \int_0^1 \dots \int_0^1 k_i (\sigma_1)_i^{v_1} (\sigma_2)_i^{v_2} \dots (\sigma_0)_i^{\rho - \sum v} P_{B_1}^{Y_1} P_{B_2}^{Y_2} \dots ds' ds'' \dots \quad (V.26)$$

Параметр s', s'', \dots характеризует изменение каталитической активности при переходе от одного места к другому, если эти места мысленно расположить в порядке монотонного изменения. Очевидно, как и при рассмотрении адсорбционных процессов, можно считать, что параметр s является функцией от энергии активации (E_i) процесса на разных местах поверхности и характеризует относительную долю мест с энергией активации, меньшей и равной данной,

$$s = \Phi(E), \quad (V.27)$$

$$ds = \varphi(E) dE, \quad (V.28)$$

аналогично соотношениям (III.57), (III.58) и (III.133).

Вид функции $\varphi(E)$ зависит от закономерностей изменения E_i при переходе от одного места к другому.

Вместо уравнения (V.26), учитывая соотношения (V.27) и (V.28), можно написать:

$$v = \int_{E_{\min}}^{E_{\max}} k_i (\sigma_1)_i^{v_1} (\sigma_2)_i^{v_2} \dots (\sigma_0)_i^{\rho - \sum v} P_{B_1}^{Y_1} P_{B_2}^{Y_2} \dots \varphi(E) dE, \quad (V.29)$$

что эквивалентно уравнению

$$v = k_0 \int_0^1 \dots \int_0^1 e^{-\frac{E(s)}{RT}} \sigma_1^{v_1} \sigma_2^{v_2} \dots \sigma_0^{\rho - \sum v} P_{B_1}^{Y_1} P_{B_2}^{Y_2} \dots ds' ds'' \dots, \quad (V.30)$$

в котором величины $E, \sigma_1, \sigma_2, \dots$ являются функциями от s .

Величины $\sigma_1, \sigma_2, \dots$ могут быть заменены соответствующими выражениями (III.49), в которых a_i являются функциями от s , а летучести адсорбированных веществ p_1, p_2, \dots одинаковы для всех участков, как и значения P_{B_1}, P_{B_2}, \dots

Учитывая уравнение (III.49), получаем из уравнения (V.30) для случая, когда каждая адсорбированная молекула занимает на поверхности одно место (без диссоциации):

$$v = k_0 (a_1)_0^{v_1} (a_2)_0^{v_2} \dots p_1^{v_1} p_2^{v_2} \dots P_{B_1}^{Y_1} P_{B_2}^{Y_2} \dots \int_0^1 \dots \int_0^1 e^{-\frac{E(s) + v_1 q_1(s) + v_2 q_2(s) + \dots}{RT}} e^{\frac{ds' ds'' \dots}{RT}} \frac{ds' ds'' \dots}{\left(1 + \sum_j a_j p_j\right)^{v_1 + v_2 + \dots + \Delta v}} \quad (V.31)$$

(показатель степени Δv входит в уравнение, только если $\Delta v > 0$).

Уравнение (V.31) приводит к различным кинетическим уравнениям, в зависимости от вида функций $q(s)$ и $E(s)$.

В общем случае форма этих кинетических уравнений должна быть обусловлена следующими факторами:

а) механизмом процесса, т. е. конкретным выражением закона действующих поверхностей на данной группе мест; последнее означает, что механизм процесса принимается независимым от протекания реакции на том или другом месте поверхности. Другими словами, закономерности протекания реакции качественно не должны зависеть от адсорбционной способности того или иного участка, а должны лишь различаться количественно — по величине скорости реакции;

б) характером распределения неоднородной поверхности по теплотам адсорбции и связанным с ним распределением по энергиям активации, т. е. видом функций $q_1(s)$, $q_2(s)$, ..., $E(s)$;

в) степенью покрытия поверхности.

Уравнение (V.31) показывает, что в зависимости от степени заполнения поверхности неоднородность ее может сказываться на форме кинетических уравнений или же лишь изменять характер и значения постоянных.

2) Малые и большие заполнения поверхности

При малых заполнениях поверхности катализатора, т. е. если $1 \gg \sum a_j p_j$, уравнение (V.31) переходит в уравнение:

$$v = k'_1 (a_1)_0^{v_1} (a_2)_0^{v_2} \dots p_1^{v_1} p_2^{v_2} \dots P_{B_1}^{Y_1} P_{B_2}^{Y_2} \dots, \quad (V.32)$$

где

$$k'_1 = k_0 \int_0^1 \dots \int_0^1 e^{-\frac{E(s) + v_1 q_1(s) + v_2 q_2(s) + \dots}{RT}} ds' ds'' \dots$$

При больших заполнениях поверхности, если преимущественно адсорбируется одно вещество, так как $a_j p_j \gg 1$, получается:

$$v = k''_1 (a_1)_0^{v_1} (a_2)_0^{v_2} \dots (a_j)_0^{v_j - v_1 - v_2 - \dots - \Delta v} p_1^{v_1} p_2^{v_2} \dots p_j^{v_j - v_1 - v_2 - \dots - \Delta v} P_{B_1}^{Y_1} P_{B_2}^{Y_2} \dots, \quad (V.32a)$$

где

$$k''_1 = k_0 \int_0^1 \dots \int_0^1 e^{-\frac{E(s) + v_1 q_1(s) + v_2 q_2(s) + \dots - (-v_1 + v_1 + v_2 + \dots + \Delta v) q_j(s)}{RT}} ds' ds'' \dots$$

Таким образом, в области малых заполнений поверхности и в области насыщений (одним веществом) получаемые кинетические зависимости по форме не должны отличаться от соответствующих зависимостей для идеального адсорбированного слоя. При этом характер неоднородности поверхности катализатора значения не имеет и может сказываться лишь на величине константы скорости реакции.

Если в ходе реакции на поверхности катализатора адсорбируется несколько веществ, то величины их теплот адсорбции в общем случае зависят от места поверхности, т. е. от параметра s , следующим образом:

$$\left. \begin{aligned} q_1(s) &= (q_1)_0 + \psi_1(s), \\ q_2(s) &= (q_2)_0 + \psi_2(s), \\ &\dots \dots \dots \end{aligned} \right\} \quad (\text{V.33})$$

[(q_1)₀, (q_2)₀ — части $q_1(s)$, $q_2(s)$, не зависящие от s , и их можно рассматривать как величины q_1 , q_2 на местах с максимальной адсорбционной способностью].

В случае, когда характер распределения одинаков для всех компонентов, с одними и теми же значениями постоянных, т. е. если

$$\psi_1(s) = \psi_2(s) = \dots = \psi(s), \quad (\text{V.34})$$

то тогда для реакции в области больших заполнений поверхности картина должна быть аналогичной той, которая наблюдается при адсорбции одного вещества. Действительно, в этом случае $\sum a_j p_j \gg 1$, причем

$$\sum a_j p_j = \varphi(s) \sum (a_j)_0 p_j, \quad (\text{V.34a})$$

где (a_j)₀ — множитель, не зависящий от s (его можно считать максимальной величиной адсорбционного коэффициента, отвечающей местам с наибольшей адсорбционной способностью).

Поэтому из уравнения (V.31) получаем:

$$v = k'_0 \frac{(a_1)_0^{v_1} (a_2)_0^{v_2} \dots p_1^{v_1} p_2^{v_2} \dots P_{B_1}^{v_1} P_{B_2}^{v_2} \dots}{[(a_1)_0 p_1 + (a_2)_0 p_2 + \dots]^{v_1 + v_2 + \dots + \Delta v}}, \quad (\text{V.35})$$

где

$$k'_0 = k_0 e^{\frac{v_1 (a_1)_0 + v_2 (a_2)_0 + \dots}{RT}} \int_0^1 e^{-\frac{E(s) + \Delta v \psi(s)}{RT}} ds.$$

Последний случай характеризует, по терминологии А. А. Баландина [398], реакции на квазиоднородных поверхностях катализаторов (см. главу III).

Специфика протекания процесса на неоднородной поверхности катализатора должна, очевидно, проявляться в области средних заполнений поверхности или когда вещества заполняют большую часть поверхности, адсорбируясь каждое со средней силой, причем характер изменения теплот адсорбции каждого из них на разных местах поверхности различен. В области малых заполнений поверхности, в области насыщений одним веществом или при насыщении поверхности суммой веществ, но одинаковом характере изменения их теплот адсорбции, аномалии в кинетических уравнениях не могут быть обусловлены спецификой протекания реакции на неоднородной поверхности катализатора.

В областях малых и больших заполнений различие кинетики реакции в идеальном адсорбированном слое и на неоднородной поверхности, как видно, сводится лишь к разному смыслу константы скорости, включающей в себя в последнем случае выражения, определяемые характером неоднородности поверхности катализатора.

3) Соотношение линейности в кинетике реакций

Как выше отмечалось, характер кинетических уравнений в области средних заполнений поверхности и значения констант скорости реакций на неоднородных поверхностях существенно определяются видом функциональной зависимости $E(s)$.

Естественно предположить, что при переходе от одного места поверхности катализатора к другому каталитическая активность изменяется не независимо от адсорбционной способности, а связана с ее изменениями определенной функциональной зависимостью, т. е. функции $E(s)$ и $q(s)$ взаимосвязаны:

$$E(s) = \Phi[q(s)]. \quad (\text{V.36})$$

Наиболее простым видом функциональной зависимости (V.36) является соотношение линейности (см. III главу). Оно в этом случае должно означать линейную зависимость между величинами энергии активации каталитической реакции на данном месте поверхности (или группе мест) и средних теплот адсорбции (на данном месте поверхности или группе мест) веществ, участвующих в лимитирующей стадии:

$$E_i = \text{const} - \alpha \left(\frac{1}{r} \sum_r q_i \right), \quad (\text{V.37})$$

где r — число адсорбирующихся веществ, $0 \leq \alpha \leq 1$. Соотношение (V.37) предусматривает, что величина энергии активации уменьшается с возрастанием теплоты адсорбции, т. е. чем прочнее адсорбционная связь, тем быстрее скорость реакции. Такое соотношение не может быть справедливым при всех изменениях величин теплот адсорбции, а лишь в определенном их интервале.

В других случаях характер реакции может быть таков, что скорость реакции будет возрастать с уменьшением прочности адсорбционной связи. Такой случай возможен, когда скорость процесса определяется скоростью разложения образовавшегося поверхностного соединения. Тогда вместо соотношения (V.37) может быть справедливо соотношение:

$$E_i = \text{const} + \beta \left(\frac{1}{r} \sum_r q_i \right) \quad (\text{V.38})$$

$$(0 \leq \beta \leq 1).$$

Если в реакции адсорбируется в основном одно вещество, а остальные компоненты не адсорбируются или адсорбируются значительно слабее другого вещества, тогда

$$E_i = \text{const} - \alpha q_i \quad (\text{V.39})$$

или

$$E_i = \text{const} + \beta q_i. \quad (\text{V.40})$$

Соотношения (V.37)—(V.40) охватывают как частный случай соотношения (III.154), (III.155), (III.160) и (III.161) для адсорбционных стадий.

Таким образом, если величины характеристических теплот адсорбции изменяются по закону, выражаемому уравнениями (V.33)

$$q_j(s) = (q_j)_0 + \psi_j(s),$$

то величины энергии активации, согласно соотношению линейности, должны изменяться следующим образом:

$$E(s) = (E)_0 - \alpha \psi(s) \quad (\text{V.41})$$

или

$$E(s) = (E)_0 + \beta \psi(s), \quad (\text{V.42})$$

где $(E)_0$ — часть $E(s)$, не зависящая от s . Как и в случае адсорбционных процессов, $\alpha + \beta = 1$, причем функцию $\psi(s)$ можно представить

в виде суммы:

$$\psi(s) = v_1\psi_1(s) + v_2\psi_2(s) + \dots \quad (\text{V.42a})$$

Учитывая соотношения (V.37) и (V.41), можно переписать уравнение (V.31) следующим образом:

$$v = k_0 e^{-\frac{(E)_0}{RT}} (a_1)_0^{v_1} (a_2)_0^{v_2} \dots p_1^{v_1} p_2^{v_2} \dots P_{B_1}^{v_1} P_{B_2}^{v_2} \dots \times \\ \times \int_0^1 \dots \int_0^1 e^{-\frac{v_1\psi_1(s) + v_2\psi_2(s) + \dots + \alpha\psi(s)}{RT}} ds' ds'' \dots \quad (\text{V.43})$$

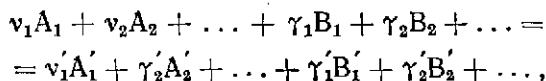
и таким же путем из соотношений (V.40) и (V.42) получаем:

$$v = k_0 e^{-\frac{(E)_0}{RT}} (a_1)_0^{v_1} (a_2)_0^{v_2} \dots p_1^{v_1} p_2^{v_2} \dots P_{B_1}^{v_1} P_{B_2}^{v_2} \dots \times \\ \times \int_0^1 \dots \int_0^1 e^{-\frac{v_1\psi_1(s) + v_2\psi_2(s) + \dots - \beta\psi(s)}{RT}} ds' ds'' \dots \quad (\text{V.44})$$

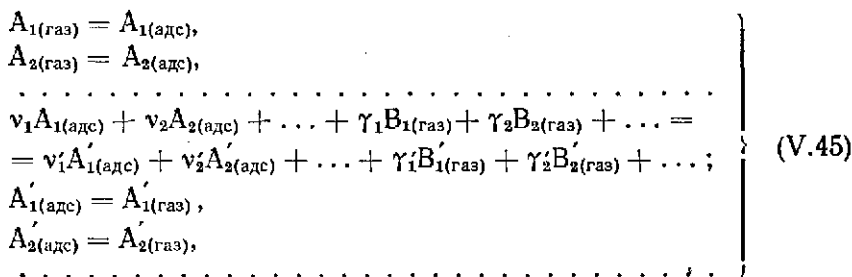
Для перехода к кинетическим уравнениям необходимо задаться определенным видом функций $\psi(s)$ и конкретным механизмом процесса.

4) Кинетические уравнения реакций, идущих в области средних заполнений поверхности

Представим в общем виде реакцию (IV.19)



идущую через стадии по схеме, аналогичной (IV.45):



1. Если скорость процесса определяется скоростью поверхностного акта реакции, то в этом случае справедливы уравнения (V.43) или (V.44). При адсорбции нескольких компонентов простейшее решение может быть получено тогда, когда распределение на неоднородной поверхности катализатора одинаково по отношению ко всем компонентам, с одними и теми же значениями постоянных. В таком случае из уравнений (V.42a) и (V.44) имеем для $\Delta v \leq 0$:

$$v = k_0 e^{-\frac{(E)_0}{RT}} (a_1)_0^{v_1} (a_2)_0^{v_2} \dots p_1^{v_1} p_2^{v_2} \dots P_{B_1}^{v_1} P_{B_2}^{v_2} \dots \left[\int_0^1 \frac{e^{-\frac{\alpha\psi(s)}{RT}} ds}{1 + \left[\sum_j (a_j)_0 p_j \right] e^{-\frac{\psi(s)}{RT}}} \right]^{v_1 + v_2 + \dots} \quad (\text{V.46})$$

Этот случай отвечает протеканию процесса на квазиоднородной поверхности. [398] и предположению, что чем прочнее образующееся промежуточное поверхностное соединение, тем труднее оно разлагается.

Для равномерно-неоднородной поверхности из уравнений (III.71), (III.73) и (V.33) следует, что

$$\psi(s) = -Cs \quad (V.47)$$

и

$$\frac{\psi(s)}{RT} = -fs. \quad (V.48)$$

Уравнение (V.46) при подстановке в него равенства (V.48) преобразуется в уравнение:

$$v = k_0 e^{-\frac{(E)_0}{RT}} (a_1)_0^{v_1} (a_2)_0^{v_2} \dots p_1^{v_1} p_2^{v_2} \dots P_{B_1}^{y_1} P_{B_2}^{y_2} \dots \left[\int_0^1 \frac{e^{-afsds}}{1 + e^{-fs} \sum_j a_j p_j} \right]^{v_1 + v_2 + \dots} \quad (V.49)$$

Интеграл в этом уравнении преобразуется в интеграл $\int_{y_{\min}}^{y_{\max}} \frac{y^{\alpha-1} dy}{1+y}$, при подстановке $e^{-fs} \sum_j (a_j)_0 p_j = y$ [331]. Пределы интегрирования в нем для области средних заполнений могут быть заменены на 0 и ∞ , так как при $s=0$ имеем $\sum_j (a_j)_0 p_j \gg 1$ и $e^{-f \Sigma} (a_j)_0 p_j \ll 1$ при $s=1$.

Как следует из теории Эйлеровых интегралов,

$$\int_0^{\infty} \frac{y^{\alpha-1} dy}{1+y} = \frac{\pi}{\sin \alpha \pi} \quad (V.50)$$

(при $0 < \alpha < 1$).

Поэтому из уравнений (V.49) и (V.50) получаем:

$$v = \frac{k_r p_1^{v_1} p_2^{v_2} \dots P_{B_1}^{y_1} P_{B_2}^{y_2} \dots}{\left[\sum_j (a_j)_0 p_j \right]^{\alpha(v_1 + v_2 + \dots)}}, \quad (V.51)$$

где

$$k_r = \frac{k_0 \pi^{\Sigma'} e^{-\frac{(E)_0}{RT}} (a_1)_0^{v_1} (a_2)_0^{v_2} \dots}{f^{\Sigma'} \sin^{\Sigma'} \alpha \pi} \quad (V.52)$$

и

$$\Sigma' = v_1 + v_2 + \dots \quad (V.52a)$$

Так как в данном случае адсорбционное равновесие устанавливается быстро, $p_1 = P_{A_1}$, $p_2 = P_{A_2}$, ..., откуда:

$$v = k_r \frac{P_{A_1}^{v_1} P_{A_2}^{v_2} \dots P_{B_1}^{y_1} P_{B_2}^{y_2} \dots}{\left[\sum_j (a_j)_0 p_j \right]^{\alpha \Sigma'}} \quad (V.53)$$

Кинетическое уравнение (V.53) отвечает случаю, когда лимитирующей стадией является поверхностный акт реакции, при одном и том же законе распределения равномерно-неоднородной поверхности по

всем компонентам реакции (т.е. $f_{A_1} = f_{A_2} = \dots = f$), идущей в области средних заполнений.

Аналогичное уравнение получается и для экспоненциального распределения в случае, когда

$$\psi(s) = \ln(1 + ms)^{-nRT}. \quad (V.54)$$

Подстановка этого соотношения в уравнение (V.46) также дает возможность преобразования в интеграл Эйлера для области средних заполнений:

$$\int_0^1 \frac{(1+ms)^{-\alpha n} ds}{1 + [\sum (\alpha_j)_0 p_j] (1+ms)^{-n}} \approx \int_0^{\infty} \frac{y^{\alpha'-1}}{1+y} dy, \quad (V.55)$$

где $\alpha' = \alpha - 1/n$.

Уравнения (V.46), (V.54) и (V.55) также приводят к уравнению (V.53) с заменой величин α на α' и f на mn :

$$v = \frac{k_r P_{A_1}^{\gamma_1} P_{A_2}^{\gamma_2} \dots P_{B_1}^{\gamma_1} P_{B_2}^{\gamma_2} \dots}{\left(\sum_j (\alpha_j)_0 p_j \right)^{\alpha' \Sigma'}}. \quad (V.56)$$

В частном случае, при $\frac{1}{n} = 0$, уравнение (V.56) переходит в уравнение (V.53).

Если учесть обратную реакцию, т.е.

$$\begin{aligned} v_1 A_1' + v_2 A_2' + \dots + \gamma_1 B_1' + \gamma_2 B_2' + \dots = \\ = v_1 A_1 + v_2 A_2 + \dots + \gamma_1 B_1 + \gamma_2 B_2 + \dots, \end{aligned} \quad (V.57)$$

идущую по обращенной схеме (V.45):

$$\begin{aligned} A_{1(\text{газ})}' &= A_{1(\text{адс})}', \\ A_{2(\text{газ})}' &= A_{2(\text{адс})}', \\ &\dots \dots \dots \\ v_1 A_{1(\text{адс})}' + v_2 A_{2(\text{адс})}' + \dots + \gamma_1 B_{1(\text{газ})}' + \gamma_2 B_{2(\text{газ})}' + \dots &= \\ = v_1 A_{1(\text{адс})} + v_2 A_{2(\text{адс})} + \dots + \gamma_1 B_{1(\text{газ})} + \gamma_2 B_{2(\text{газ})} + \dots &= \\ A_{1(\text{адс})} &= A_{1(\text{газ})}, \\ A_{2(\text{адс})} &= A_{2(\text{газ})}, \\ &\dots \dots \dots \end{aligned} \quad (V.58)$$

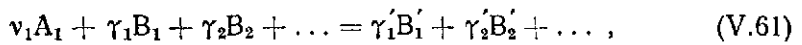
то уравнениям (V.53) и (V.56) отвечает суммарное кинетическое уравнение:

$$\omega = \vec{v} - \overleftarrow{v} = \frac{\vec{k} P_{A_1}^{\gamma_1} P_{A_2}^{\gamma_2} \dots P_{B_1}^{\gamma_1} P_{B_2}^{\gamma_2} \dots - \overleftarrow{k} P_{A_1}^{\gamma_1'} P_{A_2}^{\gamma_2'} \dots P_{B_1}^{\gamma_1'} P_{B_2}^{\gamma_2'} \dots}{\left(\sum_j (\alpha_j)_0 p_j \right)^{\alpha' \Sigma'}}. \quad (V.59)$$

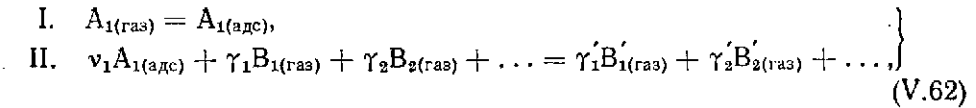
Если функции распределения по каждому из компонентов различны, то кинетическое уравнение нельзя получить для области средних заполнений в общем виде, а необходимо производить интегрирование в каждом случае в зависимости от вида соответствующих функций. При малой адсорбции компонентов реакции, по сравнению с адсорбцией вещества A_1 , из уравнения (V.56) получается:

$$v = k_r P_{A_1}^{\gamma_1} P_{B_1}^{\gamma_1} P_{B_2}^{\gamma_2} \dots, \quad (V.60)$$

где $k_r' = (k_r)_0 (a_1)_0^{-v_1 a'}$. Этот случай эквивалентен протеканию реакции



идущей по схеме:



в которой лимитирующей является II стадия. Эта стадия в данной схеме есть одновременно поверхностный акт реакции и десорбции (чем не исключается возможность наличия и более быстрых промежуточных стадий адсорбции и десорбции продуктов реакции, адсорбирующихся значительно меньше, чем A_1).

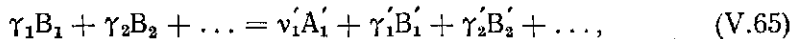
Уравнению (V.60) отвечает суммарное кинетическое уравнение, в котором отражено влияние обратной реакции:

$$\omega = \vec{v} - \overleftarrow{v} = \vec{k} P_{A_1}^{\gamma_1} P_{B_1}^{\gamma_1'} P_{B_2}^{\gamma_2} \dots - \overleftarrow{k} \frac{P_{B_1}'^{\gamma_1'} P_{B_2}'^{\gamma_2'} \dots}{P_{A_1}^{v_1 a'}}. \quad (V.63)$$

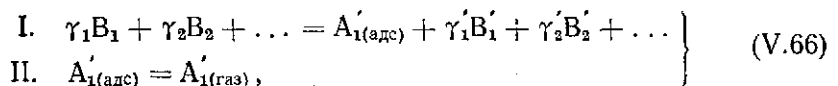
Если один из продуктов реакции адсорбируется значительно больше всех других компонентов (но в области средних заполнений поверхности), то уравнение (V.56) переходит в уравнение

$$v = \frac{k P_{B_1}^{\gamma_1} P_{B_2}^{\gamma_2} \dots}{P_{A_1}^{a' v_1}}. \quad (V.64)$$

В данном случае предположение об адсорбции только продукта реакции, значительно превышающей адсорбцию других компонентов, эквивалентно написанию уравнения реакции:



идущей через стадии:



из которых I стадия является лимитирующей [при выполнении уравнения (V.64)].

Эта стадия может рассматриваться одновременно как адсорбция и поверхностный акт реакции [следует также учесть то, что говорилось о схеме (V.62)].

Уравнению (V.64) отвечает суммарное кинетическое уравнение, учитывающее обратную реакцию:

$$\omega = \vec{v} - \overleftarrow{v} = \vec{k} \frac{P_{B_1}^{\gamma_1} P_{B_2}^{\gamma_2} \dots}{P_{A_1}^{a' v_1}} - \overleftarrow{k} P_{A_1}'^{\beta_1} v_1' P_{B_1}'^{\gamma_1'} P_{B_2}'^{\gamma_2'} \dots \quad (V.67)$$

2. Скорость процесса определяется скоростью адсорбции одного из исходных веществ. В этом случае лимитирующей стадией является I стадия схемы (V.45) и скорость процесса может быть выражена со-

ответствующими уравнениями скорости адсорбции на неоднородных поверхностях.

Для простейшего случая, когда функции распределения неоднородной поверхности $\psi(s)$ одинаковы для всех компонентов, из уравнения (III.206) для области средних заполнений следует:

$$v = \frac{k'_a P_{A_1}}{\left[\sum_j (a_j)_0 p_j \right]^{a'}} \quad (V.68)$$

(для экспоненциального и равномерного распределений).

В случае преимущественной адсорбции вещества A_1 , т. е. при справедливости уравнения реакции (V.61) и схемы (V.62), когда лимитирующей является I стадия, уравнение (V.68) переходит в уравнение

$$v = k'_a P_{A_1} p_{A_1}^{-a'}. \quad (V.69)$$

В уравнениях (V.68) и (V.69) величина p_{A_1} определяется условием адсорбционно-химического равновесия в быстрых стадиях, которое выразится для реакции (IV.19) следующим образом:

$$\frac{P_{A_1}^{\gamma'_1} P_{A_2}^{\gamma'_2} \dots P_{B_1}^{\gamma'_1} P_{B_2}^{\gamma'_2} \dots}{p_{A_1}^{\nu_1} p_{A_2}^{\nu_2} \dots p_{B_1}^{\gamma_1} p_{B_2}^{\gamma_2} \dots} = K. \quad (V.70)$$

Подставляя это выражение в (V.68) и учитывая, что $p_{A_2} = P_{A_2}$ и т. д., получим:

$$v = k \frac{P_{A_1}}{\left(\frac{(a_1)_0}{K^{1/\nu_1}} \frac{P_{A_1}^{\nu'_1/\nu_1} P_{A_2}^{\nu'_2/\nu_1} \dots P_{B_1}^{\nu'_1/\nu_1} P_{B_2}^{\nu'_2/\nu_1} \dots}{P_{A_2}^{\nu_2/\nu_1} \dots P_{B_1}^{\gamma_1/\nu_1} P_{B_2}^{\gamma_2/\nu_1} \dots} + (a_2)_0 P_{A_2} + \dots \right)^{a'}} \quad (V.71)$$

В случае уравнения реакции (V.61) условие (V.70) переходит в следующее:

$$\frac{P_{B_1}^{\gamma'_1} P_{B_2}^{\gamma'_2} \dots}{p_{A_1}^{\nu_1} P_{B_1}^{\gamma_1} P_{B_2}^{\gamma_2} \dots} = K. \quad (V.72)$$

Из уравнений (V.69) и (V.72) получаем:

$$v = k \frac{P_{A_1} P_{B_1}^{\frac{\alpha' \gamma_1}{\nu_1}} P_{B_2}^{\frac{\alpha' \gamma_2}{\nu_1}} \dots}{P_{B_1}^{\frac{\alpha' \gamma'_1}{\nu_1}} P_{B_2}^{\frac{\alpha' \gamma'_2}{\nu_1}} \dots}, \quad (V.73)$$

где

$$k = \frac{k'_a}{(a_1)_0^{a'}} K^{\alpha'/\nu_1}.$$

3. Скорость реакции определяется скоростью десорбции одного из продуктов A_1 .

В данном случае скорость процесса может быть выражена соответствующими уравнениями скорости десорбции. Для простейшего случая одинакового закона распределения неоднородной поверхности по всем

компонентам, т. е. одинаковой функции $\psi(s)$ из уравнения (III.201) в области средних заполнений равномерно-неоднородной или экспоненциально-неоднородной поверхности получим:

$$v = \frac{k_d (a_1)_0 p_1'}{\left(\sum_j (a_j)_0 p_j' \right)^{\alpha'}} \quad (V.74)$$

Величина p_1' определяется из условия адсорбционно-химического равновесия

$$\frac{p_1^{v_1'} p_{A_2}^{v_2'} \dots p_{B_1}^{\gamma_1'} p_{B_2}^{\gamma_2'} \dots}{P_{A_1}^{v_1} P_{A_2}^{v_2} \dots P_{B_1}^{\gamma_1} P_{B_2}^{\gamma_2} \dots} = K, \quad (V.75)$$

а остальные величины $p_1, p_2, \dots, p_2' \dots$ равны соответствующим парциальным давлениям (так как равновесие в остальных стадиях устанавливается быстро). Отсюда:

$$v = k_d \frac{\left((a_1)_0 K^{1/v_1'} P_{A_1}^{v_1/v_1'} P_{A_2}^{v_2/v_1'} \dots P_{B_1}^{\gamma_1/v_1'} P_{B_2}^{\gamma_2/v_1'} \dots \right)}{\left(\frac{P_{A_2}^{v_2'/v_1'} \dots P_{B_1}^{\gamma_1'/v_1'} P_{B_2}^{\gamma_2'/v_1'} \dots}{\left(\frac{(a_1)_0 K^{1/v_1'} P_{A_1}^{v_1/v_1'} P_{A_2}^{v_2/v_1'} \dots P_{B_1}^{\gamma_1/v_1'} P_{B_2}^{\gamma_2/v_1'} \dots}{P_{A_2}^{v_2'/v_1'} \dots P_{B_1}^{\gamma_1'/v_1'} P_{B_2}^{\gamma_2'/v_1'} \dots} + (a_2)_0 P_{A_2} + \dots \right)^{\alpha'}} \right)} \quad (V.76)$$

Уравнениям (V.71) и (V.76) отвечает суммарное кинетическое уравнение

$$\omega = \vec{v} - \bar{v} = \frac{\vec{k} P_{A_1} - \bar{k} \frac{P_{A_1}^{v_1'/v_1} P_{A_2}^{v_2'/v_1} \dots P_{B_1}^{\gamma_1'/v_1} P_{B_2}^{\gamma_2'/v_1} \dots}{P_{A_2}^{v_2/v_1} \dots P_{B_1}^{\gamma_1/v_1} P_{B_2}^{\gamma_2/v_1} \dots}}{\left(\frac{(a_1)_0 \frac{P_{A_1}^{v_1'/v_1} P_{A_2}^{v_2'/v_1} \dots P_{B_1}^{\gamma_1'/v_1} P_{B_2}^{\gamma_2'/v_1} \dots}{K^{1/v_1} P_{A_2}^{v_2/v_1} \dots P_{B_1}^{\gamma_1/v_1} P_{B_2}^{\gamma_2/v_1} \dots}} + (a_2)_0 P_{A_2} + \dots \right)^{\alpha'}} \quad (V.77)$$

При преимущественной адсорбции компонента A_1 по сравнению с другими (в области средних заполнений) уравнение (V.74) переходит, в соответствии с равенствами (III.179) и (III.189), в уравнение:

$$v = k' p_{A_1}^{B_1'} \quad (V.78)$$

Условие адсорбционно-химического равновесия в данном случае выразится следующим образом:

$$\frac{p_{A_1}^{v_1'} p_{B_1}^{\gamma_1'} p_{B_2}^{\gamma_2'} \dots}{P_{B_1}^{\gamma_1} P_{B_2}^{\gamma_2} \dots} = K. \quad (V.79)$$

Из уравнений (V.78) и (V.79) получим:

$$v = k \frac{P_{B_1}^{\beta' \gamma_1 / \nu_1'} P_{B_2}^{\beta' \gamma_2 / \nu_2'} \dots}{P_{B_1}^{\beta' \gamma_1 / \nu_1'} P_{B_2}^{\beta' \gamma_2 / \nu_2'} \dots}, \quad (V.80)$$

где

$$k = k_d K^{\beta' / \nu_1} (a_1)_0^{\beta'}.$$

Уравнениям (V.73) и (V.80) отвечает суммарное кинетическое уравнение, при преимущественной адсорбции A_1 [т. е. реакции (V.61)]:

$$\omega = \vec{v} - \leftarrow v = \vec{k} \frac{P_{A_1} P_{B_1}^{\alpha' \gamma_1 / \nu_1} P_{B_2}^{\alpha' \gamma_2 / \nu_2} \dots}{P_{B_1}^{\alpha' \gamma_1 / \nu_1} P_{B_2}^{\alpha' \gamma_2 / \nu_2} \dots} - \leftarrow k \frac{P_{B_1}^{\beta' \gamma_1 / \nu_1} P_{B_2}^{\beta' \gamma_2 / \nu_2} \dots}{P_{B_1}^{\beta' \gamma_1 / \nu_1} P_{B_2}^{\beta' \gamma_2 / \nu_2} \dots}. \quad (V.81)$$

4. Скорость процесса определяется скоростью взаимодействия исходных веществ с поверхностью катализатора, с образованием адсорбированного продукта реакции A_1' . Остальные компоненты адсорбируются значительно меньше, чем A_1 .

В данном случае справедливы уравнение реакции (V.65) и схема (V.66). Из уравнения (V.65), с помощью выражения закона действующих поверхностей для данного случая и его интегрирования по всей поверхности (равномерно-неоднородной или экспоненциально-неоднородной) получаем:

$$v = k_a P_{B_1}^{\gamma_1 / \nu_1'} P_{B_2}^{\gamma_2 / \nu_2'} \dots (p_1)^{-\alpha'}. \quad (V.82)$$

Так как при этом $p_1' = P_{A_1}'$ (поскольку адсорбционное равновесие во II стадии схемы (V.66) устанавливается быстро), то:

$$v = k \frac{P_{B_1}^{\gamma_1 / \nu_1'} P_{B_2}^{\gamma_2 / \nu_2'} \dots}{P_{A_1}^{\alpha'}}; \quad (V.83)$$

эквивалентное уравнение (V.64).

5. Скорость процесса определяется скоростью десорбции продукта реакции A_1' , образующегося сразу при взаимодействии исходных веществ с катализатором. Остальные компоненты адсорбируются слабо по сравнению с A_1 .

Этот случай охватывается той же схемой (V.66), в которой II стадия является лимитирующей, и ему отвечает уравнение (V.80).

6. Скорость процесса определяется скоростью десорбции адсорбированного исходного вещества при взаимодействии его с другими исходными веществами, вступающими в реакцию из газовой фазы. Этот случай также охватывается схемой (V.62) и рассмотрен выше. Он ведет к уравнению

$$v = k p_{A_1}^{\beta'} P_{B_1}^{\gamma_1 / \nu_1'} P_{B_2}^{\gamma_2 / \nu_2'} \dots, \quad (V.84)$$

эквивалентному уравнению (V.60).

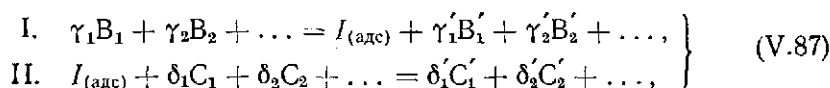
В данном случае $p_{A_1} = P_{A_1}$, и тогда:

$$v = kP_{A_1}^{\beta'} P_{B_1}^{\gamma_1/\nu_1} P_{B_2}^{\gamma_2/\nu_2} \dots \quad (V.85)$$

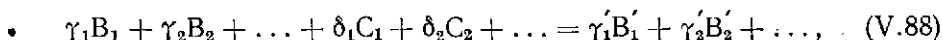
Этот случай обратен случаю 4. Уравнениям (V.83) и (V.85) отвечает суммарное кинетическое уравнение

$$\omega = \vec{v} - \overleftarrow{v} = k \frac{P_{B_1}^{\gamma_1/\nu_1} P_{B_2}^{\gamma_2/\nu_2} \dots}{P_{A_1}^{\alpha'}} - \overleftarrow{k} P_{A_1}^{\beta'} P_{B_1}^{\gamma_1'/\nu_1'} P_{B_2}^{\gamma_2'/\nu_2'} \dots \quad (V.86)$$

7. В ходе процесса образуется промежуточное адсорбированное вещество $I_{(адс)}$, которое разлагается при взаимодействии с другими исходными веществами. Этот случай отвечает схеме:



соответствующей общей реакции



в которой вещества B_1, B_2, \dots вступают в реакцию в I стадии, а вещества C_1, C_2, \dots — во II стадии.

Если лимитирующей является I стадия схемы (V.87), то скорость процесса выразится уравнением, аналогичным уравнению (V.82):

$$v = k_a P_{B_1}^{\gamma_1} P_{B_2}^{\gamma_2} \dots p_I^{-\alpha'}. \quad (V.89)$$

Величина p_I определится условием адсорбционно-химического равновесия во II, быстрой стадии:

$$\frac{P_{C_1}^{\delta_1'} P_{C_2}^{\delta_2'} \dots}{p_I P_{C_1}^{\delta_1} P_{C_2}^{\delta_2} \dots} = K. \quad (V.90)$$

Из уравнений (V.89) и (V.90) получаем:

$$v = k \frac{P_{B_1}^{\gamma_1} P_{B_2}^{\gamma_2} \dots P_{C_1}^{\alpha'} P_{C_2}^{\delta_2} \dots}{P_{C_1}^{\alpha' \delta_1'} P_{C_2}^{\alpha' \delta_2'} \dots}, \quad (V.91)$$

где

$$k = k_a K^{\alpha}. \quad (V.91a)$$

8. Если скорость процесса (V.88) определяется скоростью II стадии схемы (V.87), то тогда можно получить уравнение, аналогичное рассмотренным выше уравнениям (V.60) и (V.84):

$$v = k_d p_I^{\beta_1} P_{C_1}^{\delta_1} P_{C_2}^{\delta_2} \dots \quad (V.92)$$

Величина p_I здесь определится условием адсорбционно-химического равновесия I стадии:

$$\frac{p_I P_{B_1}^{\gamma_1'} P_{B_2}^{\gamma_2'} \dots}{P_{B_1}^{\gamma_1} P_{B_2}^{\gamma_2} \dots} = K, \quad (V.93)$$

откуда

$$v = k \frac{P_{B_1}^{\beta_1 \gamma_1} P_{B_2}^{\beta_2 \gamma_2} \dots P_{C_1}^{\delta_1} P_{C_2}^{\delta_2} \dots}{P_{B_1}^{\beta_1 \gamma_1} P_{B_2}^{\beta_2 \gamma_2} \dots}, \quad (V.94)$$

где $k = k_d K^{\beta'}$. (V.94a)

В схеме (V.87) II стадия — обращение I стадии (с другими веществами, реагирующими из газовой фазы), поэтому уравнениям (V.91) и (V.94) отвечает суммарное кинетическое уравнение:

$$\omega = \vec{v} - \overleftarrow{v} = k \frac{P_{B_1}^{\gamma_1} P_{B_2}^{\gamma_2} \dots P_{C_1}^{\alpha_1} P_{C_2}^{\alpha_2} \dots}{P_{C_1}^{\alpha_1} P_{C_2}^{\alpha_2} \dots} - k \frac{P_{B_1}^{\gamma_1} P_{B_2}^{\gamma_2} \dots P_{C_1}^{\beta_1} P_{C_2}^{\beta_2} \dots}{P_{C_1}^{\beta_1} P_{C_2}^{\beta_2} \dots}. \quad (V.95)$$

В рассмотренных уравнениях, применяя соотношение линейности, мы предполагали, что чем прочнее образующиеся поверхностные соединения, тем они труднее разлагаются. Эти уравнения могут быть использованы для выражения скорости различных каталитических реакций, примеры которых даны ниже.

5) Кинетические уравнения реакции $A = B$

В качестве примера рассмотрим кинетику простейшей реакции $A=B$ (например, изомеризации) в области средних заполнений поверхности, представив эту реакцию идущей через стадии по схеме (IV.30):

I. $A_{(газ)} = A_{(адс)}$,

II. $A_{(адс)} = B_{(адс)}$,

III. $B_{(адс)} = B_{(газ)}$.

I. Скорость процесса определяется скоростью поверхностного акта реакции [стадия II схемы (IV.30)]. Для этого случая из уравнений (V.53) или (V.56) имеем:

$$v = \frac{k_r P_A}{[(a_A)_0 P_A + (a_B)_0 P_B]^{\alpha'}}, \quad (V.96)$$

а с учетом обратной реакции, из уравнения (V.59) получаем:

$$\omega = \vec{v} - \overleftarrow{v} = \frac{\vec{k}' (P_A - P_B/K)}{[(a_A)_0 P_A + (a_B)_0 P_B]^{\alpha'}}. \quad (V.97)$$

При адсорбции А значительно более сильной, чем адсорбция В, следует:

$$\omega = \vec{k} P_A^{\beta'} - \overleftarrow{k} \frac{P_B}{P_A^{\alpha'}}, \quad (V.98)$$

а при адсорбции В, значительно превышающей адсорбцию А, получаем:

$$\omega = \vec{k} \frac{P_A}{P_B^{\alpha'}} - \overleftarrow{k} P_B^{\beta'}. \quad (V.99)$$

2. Лимитирующей стадией является адсорбция исходного вещества [II стадия схемы (IV.30)]. Из уравнения (V.68) следует:

$$v = k'_a \frac{P_A}{[(a_A)_0 p_A + (a_B)_0 p_B]^{\alpha'}} \quad (\text{V.100})$$

Так как II и III стадии принимаются быстрыми, $p_B = P_B$, а величина p_A определится условием адсорбционно-химического равновесия (IV.64):

$$\frac{P_B}{P_A} = K.$$

Из уравнений (V.100) и (IV.64) получаем, в соответствии с общим уравнением (V.71):

$$v = k \frac{P_A}{P_B^{\alpha'}}, \quad (\text{V.101})$$

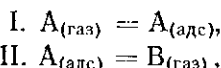
где

$$k = \frac{k'_a}{\left[\frac{(a_A)_0}{K} + (a_B)_0 \right]^{\alpha'}} \quad (\text{101a})$$

Уравнение (V.101) отвечает также случаю, когда продукт В адсорбируется значительно меньше, чем А. При этом лишь изменяется выражение для константы k :

$$k = \frac{k_a}{(a_A)_0^{\alpha'}} K^{\alpha'}. \quad (\text{V.101б})$$

Последний случай эквивалентен протеканию реакции по схеме (IV.68):



если лимитирующей является по-прежнему I стадия.

3. Скорость процесса определяется скоростью десорбции продукта В. В этом случае из уравнения (V.74) имеем:

$$v = k'_d \frac{P_B}{[(a_A)_0 p_A + (a_B)_0 p_B]^{\alpha'}} \quad (\text{V.102})$$

Учитывая, что здесь $p_A = P_A$, а p_B определяется условием адсорбционно-химического равновесия (IV.83):

$$\frac{P_B}{P_A} = K,$$

получаем, в соответствии с уравнением (V.76):

$$v = k P_A^{\beta'}, \quad (\text{V.103})$$

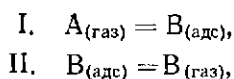
где

$$k = k'_d [(a_A)_0 + (a_B)_0 K]^{\beta'}. \quad (\text{V.104})$$

Если исходное вещество А адсорбируется значительно слабее продукта В, то остается справедливым уравнение (V.103), а уравнение (V.104) переходит в уравнение:

$$k = k'_d (a_B)_0^{\beta'} K^{\beta'}. \quad (\text{V.105})$$

Данный случай эквивалентен случаю протекания реакции по схеме (IV.89):



в которой лимитирующей является II стадия.

Уравнениям (V.99) и (V.103) отвечает суммарное кинетическое уравнение, соответствующее лимитирующим стадиям адсорбции исходного вещества (в прямом направлении) и его десорбции (в обратном направлении), в согласии с уравнением (V.81):

$$\omega = \vec{k} \frac{P_A}{P_B^{\alpha'}} - \overleftarrow{k} P_B^{\beta'}. \quad (\text{V.106})$$

4. Если остается справедливой написанная выше схема (IV.89), но лимитирующей стадией будет стадия I (адсорбция исходного вещества с образованием адсорбированного продукта B), из уравнения (V.82) имеем:

$$v = k_a P_A P_B^{-\alpha'}. \quad (\text{V.107})$$

Так как в данном случае $p_B = P_B$, то из этого уравнения вытекает уравнение (V.101). К нему же можно прийти от уравнения (V.96), так как в схеме (IV.89) стадия I является одновременно и адсорбцией и поверхностным актом реакции. Тогда, учитывая, что $(a_A)_0 \approx 0$, вновь получаем уравнение (V.101).

5. Скорость процесса определяется скоростью II стадии схемы (IV.68) (см. случай 2), т. е. десорбцией адсорбированного исходного вещества с одновременным его превращением в продукт B. В этом случае от уравнения (V.84) мы вновь приходим к уравнению (V.103), в котором константа k определится выражением

$$k = k'_a (a_A)_0^{-\alpha'}. \quad (\text{V.108})$$

Это же уравнение получается также непосредственно из уравнения (V.106).

6. Реакция протекает с образованием промежуточного адсорбированного вещества $I_{(\text{адс})}$ по схеме:



Этот случай подобен рассмотренным выше. Если скорость реакции определяется скоростью I стадии схемы (V.109), то от уравнения (V.91) приходим к уравнению (V.99), а если лимитирующей стадией является II стадия схемы (V.109), то из уравнения (V.94) получаем уравнения (V.103) и (V.98).

Рассмотренные здесь кинетические уравнения реакции $A=B$ иллюстрируют применимость приведенных выше общих уравнений.

Условием применимости этих уравнений являются справедливость соответствующих исходных предпосылок, т. е. протекание реакции $A=B$ в области средних заполнений равномерно-неоднородной или экспоненциально-неоднородной поверхности, преимущественная адсорбция одного компонента или одинаковая величина изменения адсорбции обоих компонентов на разных участках поверхности, выполнимость соотношения линейности.

6) Кинетические уравнения реакций в области средних заполнений поверхности в случае адсорбции с диссоциацией

Более сложным является случай, когда адсорбция компонентов реакции сопровождается их диссоциацией на r_1, r_2, \dots частиц.

Будем считать, что элементарная реакция протекает на r местах поверхности, на которых адсорбировано r_1 частиц, образовавшихся при адсорбции A_1, r_2 частиц, образовавшихся при адсорбции A_2 , и т. д. Степени заполнения данной группы мест веществами A_1, A_2 и т. д. выразятся следующим образом:

$$\sigma_{A_1} = \frac{(a_1 p_1)_i^{1/r_1}}{1 + \sum_j (a_j p_j)_i^{1/r_j}}, \quad (\text{V.110})$$

$$\sigma_{A_2} = \frac{(a_2 p_2)_i^{1/r_2}}{1 + \sum_j (a_j p_j)_i^{1/r_j}}, \quad (\text{V.111})$$

$$\sigma_{A_1'} = \frac{(a_1' p_1')_i^{1/r_1'}}{1 + \sum_j (a_j p_j)_i^{1/r_j}}, \quad (\text{V.112})$$

Вероятность σ_0 того, что данная группа мест будет свободной, равна:

$$\sigma_0 = \frac{1}{1 + \sum_j (a_j p_j)_i^{1/r_j}}. \quad (\text{V.113})$$

Скорость реакции на данной группе мест можно выразить на основании закона действующих поверхностей следующим образом:

$$dv = k_r (\sigma_1)_{i}^{r_1 v_1} (\sigma_2)_{i}^{r_2 v_2} \dots (\sigma_0)_{i}^{\Delta r_j v_j} P_{B_1}^{v_1} P_{B_2}^{v_2} \dots ds' ds'' \dots ds^{(r)} \quad (\text{V.114})$$

$$(\Delta r_j v_j = r_1' v_1' + r_2' v_2' + \dots - r_1 v_1 - r_2 v_2 \dots, \text{ если } \Delta r_j v_j > 0).$$

Учитывая равенства (V.110) и (V.113), имеем

$$dv = k_r \frac{(a_1)_{i}^{v_1} (a_2)_{i}^{v_2} \dots p_1^{v_1} p_2^{v_2} \dots P_{B_1}^{v_1} P_{B_2}^{v_2} \dots ds' ds'' \dots ds^{(r)}}{\left[1 + \sum_j (a_j p_j)_i^{1/r_j} \right]^{r_1 v_1 + r_2 v_2 + \dots + \Delta r_j v_j}} \quad (\text{V.115})$$

(так как скорость реакции можно считать пропорциональной интервалу $ds ds' \dots ds^{(r)}$). Слагаемое $\Delta r_j v_j$ входит в показатель степени, если оно больше нуля.

Соотношение линейности в данном случае, на основании уравнений (V.37), (V.38) (III.160) и (III.161), можно выразить следующим образом:

$$E_{i,ii} = \text{const} - \frac{\alpha}{r} \left[\frac{1}{r_1} \sum_{r_1} (q_{A_1})_i + \frac{1}{r_2} \sum_{r_2} (q_{A_2})_i + \dots \right], \quad (\text{V.116})$$

$$E_{i,ii} = \text{const} + \frac{\beta}{r} \left[\frac{1}{r_1} \sum_{r_1} (q_{A_1})_i + \frac{1}{r_2} \sum_{r_2} (q_{A_2})_i + \dots \right] \quad (\text{V.117})$$

Если учесть равенства (V.33), то вместо уравнений (V.116) и (V.117) можно написать:

$$E_{i,ii} = (E)_0 - \frac{\alpha}{r} \left(\frac{1}{r_1} \sum_{r_1} \psi_{A_1}(s') + \frac{1}{r_2} \sum_{r_2} \psi_{A_2}(s'') + \dots \right) \quad (V.118)$$

или

$$E_{i,ii} = (E)_0 + \frac{\beta}{r} \left(\frac{1}{r_1} \sum_{r_1} \psi_{A_1}(s') + \frac{1}{r_2} \sum_{r_2} \psi_{A_2}(s'') + \dots \right) \quad (V.119)$$

[величины $(q_i)_0$ входят в E_0].

Суммарная скорость процесса на всей поверхности выразится уравнениями, аналогичными уравнениям (V.43) и (V.45):

$$v = (k_r)_0 (a_1)_0^{v_1} (a_2)_0^{v_2} \dots p_1^{v_1} p_2^{v_2} \dots P_{B_1}^{v_1} P_{B_2}^{v_2} \dots \times \\ \times \dots \int_0^1 \dots \int_{(r)}^1 e^{\frac{v_1 \psi_1(s') + v_2 \psi_2(s'') + \dots + \frac{\alpha}{r} [\psi_1(s') + \psi_2(s'') + \dots]}{RT}} \frac{ds' ds'' \dots ds^{(r)}}{\left[1 + \sum_j (a_j p_j)^{1/r_j} \right]^{r_1 v_1 + r_2 v_2 + \dots + \Delta r_j v_j}} \quad (V.120)$$

и

$$v = (k_r)_0 (a_1)_0^{v_1} (a_2)_0^{v_2} \dots p_1^{v_1} p_2^{v_2} \dots P_{B_1}^{v_1} P_{B_2}^{v_2} \dots \times \\ \times \int_0^1 \dots \int_{(r)}^1 e^{\frac{v_1 \psi_1(s') + v_2 \psi_2(s'') + \dots - \frac{\beta}{r} [\psi_1(s') + \psi_2(s'') + \dots]}{RT}} \frac{ds' ds'' \dots ds^{(r)}}{\left[1 + \sum_j (a_j p_j)^{1/r_j} \right]^{r_1 v_1 + r_2 v_2 + \dots + \Delta r_j v_j}} \quad (V.121)$$

Эти выражения позволяют перейти к кинетическим уравнениям, вид которых определяется конкретным механизмом процесса и характером неоднородности поверхности, аналогично тому, как было рассмотрено выше. В простейших случаях интегралы, входящие в уравнения, могут быть преобразованы в соответствующие Эйлеровы интегралы.

Так, скорости реакции на равномерно-неоднородной поверхности в случае одинаковых изменений величин теплот адсорбции всех компонентов при переходе от одних мест поверхности к другим соответствует уравнение, аналогичное уравнению (V.49):

$$v = (k_r)_0 e^{-\frac{(E)_0}{RT}} (a_1)_0^{v_1} (a_2)_0^{v_2} \dots p_1^{v_1} p_2^{v_2} \dots P_{B_1}^{v_1} P_{B_2}^{v_2} \dots \times \\ \times \left[\int_0^1 \frac{e^{-\alpha f s} ds}{1 + e^{-f s} \sum_j \{(a_j)_0 p_j\}^{1/r_j}} \right]^{2v_j r_j} \quad (V.122)$$

(величина f здесь характеризует интервал изменения значений теплот адсорбции, отнесенных к образующимся при адсорбции частицам).

Уравнение (V.122) приводит к кинетическим уравнениям, аналогичным данным выше.

1. Скорость процесса определяется скоростью поверхностного акта реакции. Для этого случая из уравнения (V.122) получаем уравнение:

$$v = k_r' \frac{P_{A_1}^{v_1} P_{A_2}^{v_2} \dots P_{B_1}^{v_1} P_{B_2}^{v_2}}{\left\{ \sum_j [(a_j)_0 P_j]^{1/r_j} \right\}^{\alpha' \sum v_j r_j}}, \quad (\text{V.123})$$

где

$$k_r' = \frac{(\sum v_j r_j)^2 r^2 \pi \sum_j r_j \frac{\Sigma_j r_j}{(k_r)_0 e^{-\frac{(E)_0}{RT}} (a_1)_0^{v_1} (a_2)_0^{v_2} \dots}}{\sum v_j r_j \sin^2 v_j r_j \alpha' \pi} \quad (\text{V.124})$$

Это уравнение с учетом обратной реакции запишется следующим образом

$$\omega = \frac{\overleftarrow{k} P_{A_1}^{v_1} P_{A_2}^{v_2} \dots P_{B_1}^{v_1} P_{B_2}^{v_2} \dots - \overrightarrow{k} P_{A_1}^{v_1} P_{A_2}^{v_2} \dots P_{B_1}^{v_1} P_{B_2}^{v_2} \dots}{\left\{ \sum_j [(a_j)_0 P_j]^{1/r_j} \right\}^{\alpha' \sum v_j r_j}} \quad (\text{V.125})$$

Для экспоненциально-неоднородной поверхности справедливы те же уравнения с заменой постоянной f на m .

Как видно, уравнение (V.123) аналогично уравнению (V.53), но отличается тем, что слагаемые в знаменателе входят в степенях $1/r_j$. При преимущественной адсорбции одного вещества из уравнения (V.123) получается уравнение (V.60). Это показывает, что в области средних заполнений поверхности диссоциация при адсорбции реагирующих молекул может и не влиять на форму кинетического уравнения.

Аналогичным путем из уравнений (V.122) и (V.123) может быть получено и уравнение (V.64).

2. Скорость процесса определяется скоростью адсорбции одного из исходных веществ. В этом случае следует исходить из соответствующих уравнений кинетики адсорбции смесей, которые в области средних заполнений будут аналогичны уравнениям кинетики адсорбции без диссоциации.

Из уравнения (III.206) для этого случая следует уравнение, аналогичное уравнению (V.71):

$$v = \frac{k P_{A_1}}{\left\{ \frac{(a_1)^{1/r_1}}{K^{1/r_1 v_1}} \frac{P_{A_1}^{v_1/r_1 v_1} P_{A_2}^{v_2/r_1 v_1} \dots P_{B_1}^{v_1/r_1 v_1} P_{B_2}^{v_2/r_1 v_1} \dots}{P_{A_1}^{v_1/r_1 v_1} P_{A_2}^{v_2/r_1 v_1} \dots P_{B_1}^{v_1/r_1 v_1} P_{B_2}^{v_2/r_1 v_1} \dots} + [(a_2)_0 P_{A_2}]^{1/v_2 r_2} + \dots \right\}^{\alpha' r_1}} \quad (\text{V.126})$$

При преимущественной адсорбции одного компонента уравнение (V.126) переходит в уравнение (V.73).

3. Скорость процесса определяется скоростью десорбции одного из продуктов реакции. Для этого случая мы получаем уравнение, аналогичное уравнению (V.76):

$$v = k_d' (a_1)_0 K^{1/r_1' v_1'} \times$$

$$\frac{P_{A_1}^{v_1'/r_1' v_1'} P_{A_2}^{v_2'/r_1' v_1'} \dots P_{B_1}^{v_1'/r_1' v_1'} P_{B_2}^{v_2'/r_1' v_1'} \dots}{P_{A_2}^{v_2'/r_1' v_1'} \dots P_{B_1}^{v_1'/r_1' v_1'} P_{B_2}^{v_2'/r_1' v_1'} \dots}$$

$$\times \left[\frac{(a_1)_0 K^{1/r_1' v_1'} P_{A_1}^{v_1'/r_1' v_1'} P_{A_2}^{v_2'/r_1' v_1'} \dots P_{B_1}^{v_1'/r_1' v_1'} P_{B_2}^{v_2'/r_1' v_1'} \dots}{P_{A_2}^{v_2'/r_1' v_1'} \dots P_{B_1}^{v_1'/r_1' v_1'} P_{B_2}^{v_2'/r_1' v_1'} \dots} + \{(a_1)_0 P_{A_1}\}^{1/r_1' v_1'} + \dots \right]^{a' r_1'}$$

(V.127)

Суммарное уравнение, учитывающее скорость прямой и обратной реакций выразится на основании уравнений (V.126) и (V.127), аналогично уравнению (V.77):

$$\vec{k} P_{A_1} - \overleftarrow{k} \frac{P_{A_1}^{v_1'/r_1' v_1} P_{A_2}^{v_2'/r_1' v_1} \dots P_{B_1}^{v_1'/r_1' v_1} P_{B_2}^{v_2'/r_1' v_1} \dots}{P_{A_2}^{v_2'/r_1' v_1} \dots P_{B_1}^{v_1'/r_1' v_1} P_{B_2}^{v_2'/r_1' v_1} \dots}$$

$$= \frac{\left[\frac{(a_1)_0 K^{1/r_1' v_1} P_{A_1}^{v_1'/r_1' v_1} P_{A_2}^{v_2'/r_1' v_1} \dots P_{B_1}^{v_1'/r_1' v_1} P_{B_2}^{v_2'/r_1' v_1} \dots}{P_{A_2}^{v_2'/r_1' v_1} \dots P_{B_1}^{v_1'/r_1' v_1} P_{B_2}^{v_2'/r_1' v_1} \dots} + \{(a_2)_0 P_{A_2}\}^{1/r_2' v_2} + \dots \right]^{a' r_1'}}$$

(V.128)

Преимущественная адсорбция компонента A_1 по сравнению с другими веществами приводит от уравнения (V.127) к уравнению (V.80).

Аналогичным путем получаются уравнения (V.83), (V.85), (V.91) и (V.94) — для случаев, соответствующих тем, которые ведут к указанным уравнениям в отсутствие диссоциации.

Таким образом, диссоциация адсорбированных молекул не влияет на форму кинетических уравнений при протекании реакции в области средних заполнений равномерно-неоднородной и экспоненциально-неоднородной поверхности, если адсорбирующиеся вещества диссоциируют на одинаковое число частиц или при преимущественной адсорбции одного вещества.

7) Кинетические уравнения при адсорбции смеси, занимающей в сумме почти всю поверхность катализатора

Рассматривая кинетические уравнения процессов, в ходе которых происходит адсорбция нескольких веществ, мы ограничивались случаем квазиоднородности, т. е. принимали, что изменения величин характеристических теплот адсорбции при переходе от одних участков поверхности катализатора к другим оказываются одинаковыми для разных компонентов реакции. Это означало выполнение условия (V.34) для всех адсорбирующихся компонентов. Такое условие приводит к уравнениям, содержащим выражения с показателями степени α' или β' при протекании реакции в области средних заполнений, и к выражениям, совпадающим по форме с уравнениями для идеального адсорбированного слоя в области малых и больших заполнений поверхности катализатора. Отказавшись здесь от такого предположения, будем считать, что

$$\psi_1(s) \neq \psi_2(s) \neq \dots \quad (V.129)$$

Данный случай решается просто, если считать, что адсорбируются два компонента в области средних заполнений, но в сумме они покрывают почти всю поверхность катализатора. Последнее возможно, если оба компонента хотя и адсорбируются со средней силой, но адсорбционная способность одного больше, чем другого. Тогда участки со средней адсорбционной способностью могут быть практически полностью покрыты обоими компонентами, участки с большой адсорбционной способностью покрываются почти полностью уже при адсорбции одного вещества в области средних заполнений, участки с малой адсорбционной способностью могут частично покрываться более сильно адсорбирующимся компонентом. Вследствие неравенства (V.129) возможно, что на участках с наибольшей адсорбционной способностью отношение $\frac{(a_1)_0}{(a_2)_0} \frac{p_1}{p_2}$ будет очень велико, а на участках с наименьшей адсорбционной способностью отношение

$$\frac{(a_1)_1}{(a_2)_1} \frac{p_1}{p_2} = \frac{(a_1)_0}{(a_2)_0} \frac{p_1}{p_2} e^{\frac{\psi_1(s) - \psi_2(s)}{RT}}$$

окажется очень мало, если $e^{\frac{\psi_1(s) - \psi_2(s)}{RT}} \ll 1$ для $s=1$. Поэтому в рассматриваемой области приведенные отношения могут быть приближенно заменены на 0 и ∞ .

Рассмотрим такой случай для обоих наиболее распространенных распределений — равномерного и экспоненциального, приводящих к одинаковым по форме кинетическим зависимостям.

1. Адсорбируются одно из исходных веществ и один из продуктов реакции.

а) Если скорость процесса определяется скоростью поверхностного акта реакции:

$$v_1 A_1 + \gamma_1 B_1 + \gamma_2 B_2 + \dots = v_1' A_1' + \gamma_1' B_1' + \gamma_2' B_2' + \dots, \quad (\text{V.130})$$

то из уравнения (V.44) следует:

$$v = k_0 e^{-\frac{(E)_0}{RT}} (a_1)_0 p_1 P_{B_1}^{\gamma_1/v_1} P_{B_2}^{\gamma_2/v_2} \dots \int_0^1 \frac{e^{\frac{\alpha \psi_1(s)}{RT}} ds}{(a_1)_0 e^{\frac{\psi_1(s)}{RT}} p_1 + (a_1')_0 e^{\frac{\psi_1'(s)}{RT}} p_1'} \quad (\text{V.131})$$

Последнее можно преобразовать:

$$v = k_0 e^{-\frac{(E)_0}{RT}} \frac{(a_1)_0}{(a_1')_0} \frac{p_1}{p_1'} P_{B_1}^{\gamma_1/v_1} P_{B_2}^{\gamma_2/v_2} \dots \int_0^1 \frac{e^{\frac{\alpha \psi_1(s) - \psi_1'(s)}{RT}} ds}{1 + \frac{(a_1)_0}{(a_1')_0} \frac{p_1}{p_1'} e^{\frac{\psi_1(s) - \psi_1'(s)}{RT}}} \quad (\text{V.132})$$

Для равномерно-неоднородной поверхности

$$\psi_1(s) = -C_1 s; \quad \psi_1'(s) = -C_1' s; \quad \frac{C_1}{RT} = f_1; \quad \frac{C_1'}{RT} = f_1',$$

поэтому

$$v = k_0 e^{-\frac{(E)_0}{RT}} \frac{(a_1)_0}{(a_1')_0} \frac{p_1}{p_1'} P_{B_1}^{\gamma_1/v_1} P_{B_2}^{\gamma_2/v_2} \dots \int_0^1 \frac{e^{(f_1' - \alpha f_1)s}}{1 + \frac{(a_1)_0}{(a_1')_0} \frac{p_1}{p_1'} e^{(f_1' - f_1)s}} ds \quad (\text{V.133})$$

Преобразуя интеграл в уравнении (V.133) в эйлеров интеграл и приближенно заменяя его пределы на 0 и ∞ , приходим к следующему уравнению:

$$v = \frac{(k_r)_0 (a_1)_0^{\beta_1} p_1^{\beta_1} P_{B_1}^{\gamma_1/\nu_1} P_{B_2}^{\gamma_2/\nu_2} \dots}{(f_1 - f'_1) \sin \alpha_1 \pi \cdot (a'_1)_0^{\beta_1} (p'_1)^{\beta_1}}, \quad (V.134)$$

где

$$\left. \begin{aligned} \alpha_1 &= \frac{\alpha f_1 - f'_1}{f_1 - f'_1} \\ \beta_1 &= \frac{\beta f_1}{f_1 - f'_1} \end{aligned} \right\} \quad (V.135)$$

и

Так как в данном случае скорость установления адсорбционного равновесия велика, $p_1 = P_{A_1}$, $p'_1 = P_{A'_1}$, откуда:

$$v = k \frac{P_{A_1}^{\beta_1} P_{B_1}^{\gamma_1/\nu_1} P_{B_2}^{\gamma_2/\nu_2} \dots}{P_{A'_1}^{\nu'_1 \beta_1 / \nu_1}}. \quad (V.136)$$

Величина k в уравнении (V.136) определяется значением постоянных в уравнении (V.134).

Уравнению (V.136) отвечает суммарное кинетическое уравнение с учетом обратной реакции:

$$\omega = \overrightarrow{k} \frac{P_{A_1}^{\beta_1} P_{B_1}^{\gamma_1/\nu_1} P_{B_2}^{\gamma_2/\nu_2} \dots}{P_{A'_1}^{\nu'_1 \beta_1 / \nu_1}} - \overleftarrow{k} \frac{P_{A'}^{(\nu'_1/\nu_1)\alpha_1} P_{B'_1}^{\nu'_1/\nu_1} P_{B'_2}^{\nu'_2/\nu_2} \dots}{P_{A_1}^{\alpha_1}}. \quad (V.137)$$

Уравнение кинетики реакции $A = B$ в этом случае выразится следующим образом:

$$\omega = \overrightarrow{k} \frac{P_A^{\beta_1}}{P_B^{\beta_1}} - \overleftarrow{k} \frac{P_B^{\alpha_1}}{P_A^{\alpha_1}}. \quad (V.138)$$

Если реакция (V.130) протекает так, что при адсорбции компонентов A_1 и A'_1 происходит их диссоциация, соответственно на r_1 и r'_1 частиц, то тогда будет справедливо уравнение

$$v = (k_r)_0 (a_1)_0 p_1 P_{B_1}^{\gamma_1/\nu_1} P_{B_2}^{\gamma_2/\nu_2} \dots \int_0^1 \dots \int_0^1 \frac{e^{-\frac{\alpha \psi_1(s)}{RT}} ds \dots ds^{(r)}}{[(a_1 p_1)^{1/r_1} + (a'_1 p'_1)^{1/r'_1}]^{r_1}}. \quad (V.139)$$

Уравнение (V.139) тем же путем, что и выше, преобразуется в уравнение:

$$v = (k_r)_0 \frac{(a_1)_0}{(a'_1)_0^{r_1/r'_1}} \frac{p_1}{(p'_1)^{r_1/r'_1}} P_{B_1}^{\gamma_1/\nu_1} P_{B_2}^{\gamma_2/\nu_2} \dots \times$$

$$\times \dots \left[\int_0^1 \frac{e^{\left(\frac{\alpha f_1}{r_1} - \frac{f'_1}{r'_1}\right)s} ds}{1 + \frac{(a_1)_0}{(a'_1)_0^{1/r'_1}} \frac{p_1}{(p'_1)^{1/r'_1}} e^{-\left(\frac{f_1}{r_1} - \frac{f'_1}{r'_1}\right)s}} \right]^{r_1}, \quad (V.140)$$

от которого можно перейти к уравнению:

$$v = \frac{r_1^2 \pi^{r_1} (k_r)_0 (a_1)_0^{\beta^*} \rho_1^{\beta^*} P_{B_1}^{\gamma_1/\nu_1} P_{B_2}^{\gamma_2/\nu_2} \dots}{(f_1 - f_1')^{r_1} \sin^{r_1} \alpha^* \pi (a_1')_0^{\beta^* r_1/r_1'} (\rho_1')^{\beta^* r_1/r_1'}} \quad (V.141)$$

где

$$\left. \begin{aligned} \alpha^* &= -\frac{\alpha f_1 - f_1'/r_1'}{f_1 - f_1'/r_1'} \\ \beta^* &= \frac{\beta f_1}{f_1 - f_1'/r_1'} \end{aligned} \right\} \quad (V.142)$$

Учитывая, что $\rho_1 = P_{A_1}$, $\rho_1' = P_{A_1}^{\nu_1'/\nu_1}$, окончательно получаем:

$$v = k \frac{P_{A_1}^{\beta^*} P_{B_1}^{\gamma_1/\nu_1} P_{B_2}^{\gamma_2/\nu_2} \dots}{P_{A_1}^{\beta^* (\nu_1'/\nu_1) (r_1/r_1')}} \quad (V.143)$$

где

$$k = \frac{r_1^2 \pi^{r_1} (k_r)_0 (a_1)_0^{\beta^*} \dots}{(f_1 - f_1')^{r_1} \sin^{r_1} \alpha^* \pi (a_1')_0^{\beta^* r_1/r_1'}} \quad (V.144)$$

Как видно, уравнение (V.143) отличается от соответствующего ему уравнения (V.136) тем, что второй адсорбирующийся компонент входит в степени, содержащей дополнительно множитель r_1/r_1' . Такое же различие может быть и в других случаях.

Суммарное уравнение с учетом обратной реакции, эквивалентное уравнению (V.137), будет иметь вид:

$$v = \bar{k} \frac{P_{A_1}^{\beta^*} P_{B_1}^{\gamma_1/\nu_1} P_{B_2}^{\gamma_2/\nu_2} \dots}{P_{A_1}^{\beta^* (\nu_1'/\nu_1) (r_1/r_1'}} - \bar{k} \frac{P_{A_1}^{\nu_1'/\nu_1} P_{B_1}^{\gamma_1'/\nu_1} P_{B_2}^{\gamma_2'/\nu_2}}{P_{A_1}^{\alpha^*}} \quad (V.145)$$

б) Если скорость процесса определяется скоростью адсорбции исходного вещества A_1 , общее уравнение кинетики реакции запишется с помощью соотношения (V.41) следующим образом:

$$v = k_0 e^{-\frac{(E)_0}{RT}} P_{A_1} \int_0^1 \frac{e^{\frac{\alpha \psi_1(s)}{RT}} ds}{(a_1)_0 e^{\frac{\psi_1(s)}{RT}} \rho_1 + (a_1')_0 e^{\frac{\psi_1'(s)}{RT}} \rho_1'} \quad (V.146)$$

или

$$v = \frac{(k_a)_0}{(a_1')_0} \frac{P_{A_1}}{P_1} \int_0^1 \frac{e^{\frac{\psi_1(s) - \psi_1'(s)}{RT}}}{1 + \frac{(a_1)_0}{(a_1')_0} \frac{P_1}{P_1'} e^{\frac{\psi_1(s) - \psi_1'(s)}{RT}}} ds \quad (V.147)$$

Отсюда, для равномерного распределения, таким же путем получается уравнение, аналогичное уравнению (III.210):

$$v = \frac{\pi}{\sin \alpha_1 \pi} \frac{(k_d)_0 (a_1)_0^{-\alpha_1} P_{A_1}}{(f_1 - f'_1) (a'_1)_0^{\beta_1} p_1^{\alpha_1} (p'_1)^{\beta_1}}, \quad (\text{V.148})$$

где

$$\alpha_1 = \frac{\alpha f_1 - f'_1}{f_1 - f'_1} \quad (\text{V.148a})$$

и

$$\beta_1 = \frac{\beta f_1}{f_1 - f'_1}. \quad (\text{V.148б})$$

Остальные стадии, кроме адсорбции, идут быстро, поэтому $p_1 = P_{A_1}^{v_1'/v_1}$, а величина p_1 определяется условием адсорбционно-химического равновесия (V.70). Подставляя их значения в уравнение (V.148), получаем:

$$v = k \frac{P_{A_1} P_{B_1}^{\alpha_1 v_1'/v_1} P_{B_2}^{\alpha_1 v_2'/v_1} \dots}{P_{A_1}^{(v_1'/v_1)(\alpha_1 + \beta_1)} P_{B_1}^{\alpha_1 v_1'/v_1} P_{B_2}^{\alpha_1 v_2'/v_1} \dots}, \quad (\text{V.149})$$

где

$$k = \frac{\pi}{\sin \alpha_1 \pi} \frac{(k_d)_0 (a_1)_0^{-\alpha_1} K^{\alpha_1/v_1}}{(f_1 - f'_1) (a'_1)_0^{\beta_1}}.$$

При экспоненциальном распределении здесь, как и далее, α_1 заменяется на $\alpha - 1/n$ и β_1 на $\beta + 1/n$, постоянные f и f' на m и $m'n'$.

В уравнении (V.149) $P_{A_1}^{(v_1'/v_1)(\alpha_1 + \beta_1)} = P_{A_1}^{v_1'/v_1}$, так как $\alpha_1 + \beta_1 = 1$.

Если при адсорбции оба компонента диссоциируют на r_1 и r'_1 частиц, то в данном случае получаем уравнение:

$$v = k \frac{P_{A_1} P_{B_1}^{\alpha^* r_1/v_1} P_{B_2}^{\alpha^* r_2/v_1} \dots}{P_{A_1}^{(v_1'/v_1)(\alpha^* + \beta^* r_1/r'_1)} P_{B_1}^{\alpha^* r_1'/v_1} P_{B_2}^{\alpha^* r_2'/v_1} \dots}, \quad (\text{V.150})$$

которое эквивалентно уравнению (V.149).

в) Если лимитирующей стадией является десорбция продукта A_1 , тогда справедливо уравнение, вытекающее из уравнения (V.44):

$$v = (k_d)_0 (a'_1)_0 p'_1 \int_0^1 \frac{e^{\frac{\alpha \psi_1'(s)}{RT}} ds}{(a_1)_0 e^{\frac{\psi_1(s)}{RT}} p_1 + (a'_1)_0 e^{\frac{\psi_1'(s)}{RT}} p'_1}. \quad (\text{V.151})$$

Оно преобразуется в уравнение

$$v = (k_d)_0 \frac{(a'_1)_0 p'_1}{(a_1)_0 p_1} \int_0^1 \frac{e^{\frac{\alpha \psi_1'(s) - \psi_1(s)}{RT}} ds}{1 + \frac{(a'_1)_0 p'_1}{(a_1)_0 p_1} e^{\frac{\psi_1'(s) - \psi_1(s)}{RT}}}, \quad (\text{V.152})$$

из которого, в соответствии с уравнением (III.211) для равномерно-неоднородной поверхности, получается:

$$v = \frac{(k_d)_0 \pi (a'_1)_0^{\beta_1} p_1^{\beta_1}}{(f'_1 - f_1) \sin \beta_1 \pi \cdot (a_1)_0^{\beta_1} p_1^{\beta_1}}. \quad (\text{V.153})$$

Подстановка в него $p_1 = P_{A_1}^{v_1/v'_1}$ и p'_1 из условия адсорбционно-химического равновесия (V.79) приводит к следующему:

$$v = k' \frac{P_{B_1}^{\beta_1 \gamma_1 / v'_1} P_{B_2}^{\beta_1 \gamma_2 / v'_1} \dots}{P_{B'_1}^{\beta_1 \gamma'_1 / v'_1} P_{B'_2}^{\beta_1 \gamma'_2 / v'_1} \dots}, \quad (\text{V.154})$$

где

$$k' = \frac{\pi}{\sin \beta_1 \pi} \frac{(k_d)_0 (a'_1)^{\beta_1}}{(f - f'_1) (a_1)^{\beta_1}} K^{\beta_1 / v'_1}$$

(в уравнении (V.154) множитель $P_{A_1}^{v_1/v'_1}$ сокращается в числителе и в знаменателе).

Для экспоненциального распределения неоднородной поверхности справедливы те же уравнения с указанной выше заменой множителей в постоянных.

В уравнение (V.154) не входит P_{A_1} вследствие того, что оно сокращается при замене p'_1 и p_1 на соответствующие им выражения. Это означает, что в данном частном случае скорость десорбции при больших заполнениях постоянна и скорость реакции зависит от соотношений парциальных давлений неадсорбирующихся или слабо адсорбирующихся веществ.

Уравнениям (V.149) и (V.154) отвечает суммарное уравнение скорости реакции, лимитируемой в прямом направлении адсорбцией, и в обратном — десорбцией:

$$\omega = \vec{k} \frac{P_{A_1} P_{B_1}^{\alpha_1 \gamma_1 / v_1} P_{B_2}^{\alpha_1 \gamma_2 / v_1} \dots}{P_{A'_1}^{v'_1 / v_1} P_{B'_1}^{\alpha_1 \gamma'_1 / v_1} P_{B'_2}^{\alpha_1 \gamma'_2 / v_1} \dots} - \overset{\leftarrow}{k} \frac{P_{B_1}^{\beta_1 \gamma'_1 / v_1} P_{B_2}^{\beta_1 \gamma'_2 / v_1} \dots}{P_{B_1}^{\beta_1 \gamma_1 / v_1} P_{B_2}^{\beta_1 \gamma_2 / v_1} \dots}. \quad (\text{V.155})$$

Так, для реакции $A=B$ из уравнения (V.155) следует:

$$\omega = \vec{k} \frac{P_A}{P_B} - \overset{\leftarrow}{k}. \quad (\text{V.156})$$

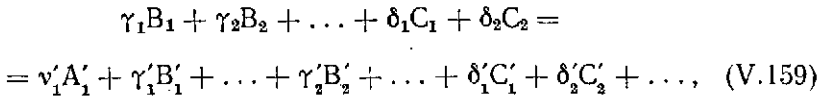
Для случая адсорбции обоих компонентов с диссоциацией на r_1 и r'_1 частиц уравнению (V.154) эквивалентно уравнение

$$v = k' \frac{P_{A_1}^{\beta^*(v_1/v'_1)} \left(1 - \frac{r'_1}{r_1}\right) P_{B_1}^{\beta^* \gamma_1 / v'_1} P_{B_2}^{\beta^* \gamma_2 / v'_1} \dots}{P_{B'_1}^{\beta^* \gamma'_1 / v'_1} P_{B'_2}^{\beta^* \gamma'_2 / v'_1} \dots}, \quad (\text{V.157})$$

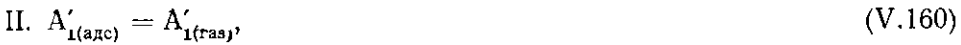
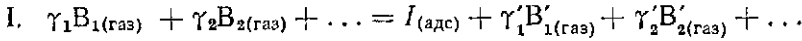
а уравнениям (V.150) и (V.157) отвечает суммарное кинетическое уравнение:

$$\omega = \vec{k} \frac{P_{A_1} P_{B_1}^{\alpha^* \gamma_1 / v_1} P_{B_2}^{\alpha^* \gamma_2 / v_1} \dots}{P_{A'_1}^{(v'_1/v_1) (\alpha^* + \beta^* r_2 / r'_1)} P_{B'_1}^{\alpha^* \gamma'_1 / v_1} P_{B'_2}^{\alpha^* \gamma'_2 / v_1} \dots} - \overset{\leftarrow}{k} \frac{P_{A_1}^{\beta^*(v'_1/v_1) (1-r_1/r'_1)} P_{B_1}^{\beta^* \gamma'_1 / v_1} P_{B_2}^{\beta^* \gamma'_2 / v_1} \dots}{P_{B_1}^{\beta^* \gamma_1 / v_1} P_{B_2}^{\beta^* \gamma_2 / v_1} \dots}. \quad (\text{V.158})$$

2. Образуется адсорбирующееся со средней силой промежуточное вещество I (в области средних заполнений поверхности), а также продукт A' в реакции:



которая может протекать по схеме:



а) Лимитирующей является I стадия, тогда скорость реакции выразится уравнением, аналогичным уравнению (V.146):

$$v = k_0 e^{-\frac{(E)_0}{RT}} P_{B_1}^{\gamma_1} P_{B_2}^{\gamma_2} \dots \int_0^1 \frac{e^{-\frac{\alpha \psi_1(s)}{RT}} ds}{(a_1)_0 \rho_1 e^{-\frac{\psi_1(s)}{RT}} + (a'_1)_0 \rho'_1 e^{-\frac{\psi'_1(s)}{RT}}}, \quad (V.161)$$

откуда

$$v = \frac{\pi}{\sin \alpha_1 \pi} \frac{(k_0)_0 (a_1)_0^{\alpha - \alpha_1} P_{B_1}^{\gamma_1} P_{B_2}^{\gamma_2} \dots}{(f_1 - f'_1) (a'_1)_0^{\beta_1} \rho_1^{\alpha_1} (\rho'_1)^{\beta_1}}. \quad (V.162)$$

Подставляя $\rho'_1 = P_{A'_1}^{v'_1}$ и ρ_1 из условия адсорбционно-химического равновесия II и III стадий

$$\frac{P_{A'_1}^{v'_1} P_{C'_1}^{\delta'_1} P_{C'_2}^{\delta'_2} \dots}{\rho_1 P_{C_1}^{\delta_1} P_{C_2}^{\delta_2} \dots} = K, \quad (V.163)$$

получаем уравнение

$$v = k \frac{P_{B_1}^{\gamma_1} P_{B_2}^{\gamma_2} \dots P_{C_1}^{\alpha_1 \delta_1} P_{C_2}^{\alpha_2 \delta_2} \dots}{P_{A'_1}^{v'_1 (\alpha_1 + \beta_1)} P_{C'_1}^{\alpha_1 \delta'_1} P_{C'_2}^{\alpha_2 \delta'_2} \dots}. \quad (V.164)$$

Как видно, это уравнение отличается от уравнения (V.91), соответствующего аналогичному случаю (отличающегося слабой адсорбцией A'_1).

Скорость реакции в обратном направлении должна определяться скоростью обращенной стадии I, т. е. десорбцией промежуточного вещества I при взаимодействии с $B'_1, B'_2 \dots$ и образованием $B_1, B_2 \dots$ Этому случаю отвечает уравнение, аналогичное уравнению (V.94), так как III стадия схемы (V.160) является быстрой. Поэтому суммарное кинетическое уравнение выразится следующим образом:

$$\omega = \bar{k} \frac{P_{B_1}^{\gamma_1} P_{B_2}^{\gamma_2} \dots P_{C_1}^{\alpha_1 \delta_1} P_{C_2}^{\alpha_2 \delta_2} \dots}{P_{A'_1}^{v'_1} P_{C'_1}^{\alpha_1 \delta'_1} P_{C'_2}^{\alpha_2 \delta'_2} \dots} - \bar{k} \frac{P_{B'_1}^{\gamma'_1} P_{B'_2}^{\gamma'_2} \dots P_{C'_1}^{\beta_1 \delta'_1} P_{C'_2}^{\beta_2 \delta'_2} \dots}{P_{C_1}^{\beta_1 \delta_1} P_{C_2}^{\beta_2 \delta_2} \dots} \quad (V.165)$$

При диссоциации адсорбированных молекул A_1' на r_1' частиц, вместо уравнений (V.164) и (V.165) будут справедливы уравнения:

$$v = k \frac{P_{B_1}^{\gamma_1} P_{B_2}^{\gamma_2} \dots P_{C_1}^{\alpha^* \delta_1} P_{C_2}^{\alpha^* \delta_2} \dots}{P_{A_1}^{\nu_1'(\alpha^* + \beta^*/r_1')} P_{C_1}^{\alpha^* \delta_1'} P_{C_2}^{\alpha^* \delta_2'} \dots} \quad (V.166)$$

и

$$\omega = \vec{v} - \vec{v} = \vec{k} \frac{P_{B_1}^{\gamma_1} P_{B_2}^{\gamma_2} \dots P_{C_1}^{\alpha^* \delta_1} P_{C_2}^{\alpha^* \delta_2} \dots}{P_{A_1}^{\nu_1'(\alpha^* + \beta^*/r_1')} P_{C_1}^{\alpha^* \delta_1'} P_{C_2}^{\alpha^* \delta_2'} \dots} - \vec{k} \frac{P_{A_1}^{\nu_1' \beta^* (1-1/r_1')} P_{B_1}^{\gamma_1'} P_{B_2}^{\gamma_2'} \dots P_{C_1}^{\beta^* \delta_1} P_{C_2}^{\beta^* \delta_2} \dots}{P_{C_1}^{\beta^* \delta_1} P_{C_2}^{\beta^* \delta_2} \dots} \quad (V.167)$$

б) Скорость процесса определяется скоростью II стадии схемы (V.160). Здесь должно быть справедливо уравнение, аналогичное уравнению (V.134):

$$v = \frac{(k_r)_0 \pi (a_I)_0^{\beta_1} p_{I_1}^{\beta_1} p_{C_1}^{\delta_1} p_{C_2}^{\delta_2} \dots}{(f_I - f_I') \sin \alpha_1 \pi (a_1)_0^{\beta_1} p_1^{\beta_1}} \quad (V.168)$$

В данном случае $p_1' = P_{A_1}^{\nu_1'}$, а p_I определяется условием адсорбционно-химического равновесия (V.93), откуда:

$$v = k \frac{P_{B_1}^{\gamma_1 \beta_1} P_{B_2}^{\gamma_2 \beta_1} \dots P_{C_1}^{\delta_1} P_{C_2}^{\delta_2} \dots}{P_{A_2}^{\nu_2' \beta_1} P_{B_1}^{\gamma_1' \beta_1} P_{B_2}^{\gamma_2' \beta_1} \dots} \quad (V.169)$$

Обращение II стадии схемы (V.160) приводит к уравнению обратной реакции. Суммарное уравнение напишется следующим образом:

$$\omega = \vec{k} \frac{P_{B_1}^{\gamma_1 \beta_1} P_{B_2}^{\gamma_2 \beta_1} \dots P_{C_1}^{\delta_1} P_{C_2}^{\delta_2} \dots}{P_{A_1}^{\nu_1' \beta_1} P_{B_1}^{\gamma_1' \beta_1} P_{B_2}^{\gamma_2' \beta_1} \dots} - \vec{k} \frac{P_{A_1}^{\nu_1' \alpha_1} P_{B_1}^{\gamma_1' \alpha_1} P_{B_2}^{\gamma_2' \alpha_1} \dots P_{C_1}^{\delta_1} P_{C_2}^{\delta_2} \dots}{P_{B_1}^{\gamma_1 \alpha_1} P_{B_2}^{\gamma_2 \alpha_1} \dots} \quad (V.170)$$

Если продукт A_1' диссоциирует в адсорбированном состоянии на r_1' частиц, то вместо уравнений (V.169) и (V.170) получатся уравнения

$$v = k \frac{P_{B_1}^{\gamma_1 \beta^*} P_{B_2}^{\gamma_2 \beta^*} \dots P_{C_1}^{\delta_1} P_{C_2}^{\delta_2} \dots}{P_{A_1}^{\nu_1' \beta^* / r_1'} P_{B_1}^{\gamma_1' \beta^*} P_{B_2}^{\gamma_2' \beta^*} \dots} \quad (V.171)$$

и

$$\omega = \vec{v} - \vec{v} = \vec{k} \frac{P_{B_1}^{\gamma_1 \beta^*} P_{B_2}^{\gamma_2 \beta^*} \dots P_{C_1}^{\delta_1} P_{C_2}^{\delta_2} \dots}{P_{A_1}^{\nu_1' \beta^* / r_1'} P_{B_1}^{\gamma_1' \beta^*} P_{B_2}^{\gamma_2' \beta^*} \dots} - \vec{k} \frac{P_{A_1}^{\nu_1' \alpha^* / r_1'} P_{C_1}^{\delta_1'} P_{C_2}^{\delta_2'} \dots P_{B_1}^{\gamma_1' \alpha^*} P_{B_2}^{\gamma_2' \alpha^*} \dots}{P_{B_1}^{\gamma_1 \alpha^*} P_{B_2}^{\gamma_2 \alpha^*} \dots} \quad (V.172)$$

в) Скорость процесса определяется скоростью III стадии схемы (V.160).
 В этом случае скорость процесса выразится уравнением, аналогичным уравнению (V.153):

$$v = \frac{(k_d)_0 \pi (a'_1)^{\beta_1} p_1^{\delta_1}}{(f_l - f'_l) \sin \beta_1 \pi (a_l)^{\beta_1} p_l^{\delta_1}} \quad (\text{V.173})$$

Подставляя в него значения p'_1 и p_l из условий адсорбционно-химических равновесий (V.93) и

$$\frac{p'_1 P_{C_1}^{\delta'_1} P_{C_2}^{\delta'_2} \dots}{p_l P_{C_1}^{\delta_1} P_{C_2}^{\delta_2} \dots} = K_{II}, \quad (\text{V.174})$$

получаем уравнение:

$$v = k \frac{P_{C_1}^{\delta_1 \beta_1} P_{C_2}^{\delta_2 \beta_1} \dots}{P_{C_1}^{\delta'_1 \beta_1} P_{C_2}^{\delta'_2 \beta_1} \dots}, \quad (\text{V.175})$$

где

$$k = \frac{(k_d)_0 \pi (a_1)^{\beta_1} K_{II}^{\beta_1}}{(f_l - f'_l) \sin \beta_1 \pi (a_l)^{\beta_1}}.$$

Уравнение обратной реакции отвечает случаю, когда лимитирующей стадией является обращенная стадия III (т. е. адсорбция вещества A_1'). Из уравнения (V.148) и условий (V.163) и (V.93) вытекают уравнения:

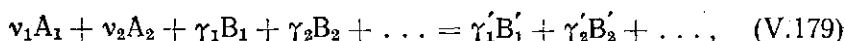
$$\bar{v} = \bar{k} \frac{P_{A_1'}^{\nu_1'} P_{B_1'}^{\gamma_1'} P_{B_2'}^{\gamma_2'} \dots P_{C_1'}^{\delta_1' \alpha_1} P_{C_2'}^{\delta_2' \alpha_1} \dots}{P_{B_1}^{\gamma_1} P_{B_2}^{\gamma_2} \dots P_{C_1}^{\delta_1 \alpha_1} P_{C_2}^{\delta_2 \alpha_1} \dots}, \quad (\text{V.176})$$

$$\omega = \bar{v} - \bar{v} = \bar{k} \frac{P_{C_1}^{\delta_1 \beta_1} P_{C_2}^{\delta_2 \beta_1} \dots}{P_{C_1}^{\delta'_1 \beta_1} P_{C_2}^{\delta'_2 \beta_1} \dots} - \bar{k} \frac{P_{A_1'}^{\nu_1'} P_{B_1'}^{\gamma_1'} P_{B_2'}^{\gamma_2'} \dots P_{C_1'}^{\delta_1' \alpha_1} P_{C_2'}^{\delta_2' \alpha_1} \dots}{P_{B_1}^{\gamma_1} P_{B_2}^{\gamma_2} \dots P_{C_1}^{\delta_1 \alpha_1} P_{C_2}^{\delta_2 \alpha_1} \dots}. \quad (\text{V.177})$$

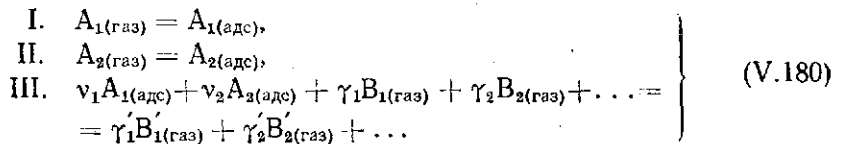
Адсорбции продукта A_1' с диссоциацией на r_1' частиц отвечает уравнение:

$$\omega = \bar{k} \frac{P_{C_1}^{\delta_1 \beta^*} P_{C_2}^{\delta_2 \beta^*} \dots}{P_{A_1'}^{\nu_1 \beta^*} \left(\frac{1 - x}{r_1'} \right) P_{C_1}^{\delta_1' \beta^*} P_{C_2}^{\delta_2' \beta^*} \dots} - \bar{k} \frac{P_{A_1'}^{\nu_1' (\alpha^* + \beta^* / r_1')} P_{B_1}^{\gamma_1'} P_{B_2}^{\gamma_2'} \dots P_{C_1}^{\delta_1 \alpha^*} P_{C_2}^{\delta_2 \alpha^*} \dots}{P_{B_1}^{\gamma_1} P_{B_2}^{\gamma_2} \dots P_{C_1}^{\delta_1 \alpha^*} P_{C_2}^{\delta_2 \alpha^*} \dots}. \quad (\text{V.178})$$

3. Адсорбируются два исходных вещества, A_1 и A_2 в реакции:



которая может протекать по схеме:



а) Скорость реакции определяется скоростью I стадии. Этому отвечает уравнение, аналогичное уравнению (V.148):

$$v = \frac{\pi}{\sin \alpha_1 \pi} \frac{(k_a)_0 (a_1)_0^{-\alpha_1} P_{A_1}}{(f_1 - f_2) (a_2)_0^{\beta_1} p_1^{\alpha_1} p_2^{\beta_1}}. \quad (\text{V.181})$$

Подставляя в него $p_2 = P_{A_2}^{v_2/v_1}$ и p_1 из условия адсорбционно-химического равновесия (V.70), получаем уравнение, аналогичное уравнению (V.149):

$$v = k \frac{P_{A_1} P_{A_2}^{(\alpha_1 - \beta_1)(v_2/v_1)} P_{B_1}^{\alpha_1 \gamma_1 / v_1} P_{B_2}^{\alpha_1 \gamma_2 / v_1} \dots}{P_{B_1}^{\alpha_1 \gamma_1' / v_1} P_{B_2}^{\alpha_1 \gamma_2' / v_1} \dots}. \quad (\text{V.182})$$

Если при адсорбции A_1 и A_2 они диссоциируют на r_1 и r_2 частиц, то вместо уравнения (V.182) справедливо эквивалентное ему уравнение:

$$v = k \frac{P_{A_1} P_{A_2}^{(v_2/v_1)(\alpha_1 - \beta_1^*(r_1/r_2))} P_{B_1}^{\alpha_1^* \gamma_1 / v_1} P_{B_2}^{\alpha_1^* \gamma_2 / v_1} \dots}{P_{B_1}^{\alpha_1^* \gamma_1' / v_1} P_{B_2}^{\alpha_1^* \gamma_2' / v_1} \dots}. \quad (\text{V.183})$$

б) Скорость реакции определяется скоростью III стадии схемы (V.180). При этом должно быть справедливо уравнение, вытекающее из уравнения (V.44):

$$v = (k_r)_0 (a_1)_0^{v_1} (a_2)_0^{v_2} p_1^{v_1} p_2^{v_2} P_{B_1}^{\gamma_1} P_{B_2}^{\gamma_2} \dots \int_0^1 \dots \int_0^1 \frac{e^{-\frac{\psi_1(s) + \psi_2(s) - \frac{\beta}{2} [\psi_1(s) + \psi_2(s)]}{RT}} ds \dots ds^{(v_1 + v_2)}}{(a_1)_0 e^{\psi_1(s)} p_1 + (a_2)_0 e^{\psi_2(s)} p_2}. \quad (\text{V.184})$$

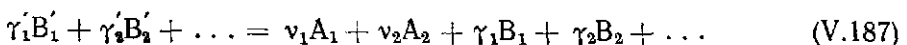
Отсюда, делая те же предположения, что и выше, приходим к уравнению:

$$v = k P_{A_1}^{v_1(\beta_1^* - \alpha_1^*)} P_{A_2}^{(v_2(\beta_1^* - \alpha_1^*)/v_1)} P_{B_1}^{\gamma_1} P_{B_2}^{\gamma_2} \dots, \quad (\text{V.185})$$

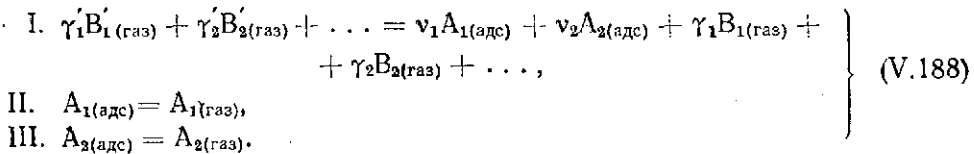
где

$$\left. \begin{array}{l} \alpha_1^* = \frac{f_2 - f_1 - \frac{\alpha}{2} (f_2 + f_1)}{(f_2 - f_1)}, \\ \beta_1^* = \frac{\alpha}{2} \frac{(f_2 + f_1)}{(f_2 - f_1)}. \end{array} \right\} \quad (\text{V.186})$$

Реакцию (V.179) в обратном направлении:



можно представить идущей по схеме:



Эта схема является обращением схемы (V.180). Тогда, если скорость процесса определяется скоростью I стадии схемы (V.188), должно быть справедливо уравнение:

$$\overleftarrow{v} = \overleftarrow{k} \frac{P_{B_1}^{\gamma_1'} P_{B_2}^{\gamma_2'} \dots}{P_{A_1}^{2v_1 \alpha_1^*} P_{A_2}^{2v_2 \beta_1^*} \dots} \quad (\text{V.189})$$

Суммарная скорость процесса, на основании уравнений (V.185) и (V.189) для прямой и обратной реакции, выразится уравнением:

$$\omega = \overrightarrow{v} - \overleftarrow{v} = \overrightarrow{k} P_{A_1}^{v_1(\beta_1^* - \alpha_1^*)} P_{A_2}^{v_2(\alpha_1^* - \beta_1^*)} P_{B_1}^{\gamma_1} P_{B_2}^{\gamma_2} \dots - \overleftarrow{k} \frac{P_{B_1}^{\gamma_1'} P_{B_2}^{\gamma_2'} \dots}{P_{A_1}^{2v_1 \alpha_1^*} P_{A_2}^{2v_2 \beta_1^*}} \quad (\text{V.190})$$

а при диссоциации адсорбированных молекул A_1 и A_2 на r_1 и r_2 частиц — уравнением:

$$\omega = \overrightarrow{k} P_{A_1}^{v_1(\beta_1^* - \alpha_1^*)} P_{A_2}^{v_2(\alpha_1^* - \beta_1^* r_1/r_2)} P_{B_1}^{\gamma_1} P_{B_2}^{\gamma_2} \dots - \overleftarrow{k} \frac{P_{B_1}^{\gamma_1'} P_{B_2}^{\gamma_2'} \dots}{P_{A_1}^{2v_1 \alpha_1^*} P_{A_2}^{2v_2 \beta_1^* (r_1/r_2)}} \quad (\text{V.191})$$

Если же скорость процесса (V.187) определяется скоростью II стадии [схема (V.188)], то этому отвечает уравнение, аналогичное уравнению (V.153):

$$v = \frac{(k_d)_0 \pi (a_1)^{\beta_1} p_1^{\beta_1}}{(f_1 - f_2) \sin \beta_1 \pi (a_2)^{\beta_1} p_2^{\beta_1}} \quad (\text{V.192})$$

откуда, так как $p_2 = P_{A_2}^{v_1/v_2}$ и p_1 определяется условием адсорбционно-химического равновесия (V.70), получаем:

$$v = k \frac{P_{B_1}^{\beta_1 \gamma_1' / v_1} P_{B_2}^{\beta_1 \gamma_2' / v_1} \dots}{P_{A_2}^{2\beta_1 v_2 / v_1} P_{B_1}^{\beta_1 \gamma_1 / v_1} P_{B_2}^{\beta_1 \gamma_2 / v_1} \dots} \quad (\text{V.193})$$

Из уравнений (V.182) и (V.193) получается суммарное кинетическое уравнение, учитывающее скорости реакции в прямом и обратном направлениях:

$$\omega = \overrightarrow{v} - \overleftarrow{v} = \overrightarrow{k} \frac{P_{A_1} P_{A_2}^{(v_1/v_2)(\alpha_1 - \beta_1)} P_{B_1}^{\alpha_1 \gamma_1 / v_1} P_{B_2}^{\alpha_1 \gamma_2 / v_1} \dots}{P_{B_1}^{\alpha_1 \gamma_1' / v_1} P_{B_2}^{\alpha_1 \gamma_2' / v_1} \dots} - \overleftarrow{k} \frac{P_{B_1}^{\beta_1 \gamma_1' / v_1} P_{B_2}^{\beta_1 \gamma_2' / v_1} \dots}{P_{A_2}^{2\beta_1 v_2 / v_1} P_{B_1}^{\beta_1 \gamma_1 / v_1} P_{B_2}^{\beta_1 \gamma_2 / v_1} \dots} \quad (\text{V.194})$$

Аналогичным образом при диссоциации A_1 и A_2 на r_1 и r_2 частиц имеем суммарное уравнение:

$$\omega = \frac{\vec{k} P_{A_1} P_{A_2}^{(\nu_2/\nu_1)(\alpha_1^* - \beta_1^* r_1/r_2)} P_{B_1}^{\alpha_1^* \nu_1/\nu_1} P_{B_2}^{\alpha_1^* \nu_2/\nu_1} \dots}{P_{B_1}^{\alpha_1^* \nu_1'/\nu_1} P_{B_2}^{\alpha_1^* \nu_2'/\nu_2} \dots} \cdot \frac{\overset{\leftarrow}{k}}{P_{A_2}^{\beta_1^* (\nu_2/\nu_1)(1+r_1/r_2)} P_{B_1}^{\beta_1^* \nu_1/\nu_1} P_{B_2}^{\beta_1^* \nu_2/\nu_1} \dots} \quad (V.195)$$

Как указывалось, все приведенные выражения справедливы для равномерного и экспоненциального распределений неоднородной поверхности, в последнем случае — с заменой величин α на $\alpha - 1/n$, β на $\beta + 1/n$ и f на fn .

3. Особенности кинетики реакций на неоднородных поверхностях

В предыдущем параграфе получен ряд уравнений для разных случаев кинетики реакций, различающихся механизмом, адсорбционной способностью компонентов, областью протекания и характером промежуточных поверхностных соединений.

Существенным отличием этих уравнений от соответствующих уравнений кинетики реакций в идеальных адсорбированных слоях является наличие выражений с дробными показателями степени, обусловленных спецификой протекания реакций на неоднородных поверхностях.

Теория процессов на неоднородных поверхностях [331, 422] впервые вскрыла смысл этих дробных показателей. Как видно из приведенных уравнений, в показатели степеней кинетических уравнений входят константы из соотношения линейности α и β , являющиеся, как правило, дробными величинами ($0 < \alpha < 1$ и $0 < \beta < 1$; $\alpha + \beta = 1$). В общем случае в показатель степеней входят более сложные выражения, содержащие и величину $1/n$ — показатель степени изотермы Фрейндлиха, а именно $\alpha' = \alpha - 1/n$ и $\beta' = \beta + 1/n$ [422]. Если распределение неоднородной поверхности равномерно, то $1/n = 0$ и $\alpha' = \alpha$, $\beta' = \beta$. Поэтому в дальнейшем можно рассматривать величины показателей степеней содержащими в общем случае множители α' и β' .

Предполагается [422], что изменение величин показателей степеней в зависимости от генезиса катализатора, промотирования, спекания может быть обусловлено влиянием этих факторов на величины $1/n$, при сохранении неизменными коэффициентов α и β .

На последнее указывает то, что в самых разных реакциях коэффициенты α' и β' очень часто оказываются близкими к 0,5, а для одной и той же реакции происходят изменения общего показателя степени в кинетическом уравнении, в зависимости от генезиса и природы катализатора.

Не исключена возможность и того, что в некоторых случаях в показателе степени α' величина α равна нулю, т. е. $\alpha' = 1/n$. Как указывалось в главе III, это означает независимость величины энергии активации от места поверхности катализатора. Изменение энергии активации обратного процесса (например, десорбции) тогда должно быть таково же, как и изменение теплового эффекта (так как $\beta = 1$).

Таким образом, дробные показатели степеней кинетических уравнений, с точки зрения теории процессов на неоднородных поверхностях,

возникают при протекании реакций в области средних заполнений поверхности катализатора, в первую очередь вследствие того, что изменение энергии активации при переходе от одного места поверхности к другому составляет некоторую долю α или β от изменения теплового эффекта лимитирующей стадии.

Итак, кинетические зависимости реакций на неоднородных поверхностях отвечают определенному характеру адсорбционного равновесия, что вытекает из соответствующих выражений изотерм адсорбции и соотношения линейности.

Следовательно, кинетические закономерности каталитических реакций на неоднородных поверхностях определяются не только механизмом процесса, относительной адсорбируемостью компонентов и степенью покрытия поверхности, но и характером распределения неоднородной поверхности по теплотам адсорбции и энергиям активации.

В зависимости от характера распределения неоднородной поверхности могут быть и разные кинетические закономерности. Поэтому возникает вопрос: какие законы распределения неоднородной поверхности могут вести к кинетическим уравнениям, содержащим выражения с дробными показателями степеней [422].

В работе [422] было показано, что при наличии соотношений линейности дробные показатели отвечают только случаям равномерного и экспоненциального распределений (III.71), (III.93) и (III.107). Таким распределениям соответствуют логарифмическая, степенная и отрицательно-степенная изотермы адсорбции. Никакие другие распределения при наличии соотношения линейности не могут приводить к выражениям, содержащим дробные показатели степени. Поэтому факт выполнения кинетических уравнений с дробными показателями степеней, с точки зрения теории процессов на неоднородных поверхностях, может сам по себе указывать на возможный характер распределения. Кроме того, существенно, что наличие кинетических уравнений с дробными степенями может также указывать на протекание реакции в области средних заполнений поверхности (по каждому компоненту). Однако отсутствие дробных показателей степени еще не означает протекание реакции в других областях заполнений поверхности и не указывает на выполнение условий идеального адсорбированного слоя.

Еще одно существенное различие кинетики реакции в идеальном адсорбированном слое и на неоднородной поверхности относится к форме зависимостей для процессов, в которых происходит диссоциация адсорбированных молекул. Такая диссоциация изменяет форму кинетических уравнений реакций в идеальном адсорбированном слое, но не изменяет их в случае реакций, идущих в области средних заполнений неоднородной поверхности, если все адсорбированные молекулы диссоциированы аналогичным образом или если происходит преимущественная адсорбция одного компонента (с диссоциацией).

Кинетические уравнения реакций на неоднородных поверхностях по характеру зависимости (наличие или отсутствие торможения продуктами реакции, несколько слагаемых в знаменателе и т. д.) в некоторых случаях близки к уравнениям для идеального адсорбированного слоя при том же механизме процесса. Такое сходство, например, наблюдается для кинетических уравнений процесса, скорость которого определяется скоростью поверхностного акта реакции. Существенным отличием при этом является появление показателя степени α' и β' в уравнении реакции на неоднородной поверхности (в области средних заполнений поверхности катализатора).

Для реакций на неоднородной поверхности катализатора, при адсорбции одного, а в ряде случаев двух компонентов, при наличии опре-

деленной лимитирующей стадии, знаменатель кинетического уравнения может представлять собой произведение нескольких сомножителей, а не многочлен, как в случае реакции в идеальных адсорбированных слоях.

Рассмотрим в связи с этим, в каких случаях, при каком механизме процесса в кинетические уравнения реакций на неоднородных поверхностях должны входить в качестве постоянных величины адсорбционных коэффициентов.

Выясним, прежде всего, когда величины адсорбционных коэффициентов входят в уравнение таким образом, что могут быть отдельно вычислены. Так же, как и для реакций в идеальных адсорбированных слоях, величины адсорбционных коэффициентов могут входить в знаменатель кинетического уравнения в виде суммы $\sum (a_j)_0 P_j$ или $(1 + \sum (a_j)_0 P_j)$ (случай, когда величины адсорбционных коэффициентов входят в уравнение в виде сомножителей с другими постоянными, мы специально не рассматриваем).

Сумма $\sum (a_j)_0 P_j$ может появиться в знаменателе уравнений кинетики реакций в области насыщений, когда адсорбируется несколько веществ и характер распределения неоднородной поверхности одинаков для всех компонентов (случай квазиоднородности поверхности) [398].

Как видно из уравнения (V.35), этому случаю отвечает форма уравнений, аналогичных уравнениям для идеальных адсорбированных слоев. Однако константы скорости здесь могут включать в себя множители, зависящие от функции распределения неоднородности поверхности:

$$\int_0^1 e^{-\frac{E(s)+\Delta v\varphi(s)}{RT}} ds.$$

Как уже отмечалось, в области насыщений, как и в области Генри, формально различие между кинетикой реакции в идеальных и реальных адсорбированных слоях становится неощутимым.

При выполнении условия квазиоднородности, когда скорость процесса лимитируется скоростью поверхностного акта реакции в области средних заполнений, в знаменателе уравнения появляется выражение $[\sum (a_j)_0 P_j]^{\alpha'}$. Таким образом, в отличие от кинетических уравнений для идеального адсорбированного слоя здесь уже в области средних заполнений поверхности (а не в области насыщений) появляется сумма $[\sum (a_j)_0 P_j]^{\alpha'}$ (в области насыщений можно условно считать $\alpha' = 1$). В уравнение для идеально адсорбированного слоя при тех же условиях в знаменатель войдет сумма $(1 + \sum a_j p_j)$.

Если скорость процесса определяется скоростью адсорбции или десорбции одного из компонентов реакции при таком же условии квазиоднородности, сумма $[\sum (a_j)_0 P_j]^{\alpha'}$ или $[\sum (a_j)_0 P_j]^{\beta'}$ появляется в знаменателе уравнения, когда данный компонент, участвующий в лимитирующей стадии, адсорбируется слабо, а остальные — со средней силой. Однако во всех этих случаях существенно, что величины a_j здесь относятся к местам поверхности с наибольшей адсорбционной способностью.

В других случаях уравнения содержат в знаменателе только один член или, при наличии нескольких слагаемых, постоянные в знаменателе могут оказаться более сложными выражениями, содержащими также величины констант скоростей стадий и их отношения. Так, например, в работе А. А. Балавдина и автора [488] были рассмотрены постоянные в кинетическом уравнении дегидрирования спиртов на квазиоднородной поверхности катализатора. В области больших заполнений кинетическое уравнение выражается следующим

образом:

$$\omega = \frac{G_{II} (a_2)_0^{-\beta} \left(P_1 - \frac{P_2 P_3}{K} \right) \int_0^1 \psi(s) ds}{P_1 + \frac{G_{II}}{G_I} K^{-\alpha} P_2}, \quad (\text{V.195a})$$

где P_1 и P_2 — парциальные давления соответственно спирта и альдегида или кетона, адсорбционный коэффициент которого на участках с наибольшей адсорбционной способностью равен $(a_2)_0$, подынтегральное выражение зависит от характера неоднородности поверхности катализатора, G_I и G_{II} — постоянные из соотношения линейности для I и II стадий.

Таким образом, из разных случаев кинетических уравнений, совпадающих по форме, лишь в некоторых из них постоянные в знаменателе могут рассматриваться как адсорбционные коэффициенты. Данные случаи отвечают определенному механизму процесса, определенной области заполнения поверхности и определенному характеру распределения неоднородной поверхности.

Как видно, кинетические зависимости реакций на неоднородных поверхностях имеют существенные отличия от закономерностей реакций в идеальных адсорбированных слоях. Некоторые общие черты их следующие:

а) выполнимость закона действующих поверхностей — для всей поверхности в одном случае и для группы мест поверхности, энергия активации на которых различается не более, чем на dE , — в другом случае;

б) соответствие данного соотношения скоростей стадий процесса нескольким разным кинетическим уравнениям в зависимости от области заполнения поверхности, относительной адсорбируемости компонентов, характера распределения неоднородности и соответствие одного уравнения — разным механизмам процесса;

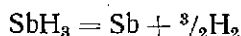
в) возможность торможения реакции продуктом, не адсорбирующимся на катализаторе [см., например, уравнения (V.91), (V.126), (V.127), (V.154), (V.157), (V.175), (V.176), (V.182) и др.].

Последнее обусловлено стадийным протеканием процесса и установлением адсорбционно-химического равновесия быстрых стадий, как это было подробно рассмотрено в предыдущей главе. Такая особенность кинетики реакций с торможением продуктами была впервые отмечена на примере процессов на неоднородных поверхностях [436], в частности для синтеза аммиака [436, 501].

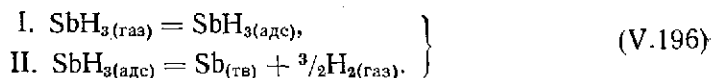
4. Кинетика и механизм некоторых реакций

Рассмотрим кратко кинетические закономерности некоторых реакций с точки зрения теории процессов на неоднородных поверхностях, в сопоставлении с закономерностями, полученными на опыте (см. табл. 3). При этом будут использованы уравнения, приведенные в предыдущих параграфах, а затем кинетические закономерности будут рассмотрены с более общей точки зрения.

1. Реакция разложения стибина



на поверхности сурьмы. Она может быть представлена схемой:



Этот случай отвечает схеме (IV.68).

Предполагая II стадию медленной и применяя уравнение (V.60), справедливое для данного случая, получаем уравнение [422]:

$$v = kP_{SbH_3}^{\beta'} \quad (V.197)$$

которое при $\beta' = 0,6$ согласуется с опытным уравнением (V.6).

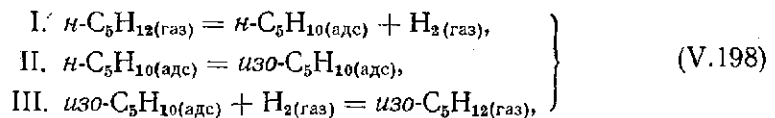
2. Разложение закиси азота $N_2O = N_2 + 1/2O_2$

Примем, что лимитирующей стадией процесса является поверхностный акт реакции, идущей в области средних заполнений, при слабой адсорбции продуктов. Этому случаю отвечает уравнение (V.60); из него получается уравнение, аналогичное уравнению (V.197), которое при $\beta' = 0,3$ согласуется с опытом [уравнение (V.11)].

3. Изомеризация *n*-пентана в изопентан

Реакция протекает в присутствии водорода на платиновом катализаторе, нанесенном на окись алюминия:

Для объяснения закономерностей этой реакции Дж. Зинфельт с сотрудниками [507] предполагает ее протекание через стадии:



причем II стадия принимается медленной, остальные — быстрыми. Этому случаю должно отвечать уравнение (V.51). Если предположить, что изопентан адсорбируется значительно меньше *n*-пентана, то тогда будет справедливым уравнение:

$$v = k' p_{n\text{-C}_5\text{H}_{10}}^{\beta'} \quad (V.199)$$

Выражая $p_{n\text{-C}_5\text{H}_{10}}$ условием адсорбционно-химического равновесия I стадии, получаем уравнение

$$v = k' \left(\frac{P_{n\text{-C}_5\text{H}_{12}}}{P_{\text{H}_2}} \right)^{\beta'} \quad (V.200)$$

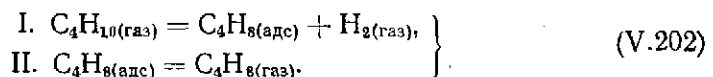
согласующееся с опытным уравнением (V.14) при $\beta' = 0,5$.

4. Дегидрирование бутана в бутилен и гидрирование бутилена в бутан

Эта обратимая реакция на алюмо-хромовом катализаторе характеризуется суммарным кинетическим уравнением, отвечающим уравнениям (V.15) и (V.16) [489, 508]:

$$\omega = \vec{v} - \overleftarrow{v} = \vec{k} \frac{P_{C_4H_{10}}}{P_{C_4H_8}^{0,5}} - \overleftarrow{k} P_{\text{H}_2} P_{C_4H_8}^{0,5} \quad (V.201)$$

Для интерпретации уравнения (V.201) представим прямую и обратную реакции следующими схемами:



Примем, что лимитирующей стадией является I стадия схемы (V.202) и обратная ей II стадия схемы (V.202a). Тогда из уравнений (V.82) и (V.84) получаем:

$$\omega = k_a P_{C_4H_{10}} p_{C_4H_8}^{-\alpha'} - k_d P_{H_2} p_{C_4H_8}^{\beta'}$$

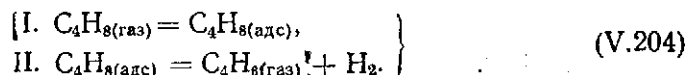
В данном случае величина $p_{C_4H_8}$ определится ее адсорбционным равновесием в быстрой стадии, т. е. $p_{C_4H_8} = P_{C_4H_8}$.

Отсюда вытекает кинетическое уравнение

$$\omega = k \frac{P_{C_4H_{10}}}{P_{C_4H_8}^{\alpha'}} - k_d P_{H_2} P_{C_4H_8}^{\beta'} \quad (V.203)$$

которое при $\alpha' = \beta' = 0,5$ согласуется с опытным уравнением (V.201).

Кинетика реакции дегидрирования бутилена в бутадиев может быть выражена аналогичной схемой



Если скорость процесса определяется скоростью II стадии, то

$$v = k_d p_{C_4H_8}^{\beta'}$$

или, так как здесь $p_{C_4H_8} = P_{C_4H_8}$,

$$v = k P_{C_4H_8}^{\beta'} \quad (V.205)$$

Уравнение (V.205) при $\beta' = 0,2$ согласуется с данными Н. А. Щегловой и С. Я. Пшежецкого [514], а при $\beta' = 0,35$ — с данными И. Я. Тюреева и В. А. Колобихина [515]. Схема (V.204) не исключает адсорбции бутадиев, если последняя происходит быстро и не препятствует адсорбции бутилена.

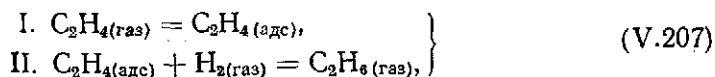
5. Гидрирование [этилена на никеле]

По данным [516], кинетика реакции в определенной области давлений на никелевом катализаторе выражается уравнением:

$$v = k P_{H_2}^{0,83} P_{C_2H_4}^{0,33} \quad (V.206)$$

Авторы объясняют это уравнение аппроксимацией уравнения для идеального адсорбированного слоя (IV.25), предполагая, что водород вступает в реакцию непосредственно из газовой фазы.

Исходя из такого предположения, примем, что реакция протекает по схеме:



причем II стадия является лимитирующей (она может в свою очередь состоять из стадий образования полугидрированной формы и взаимодействия последней с водородом).

Применяя к этому случаю уравнение (V.84), получаем:

$$v = k P_{H_2} P_{C_2H_4}^{\beta'} \quad (V.208)$$

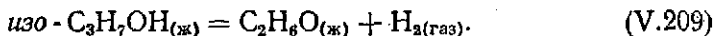
(так как здесь $p_{C_2H_4} = P_{C_2H_4}$), которое близко к опытному уравнению (V.206) при $\beta' = 0,3$. Если реакция протекает в области больших заполнений поверх-

ности катализатора этиленом, то такому случаю соответствует уравнение [88, 517]:

$$\omega = kP_{H_2}, \quad (V.208a)$$

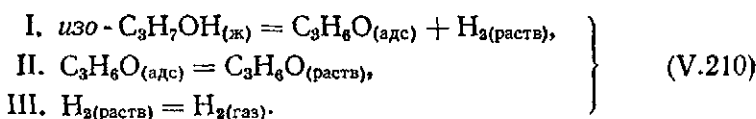
формально отвечающее уравнению (V.208) при $\beta' = 0$.

6. Дегидрирование изопропилового спирта на никеле в жидкой фазе



Кинетика и механизм этой реакции изучались Н. В. Николаевой, И. Р. Давыдовой и автором [480]. Реакция протекает по нулевому порядку, с перегибом кинетических кривых после накопления ацетона в количестве, по порядку величины отвечающем мономолекулярному покрытию поверхности катализатора. После переходной области порядок реакции вновь становится близким к нулевому (с небольшим замедлением). Здесь нулевой порядок является наблюдаемым (а не действительным, см. главу I); скорость реакции увеличивается с возрастанием исходного количества спирта.

Представим реакцию (V.209) в виде схемы:



Полученные данные указывают на то, что скорость процесса определяется скоростью II стадии — десорбции ацетона с поверхности катализатора.

Такому механизму в области средних заполнений, в соответствии с уравнением (V.78), отвечает уравнение

$$\vec{v} = k_d p_2^{\beta'}, \quad (V.211)$$

где p_2 — летучесть адсорбированного ацетона. Кинетика обратной реакции должна выражаться уравнением, аналогичным уравнению (V.69):

$$\overleftarrow{v} = k_a c_2 p_2^{-\alpha'}, \quad (V.212)$$

где c_2 — концентрация ацетона в растворе.

Учитывая условие адсорбционно-химического равновесия

$$\frac{p_2 c_3}{c_1} = K, \quad (V.213)$$

где c_1 и c_3 — соответственно концентрации спирта и водорода, получаем:

$$\omega = \vec{v} - \overleftarrow{v} = k \frac{c_1^{\beta'}}{c_3^{\beta'}} - k c_2 \frac{c_3^{\alpha'}}{c_1^{\alpha'}}. \quad (V.214)$$

Концентрация водорода в растворе очень мала и постоянна. Поэтому в уравнении (V.214) выражением для скорости обратной реакции можно пренебречь, а в выражении для скорости прямой реакции знаменатель войдет в константу.

Так как в ходе опытов концентрация спирта избыточна и изменяется мало, уравнение (V.214) эквивалентно уравнению скорости реакции

нулевого порядка; в то же время константа скорости реакции зависит от c_1 . Если бы скорость процесса определялась скоростью I стадии, то такому случаю отвечало бы уравнение

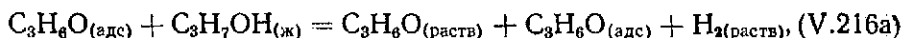
$$\omega = \bar{k} \frac{c_1}{c_2^{\alpha'}} - \bar{k} c_3 c_2^{\beta'}, \quad (\text{V.215})$$

не согласующееся с опытом.

После покрытия почти всей поверхности ацетоном уравнению скорости реакции вместо (V.214) соответствует уравнение:

$$\omega = \bar{k} - \bar{k} \frac{c_2 c_3}{c_1}. \quad (\text{V.216})$$

В ходе реакции устанавливается равновесие

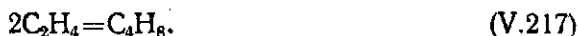


т. е. равновесие, отвечающее I стадии схемы (V.210).

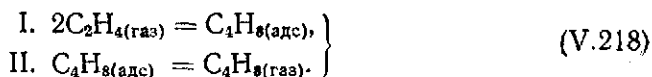
Благодаря этому накопление ацетона в растворе сдвигает равновесие (V.216a) влево, с уменьшением количества свободных мест на поверхности катализатора и постепенным снижением скорости реакции. Уравнение для обратной реакции, отвечающее уравнению (V.214), получено независимо в нашей работе [517].

Отметим, что торможение реакции в прямом и обратном направлениях ее продуктами, соответствующее уравнению (V.214), обусловлено не их сильной адсорбцией на катализаторе, а установлением адсорбционно-химического равновесия (V.213).

7. Димеризация этилена на никелевых катализаторах.



Эта реакция может быть описана схемой:



Предполагая II стадию лимитирующей, в соответствии с уравнениями (V.78)—(V.80), получаем уравнение:

$$v = k P_{\text{C}_2\text{H}_4}^{2\beta'}, \quad (\text{V.219})$$

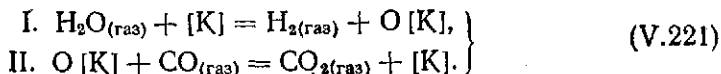
которое при $\beta' = 0,5$ согласуется с опытным уравнением (V.20). На этом примере видно, что хотя кинетическое уравнение и не содержит выражений с дробными показателями степени, оно характеризует протекание реакции в области средних заполнений неоднородной поверхности.

8. Реакция окиси углерода с водяным паром («конверсия окиси углерода водяным паром» или «реакция водяного газа»)

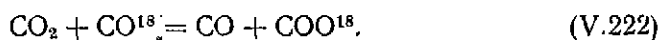


Кинетика этой реакции изучалась в работе Н. В. Кульковой и М. И. Темкина [506] на окисно-железном катализаторе.

Реакция может быть представлена схемой:



Предполагается, что I стадия — быстрая, II стадия — медленная. Такой механизм был в дальнейшем подтвержден изучением кинетики реакции изотопного обмена [519]:



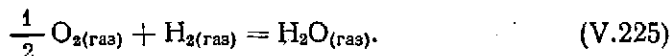
Принятие I стадии, лимитирующей здесь, фактически означает, что скорость процесса определяется скоростью десорбции поверхностного кислорода при взаимодействии его с окисью углерода с образованием углекислоты. Поэтому в данном случае должны быть справедливы для прямой и обратных реакций уравнения (V.84) и (V.82):

$$\omega = \vec{v} - \overleftarrow{v} = k_d P_{\text{CO}} p^{\beta'} - k_d P_{\text{CO}_2} p^{-\alpha'}, \quad (\text{V.223})$$

где p — летучесть адсорбированного кислорода. Из условия адсорбционно-химического равновесия кислорода во II стадии имеем:

$$p = K_1^{-1} \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}}, \quad (\text{V.224})$$

где K_1 — константа равновесия

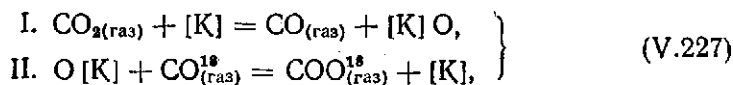


Отсюда, в соответствии с уравнением (V.86), получается уравнение [506]:

$$\omega = \vec{k} P_{\text{CO}} \left(\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}} \right)^{\beta'} - \overleftarrow{k} P_{\text{CO}_2} \left(\frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} \right)^{\alpha'}, \quad (\text{V.226})$$

согласующееся с опытом при $\beta' = \alpha' = 0,5$ [см. уравнение (V.13)].

Аналогичным образом реакция (V.222) на том же окисно-железном катализаторе может быть представлена схемой [519]:



в которой II стадия является лимитирующей. Отсюда из уравнения (V.84) получается уравнение [519]:

$$\vec{v} = \vec{k} P_{\text{CO}^{18}} \left(\frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}} \right)^{\beta'}, \quad (\text{V.228})$$

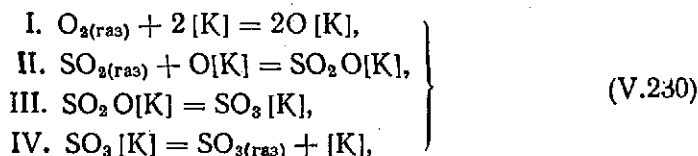
также согласующееся с опытным уравнением при $\beta' = 0,5$.

9. Окисление сернистого газа



Кинетика этой реакции подробно изучалась Г. К. Боресковым с сотрудниками, результаты исследований суммированы в монографии [475].

Реакция (V.229) на платиновом катализаторе может быть, по Борескову, представлена схемой:



где [K] — атомы или участки поверхности катализатора.

Предполагается, что кислород сильно адсорбируется на катализаторе, адсорбция сернистого газа происходит на поверхности, покрытой кислородом, а адсорбция серного ангидрида незначительна.

Медленной стадией процесса принимается II стадия схемы (V.230). Тогда скорость процесса в прямом и обратном направлениях выразится, в соответствии с уравнениями (V.69) и (V.78),

$$\omega = k_a P_{\text{SO}_2} p_{\text{SO}_2}^{-\alpha'} - k_d p_{\text{SO}_2}^{\beta'} \quad (\text{V.231})$$

(O[K] рассматривается как место поверхности катализатора, в соответствии со сделанным предположением).

Из уравнения (V.231) с учетом условия адсорбционно-химического равновесия быстрых стадий:

$$p_{\text{SO}_2} = \frac{1}{K^*} \frac{P_{\text{SO}_2}}{P_{\text{O}_2}^{1/2}}, \quad (\text{V.232})$$

где K^* — константа равновесия (V.229), получается уравнение:

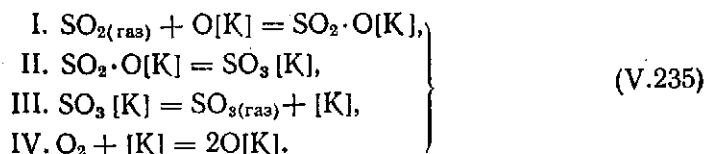
$$\omega = \vec{k} \frac{P_{\text{SO}_2} P_{\text{O}_2}^{0,5\alpha'}}{P_{\text{SO}_2}^{\alpha'}} - \overleftarrow{k} \frac{P_{\text{SO}_2}^{\beta'}}{P_{\text{O}_2}^{0,5\beta'}}, \quad (\text{V.233})$$

которое при $\alpha' = \beta' = 0,5$ согласуется с опытным уравнением:

$$\omega = \vec{k} P_{\text{SO}_2} \frac{P_{\text{O}_2}^{0,25}}{P_{\text{SO}_2}^{0,5}} - \overleftarrow{k} \frac{P_{\text{SO}_2}^{0,5}}{P_{\text{O}_2}^{0,25}}. \quad (\text{V.234})$$

Г. К. Боресковым было показано [475], что другие представления о механизме процесса не ведут к кинетическим уравнениям, согласующимся с опытом.

Для той же реакции на окисных катализаторах (окись железа, окислы ванадия) принимается следующая схема:



В этой схеме предполагается, что сернистый газ взаимодействует с кислородом окисла, убыль кислорода пополняется в последней стадии процесса.

Если последняя стадия оказывается лимитирующей, то из уравнений (V.69) и (V.78) вытекает:

$$\omega = k_a P_{\text{O}_2} p_{\text{O}_2}^{-\alpha'} - k_d p_{\text{O}_2}^{\beta'}. \quad (\text{V.236})$$

С учетом условия адсорбционно-химического равновесия, аналогичного равновесию (V.232), из уравнения (V.236) получается уравнение:

$$\omega = \vec{k}P_{O_2} \left(\frac{P_{SO_2}^2}{P_{SO_3}^2} \right)^{\alpha'} - \overleftarrow{k} \left(\frac{P_{SO_2}^2}{P_{SO_3}^2} \right)^{\beta'} \quad (V.237)$$

Уравнение (V.237) согласуется с опытом для окисно-железного катализатора при $\alpha'=0,75$ и $\beta'=0,25$.

При $\alpha'=0,4$ и $\beta'=0,6$ получается уравнение [331]:

$$\omega = \vec{k}P_{O_2} \frac{P_{SO_2}^{0,8}}{P_{SO_3}^{0,8}} - \overleftarrow{k} \frac{P_{SO_2}^{1,2}}{P_{SO_3}^{1,2}}, \quad (V.238)$$

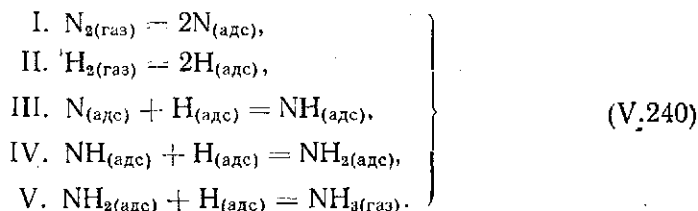
отвечающее кинетике реакции на ванадиевом катализаторе [475].

10. Синтез и разложение аммиака

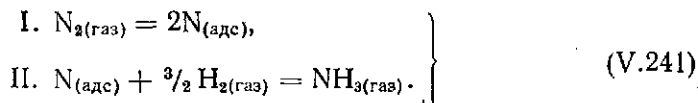


Кинетика и механизм этой реакции будут рассмотрены несколько подробнее, так как теория синтеза и разложения аммиака, развитая в работах М. И. Темкина с сотрудниками [104, 124, 138, 336, 436—438, 492, 523, 525, 757], явилась первым практическим применением и успехом теории процессов на неоднородных поверхностях.

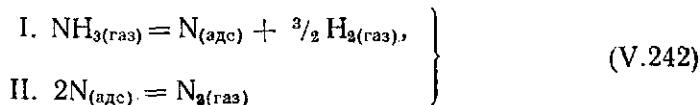
Реакция (V.239) в общем случае может быть представлена схемой:



Эта схема может быть упрощена, если при высоких температурах реакции водород, а также образующиеся на поверхности промежуточные имино- и аминокрадикалы адсорбированы значительно меньше, чем азот, или же, адсорбируясь менее прочно, не препятствуют адсорбции азота. Тогда схема (V.240) может быть заменена простой двухстадийной схемой:



Разложение аммиака может быть выражено полной схемой, аналогичной (V.240), или упрощенной схемой:



(в этих схемах может быть принята адсорбция азота как в атомарной, так и в молекулярной форме).

Как показывает совокупность экспериментальных данных, скорость реакции синтеза аммиака определяется скоростью химической адсорбции азота, а скорость разложения аммиака — скоростью десорбции азота (если система не очень сильно удалена от равновесия).

Упомянем кратко об экспериментальных основаниях для выводов о кинетике реакции и ее механизме.

1) Скорость реакции синтеза аммиака при атмосферном давлении на железном и других катализаторах обратно пропорциональна парциальному давлению аммиака [104, 124, 138, 520—523]. В этих условиях равновесные выходы NH_3 очень малы (0,2—0,4%) и парциальные давления водорода и азота практически не изменяются.

2) Скорость реакции разложения аммиака на железном катализаторе выражается уравнением (V.8) [501, 1150, 1225].

3) Варьирование соотношения исходных веществ при атмосферном давлении [104, 437, 520] и изучение кинетики синтеза аммиака при высоких давлениях [524—526] показывают, что кинетика реакции (V.239) на железном и других катализаторах отвечает уравнению (V.7).

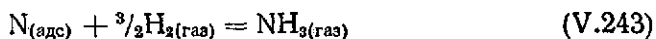
4) Выяснение роли макрокинетических факторов в процессе синтеза аммиака показывает, что уравнение (V.7) не связано с влиянием диффузии [523, 524, 527].

5) Адсорбция водорода на железе и других катализаторах протекает быстро при низких температурах [55, 77, 81, 528—533], когда реакция синтеза и разложения аммиака еще не идет. При высоких температурах (400° С и выше) адсорбция водорода на железе и некоторых других катализаторах незначительна, хотя, например, на рутении — велика [320].

6) Инертные молекулы аммиака с насыщенными связями при высоких температурах не адсорбируются, или адсорбируются в небольшой степени с разрывом исходных связей $\text{N} - \text{H}$ [1182].

7) Азот химически адсорбируется на железе и на других катализаторах в основном при высоких температурах, находящихся в температурном интервале протекания реакций. Адсорбция азота происходит медленно [341, 421, 448, 530, 531, 534—537].

8) Сравнение скоростей отдельных стадий схемы (V.240) со скоростью реакции синтеза аммиака показывает, что адсорбция водорода идет со скоростью, значительно превышающей скорость реакции [529—531]. Гидрирование азота, адсорбированного при высоких температурах, протекает быстро и при температурах, значительно более низких, чем температура реакции [538—540]. Адсорбционно-химическое равновесие азота на железе:



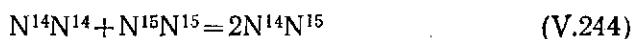
также устанавливается при температурах, более низких, чем температурный интервал реакции [153]; это равновесие устанавливается в ходе реакции синтеза аммиака [1153].

9) Скорость адсорбции азота близка к скорости реакции синтеза аммиака, а скорость десорбции — к скорости разложения аммиака на железе [421, 448, 534, 535, 537, 1153].

Скорость адсорбции азота на железе из смеси его с водородом и с образующимся при этом аммиаком такая же, как и скорость адсорбции чистого азота [421]. Последнее указывает на то, что остальные компоненты реакции не препятствуют адсорбции азота.

10) Сравнение скоростей стадий с помощью меченых атомов подтверждает указанные выше результаты.

Реакция изотопного обмена водорода с дейтерием и тритием на металлах идет быстро уже при низких температурах [413, 541, 542]. Следовательно, адсорбция и десорбция водорода не могут быть лимитирующими стадиями процесса. Реакция изотопного обмена аммиака с дейтерием на металлических катализаторах также идет быстро при низких температурах [544, 545]. Реакция изотопного обмена азота:



на железе, вольфраме, осмии идет медленно и лишь при высоких температурах [151, 152, 546]. Скорость изотопного обмена N_2 на железе

близка к скорости синтеза аммиака в тех же условиях [546]. Реакция (V.244) ускоряется при введении водорода в газовую фазу [151]. Последнее, по-видимому, обусловлено установлением адсорбционно-химического равновесия [V.243], благодаря чему осуществляется быстрый перенос адсорбированных атомов азота с одного места поверхности к другому, что способствует десорбции молекул N_2 .

11) Кинетика адсорбции азота на железо подчиняется уравнению Рогинского — Зельдовича [357, 421, 534].

Указанные факты и приводят к выводу об адсорбции и десорбции азота как лимитирующей стадии синтеза и разложения аммиака*. Последнее недавно подтверждено в диссертации И. Шолтена [1153], сопоставившего скорость химической адсорбции азота на железном катализаторе со скоростью синтеза аммиака и изучавшего также адсорбционное равновесие азота на железе.

Кинетические закономерности реакции не согласуются с классическими представлениями [1, 2]:

1) уравнение кинетики содержит выражения с дробными показателями степени;

2) аммиак тормозит реакцию, хотя и не адсорбируется в заметных количествах на катализаторе;

3) закономерности адсорбции азота не подчиняются закономерностям идеального адсорбированного слоя.

Предположения об адсорбции и десорбции азота как лимитирующих стадий синтеза и разложения аммиака, с точки зрения теории процессов на неоднородных поверхностях, ведут к следующим кинетическим зависимостям.

Из уравнений (V.69) и (V.78) следует выражение для скорости прямой и обратной реакций:

$$\omega = \vec{v} - \overleftarrow{v} = k_a p_{N_2} p_{N_2}^{-\alpha'} - k_d p_{NH_3}^{\beta'} \quad (V.245)$$

Величина p_{N_2} определяется условием адсорбционно-химического равновесия (V.243) быстрых стадий, из которого следует, что

$$p_{N_2} = K^{-2} \frac{P_{NH_3}^2}{P_{H_2}^3}, \quad (V.246)$$

где K — константа равновесия (V.239).

Из уравнений (V.245) и (V.246), в соответствии с уравнением (V.81), получаем:

$$\omega = \vec{k} p_{N_2} \left(\frac{P_{H_2}^3}{P_{NH_3}^2} \right)^{\alpha'} - \overleftarrow{k} \left(\frac{P_{NH_3}^2}{P_{H_2}^3} \right)^{\beta'}, \quad (V.247)$$

где (для равномерного распределения):

$$\vec{k} = \frac{4\pi^2 (k_a)_0 (a_{N_2})_0^{-\alpha'} K^{2\alpha'}}{f^2 \sin^2 \alpha' \pi}, \quad (V.248)$$

$$\overleftarrow{k} = \frac{4\pi^2 (k_d)_0 (a_{N_2})_0^{\beta'} K^{-2\beta'}}{f^2 \sin^2 \beta' \pi}. \quad (V.249)$$

* Дз. Гориути с сотрудниками [32, 548—554], определяя стехиометрическое число лимитирующей стадии реакции (см. главу VIII) синтеза и разложения аммиака, пришли к выводу, что скорость процесса определяется скоростью гидрирования адсорбированного азота или адсорбированных амино- и имино-радикалов и соответственно скоростью образования этих радикалов при разложении аммиака). К. Бокховен, М. Горджельс и П. Марс [555, 556], применяя тот же метод, пришли к противоположному, по-видимому, более правильному результату, согласующемуся с общепринятыми представлениями о механизме процесса. Результаты работы [555] подвергнуты сомнению в новых работах школы Дз. Гориути [552—554], вероятно необоснованному [556]. В частности, необоснованность выводов Дз. Гориути и Н. Такезава [552] показана в работе [1152].

Уравнение (V.247) согласуется с уравнениями (V.7) и (V.8) при $\alpha' = \beta' = 0,5$.

При $\beta' = 0,28-0,3$ уравнение кинетики разложения аммиака согласуется с другими данными [502, 535, 1151], выражаемыми уравнением (V.9).

Уравнение (V.247), обычно именуемое уравнением Темкина и Пыжева, было подтверждено в ряде работ, например [494, 522, 530, 557, 558, 560, 561]. При выводе этого уравнения принималось, что адсорбция водорода, амино- и имино-радикалов на поверхности катализатора незначительна или не препятствует адсорбции азота. В работе [579] авторы, рассматривая механизм реакции синтеза аммиака, считают также вероятным, что медленной стадией является адсорбция азота на поверхности катализатора, покрытой имино-радикалами.

Предположения о других лимитирующих стадиях не приводят к уравнению (V.247). Этот вопрос был подробно рассмотрен автором [124].

Справедливость в ряде случаев уравнения (V.247) для того же железного катализатора со значениями α' и β' , отличающимися от 0,5 [502, 535, 1151], по-видимому, обусловлена наличием экспоненциального распределения по теплотам адсорбции и влиянием генезиса катализатора на величину $1/n$, как указывалось выше.

Для ряда катализаторов (Fe, Mo₂N, W, Pt, Os, Mn, Ce, U, Pd, Cu) синтеза или разложения аммиака показатель степени α' близок к 0,5 [138], хотя на тех же катализаторах при изменении условий осуществления реакции он может стать иным.

Таким образом, дробный порядок в кинетических уравнениях синтеза и разложения аммиака с точки зрения теории процессов на неоднородных поверхностях обусловлен значениями коэффициентов соотношения линейности, а также, в общем случае, значениями показателей степени в уравнении изотермы Фрейндлиха (в случае экспоненциального распределения неоднородной поверхности катализатора).

Торможение прямой реакции аммиаком, а обратной реакции водородом обусловлено не преимущественно адсорбцией этих компонентов, а установлением адсорбционно-химического равновесия (V.243) в быстрых стадиях процесса.

Уравнение (V.247) характеризует протекание реакции в области средних заполнений поверхности катализатора азотом. В области малых заполнений поверхности выражение скорости адсорбции азота не должно отличаться от соответствующего выражения для идеального адсорбированного слоя. Скорость реакции в этой области характеризуется уравнением:

$$\omega = \vec{k}P_{N_2} - \overleftarrow{k} \frac{P_{NH_3}^2}{P_{H_2}^3} \quad (V.250)$$

Это уравнение выполняется для реакции синтеза аммиака вдали от равновесия на осмиевом катализаторе [493] и подтверждено в работе [695]. Оно было ранее предсказано М. И. Темкиным и автором [138]; реакция на железном катализаторе вдали от равновесия также уже не тормозится аммиаком [562, 695].

В области больших заполнений поверхности азотом кинетика процесса также не отличается от кинетики реакции в идеальном адсорбированном слое. При этом должно выполняться уравнение

$$\omega = \vec{k} \frac{P_{N_2} P_{H_2}^3}{P_{NH_3}^2} - \overleftarrow{k} \quad (V.250a)$$

т. е. порядок реакции разложения аммиака должен быть нулевым. Такой порядок реакции разложения аммиака на вольфраме, железе, молибдене, осмии действительно наблюдался при высоких температурах в ряде работ [563—570], объяснение чего было дано в работе [138]. В процессе синтеза и разложения аммиака получается своеобразная картина возрастания степени покрытия поверхности азотом с увеличением температуры. Это объясняется тем, что степень покрытия определяется величиной P_{N_2} , выражаемой условием адсорбционно-химического равновесия (V.246). Так как реакция (V.239) является экзотермической, с увеличением температуры ее равновесие сдвигается влево, константа равновесия уменьшается, что вызывает, согласно уравнению (V.246), возрастание величины P_{N_2} . Вопрос об изменении порядка реакции синтеза и разложения аммиака подробно проанализирован в работе [138], в которой были указаны направления изменения порядка реакции.

Рассмотренные изменения кинетики происходят при сохранении одной и той же лимитирующей стадии процесса. При изменении условий не исключено и изменение лимитирующей стадии; например, для разложения аммиака возможно, что лимитирующей стадией станет I стадия схемы (V.242). Такой случай наблюдали Л. О. Апельбаум и М. И. Темкин [492] для реакции на платиновом катализаторе, когда скорость реакции разложения аммиака в определенной температурной области выражается уравнением:

$$\bar{v} = kP_{NH_3} \quad (V.251)$$

Уравнение (V.251) найдено также в работах С. Миязаки [571].

По данным О. Ф. Щеглова, Г. К. Борескова и М. Г. Слинко [572], кинетика синтеза аммиака на железе, кобальте, никеле и хrome охватывается уравнением (V.247) со значениями α' , соответственно равными 0,5, 0,1, 0,25 и 0,8. Такие изменения α' могут быть обусловлены изменением характера распределения неоднородной поверхности или переходом в области малых и больших заполнений поверхности. Последнее вытекает из того, что соответствующие уравнения (V.250) и (V.250a) можно условно рассматривать, как уравнение (V.247) при $\alpha' \approx 0$ и $\alpha' \approx 1$.

По данным С. Логана и Ч. Кембалла [573], для разложения аммиака на железных пленках α' близко к 0,25, а на никеле и кобальте — к 0,5. Для реакции разложения аммиака на рении также выполняется уравнение (V.247) при $\beta = 0,28$ [1151].

Уравнения (V.247), (V.250) и (V.250a) справедливы, как указывалось выше, если адсорбция других компонентов реакции не препятствует адсорбции азота. Случай, когда на кинетику реакции влияет адсорбция водорода, рассмотрен автором [437]. При значительной адсорбции водорода можно считать, что оба исходных компонента, адсорбируясь со средней силой каждый, покрывают в совокупности почти всю поверхность катализатора. Этому случаю отвечают уравнения (V.181) и (V.192). Подставляя в них $P_{A_1} = P_{N_2}$, $P_{A_2} = P_{H_2}$, $P_{B_1} = P_{NH_3}$, $\nu_1 = 1$, $\nu_2 = 3$, $\nu_1' = 2$, получаем в соответствии с уравнениями (V.194) или (V.195) уравнение:

$$\omega = \frac{k P_{N_2} P_{H_2}^{3\alpha_1' - \beta_1'}}{P_{NH_3}^{2\alpha_1'}} - \frac{k P_{NH_3}}{P_{H_2}^{\beta_1'}}, \quad (V.252)$$

которое при $\alpha_1' = \beta_1' = 0,5$, по данным автора [437] для реакции на рутениевом катализаторе, согласуется с опытом.

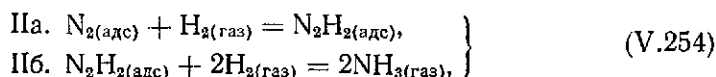
Уравнение (V.252) согласуется с данными работы [573] по разложению аммиака на рении при $\beta_1' = 0,35$. Данные этой работы по разложению аммиака на рутении, платине, родии приблизительно (но неточно)

укладываются в уравнение (V.252) при $\beta_1' \approx 0,4-0,6$, как и результаты работы [574].

Кинетика и механизм синтеза аммиака подробно рассмотрены М. И. Темкиным, Н. М. Морозовым и Е. Н. Шапатиной [1152] с точки зрения возможности изменения лимитирующей стадии при удалении системы от равновесия. Изучая реакцию вдали от равновесия на железном катализаторе, при варьировании давлений и составов смеси, авторы показали, что скорость реакции выражается уравнением:

$$\vec{v} = \vec{k} P_{N_2}^{0,5} P_{H_2}^{0,5} \quad (V.253)$$

Это уравнение, как и уравнение (V.250), показывает отсутствие торможения реакции аммиаком вдали от равновесия. Для его трактовки авторы проанализировали вопрос о скорости гидрирования адсорбированного азота в ходе процесса синтеза аммиака. При этом было принято, что стадия II схемы (V.241) может быть в свою очередь выражена стадиями:



причем стадия IIб — быстрая, а IIа — медленная, лимитирующая скорость гидрирования адсорбированного азота. Таким образом, предполагается, что процесс синтеза аммиака в общем случае может складываться из двух медленных стадий — стадии I схемы (V.240) и стадии IIа схемы (V.254) и остальных быстрых стадий, природа которых несущественна.

Исходя из такого предположения, авторы вывели общее уравнение для реакции в области средних заполнений равномерно-неоднородной поверхности катализатора:

$$\omega = \frac{k' P_{N_2}^{\beta} \left(1 - \frac{1}{K} \frac{P_{NH_3}^2}{P_{N_2} P_{H_2}^3} \right)}{\left(\frac{k''}{P_{H_2}} + \frac{1}{K} \frac{P_{NH_3}^2}{P_{N_2} P_{H_2}^3} \right)^{\alpha} \left(\frac{k''}{P_{H_2}} + 1 \right)^{\beta}}, \quad (V.255)$$

где K — константа равновесия, k' и k'' — постоянные, зависящие от констант скоростей стадий, причем величина k''/P_{H_2} выражает отношение вероятности десорбции азота с поверхности катализатора к вероятности его гидрирования на поверхности. При этом предполагалось также, что энергия адсорбции поверхностного радикала N_2H_2 мала и не изменяется при переходе от одного места поверхности к другому. Уравнение (V.255) охватывает разные случаи кинетики реакции, вблизи и вдали от равновесия, а также в переходной области.

При

$$\frac{k''}{P_{H_2}} \ll 1, \quad (V.255a)$$

т. е. когда вероятность гидрирования адсорбированного азота значительно больше вероятности его адсорбции, уравнение (V.255) переходит в уравнение (V.247), поскольку тогда одновременно должно быть справедливо и неравенство

$$\frac{k''}{P_{H_2}} \ll \frac{1}{K} \frac{P_{NH_3}^2}{P_{N_2} P_{H_2}^3} \quad (V.255b)$$

Условия (V.255a) и (V.255b) всегда выполняются, если система не очень удалена от равновесия, причем эти неравенства усиливаются с увеличением P_{H_2} . Поэтому в производственных условиях при высоких давлениях значение P_{NH_3} достаточно велико и скорость реакции выражается уравнением (V.247). При этом фактически сохраняется предположение о том, что адсорбция азота — медленная стадия, поскольку гидрирование адсорбированного азота идет значительно быстрее, чем его десорбция, протекающая в свою очередь значительно медленнее, чем адсорбция азота.

При достаточном удалении от равновесия I стадия перестает быть лимитирующей. Вследствие уменьшения величины P_{NH_3} неравенство (V.255b) должно обязательно нарушиться, когда P_{NH_3} станет достаточно малым. Тогда

$$\frac{k'}{P_{H_2}} \gg \frac{1}{K} \frac{P_{NH_3}^2}{P_{N_2} P_{H_2}^3} \quad (V.256)$$

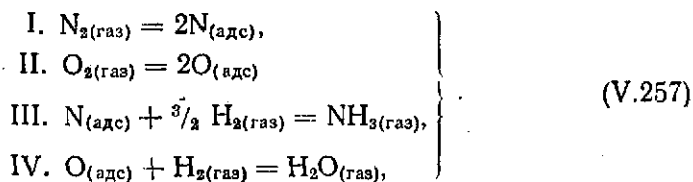
[при сохранении неравенства (V.255a)]. В этом случае, при $\alpha = \beta = 0,5$, уравнение (V.255) переходит в уравнение (V.253). Экспериментальные данные [1152] показывают также выполнение общего уравнения (V.255) в переходной области. Таким образом, в основе уравнения (V.255) лежит более общее предположение о вероятностях гидрирования и десорбции азота. Оно не охватывает области малых и больших покрытий поверхности катализатора; в этих случаях, при сохранении предположения об адсорбции азота как лимитирующей стадии, должны быть применимы уравнения (V.250) и (V.250a).

Рассмотрим также вопрос о кинетике реакции синтеза аммиака в присутствии обратимых ядов. Такими обратимыми ядами для реакции на железном катализаторе являются кислород, водяной пар или окись углерода. П. В. Усачевым с сотрудниками [575] был обнаружен интересный эффект кратковременного увеличения концентрации аммиака в газовой фазе в ходе реакции синтеза аммиака при введении небольших количеств кислорода в систему [575]. Этот эффект был объяснен [104, 436] как результат вытеснения ядом азота с поверхности катализатора и появления азота в газовой фазе в виде аммиака благодаря установлению адсорбционно-химического равновесия (V.243). Такое объяснение было экспериментально подтверждено в работах [539, 540].

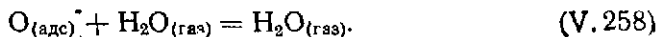
П. Эммет и С. Брунауер [576] нашли, что выход аммиака при отравлении обратно пропорционален корню квадратному концентрации водяного пара в системе.

Кинетика реакции синтеза аммиака в присутствии кислородсодержащих обратимых ядов была рассмотрена автором [438]. Кинетические данные могут быть объяснены, если предположить, что кислород и азот адсорбируются на железе со средней силой, но в совокупности покрывают почти всю поверхность катализатора. При этом скорость процесса по-прежнему определяется скоростью адсорбции азота.

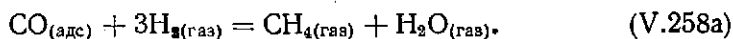
Вместо схемы (V.242) в данном случае процесс может быть выражен схемой:



причем все стадии, кроме I стадии, предполагаются быстрыми, в системе устанавливаются адсорбционно-химические равновесия (V.243) и



Если в систему вводится сразу водяной пар (а не кислород), это также приводит к установлению адсорбционно-химического равновесия (V.258). При введении окиси углерода может устанавливаться другое адсорбционно-химическое равновесие:



Применяя к данному случаю уравнения (V.181) и (V.192), учитывая, что p_{N_2} определяется условием (V.246), а летучесть адсорбированного кислорода — условием (V.224) для адсорбционно-химического равновесия (V.258), получаем кинетическое уравнение:

$$\omega = \vec{v} - \overleftarrow{v} = \vec{k}' \frac{P_{\text{N}_2} P_{\text{H}_2}^{(3\alpha_1 + 2\beta_1)}}{P_{\text{NH}_3}^{\alpha_1} P_{\text{H}_2\text{O}}^{\beta_1}} - \overleftarrow{k}' \frac{P_{\text{NH}_3}^{2\beta_1}}{P_{\text{H}_2}^{\beta_1} P_{\text{H}_2\text{O}}^{2\beta_1}}, \quad (\text{V.259})$$

которое при $\alpha_1 = \beta_1 = 0,5$ переходит в уравнение:

$$\omega = \vec{k}' \frac{P_{\text{N}_2} P_{\text{H}_2}^{2,5}}{P_{\text{NH}_3} P_{\text{H}_2\text{O}}} - \overleftarrow{k}' \frac{P_{\text{NH}_3}}{P_{\text{H}_2}^{0,5} P_{\text{H}_2\text{O}}}, \quad (\text{V.259a})$$

согласующееся с опытом [576, 577].

Из сопоставления значений констант скорости при наличии кислородсодержащего яда и в его отсутствие вытекает, что отношение этих констант должно выражаться следующим образом:

$$\frac{\vec{k}'}{\overleftarrow{k}} = K_1 (a_{\text{O}_2})_0^{0,5}. \quad (\text{V.259б})$$

Таким путем из соотношения (V.259б) и значений константы скорости при отравлении может быть предсказано значение \vec{k} в отсутствие отравления.

Автор [438] рассчитал из данных по отравлению и значений $(a_{\text{O}_2})_0$, вычисленных по уравнениям (II.9) и (II.25), величину константы скорости в отсутствие отравления, в согласии с опытом. Последнее может рассматриваться как показатель справедливости данной трактовки*.

Рассмотрение кинетики синтеза и разложения аммиака, как видно, показывает, что теория процессов на неоднородных поверхностях в состоянии объяснить совокупность наблюдаемых на опыте кинетических закономерностей.

Теорию синтеза и разложения аммиака, изложенную выше, критикует С. З. Рогинский в монографии [54]. Основные его замечания сводятся к следующему:

- 1) любое широкое распределение неоднородной поверхности приводит к таким же уравнениям;
- 2) физические постулаты теории сильно завуалированы;
- 3) выводы не всегда отличаются достаточной общностью и без необходимости усложнены;
- 4) экспериментальная база теории невелика, а использованный для проверки уравнений проточный метод мало благоприятен для этой цели;

* Если оба компонента адсорбируются в сумме в области средних заполнений поверхности, то из уравнений (V.68) и (V.74) вытекает для данного случая:

$$\omega = \frac{\vec{k} P_{\text{N}_2} - \overleftarrow{k} P_{\text{NH}_3}^2 / P_{\text{H}_2}}{[P_{\text{NH}_3}^2 / P_{\text{H}_2} + \overleftarrow{k}' P_{\text{H}_2\text{O}} / P_{\text{H}_2}]^{\alpha'}} \quad (\text{V.259в})$$

(\vec{k} — постоянная). Уравнение (V.259в) получено недавно в работе [1299]; оно, как отмечают авторы, при $\alpha' = 0,5$ согласуется и с другими данными.

5) полученные уравнения, вероятно, не единственные, совместимые с опытными данными.

С приведенными замечаниями мы не можем согласиться. В самом деле, как мы уже отмечали, анализ [422] показывает, что только равномерное и экспоненциальное распределение неоднородной поверхности может вести при наличии соотношения линейности к выражениям с дробными показателями степени в кинетических уравнениях. Поэтому не всякое широкое распределение, а только принимаемые теорией распределения, обоснованные экспериментом (например [153, 341]), ведут к опытным кинетическим уравнениям. В основе теории лежит предположение об адсорбции азота как лимитирующей стадии процесса (при небольшом удалении от равновесия). Это предположение вытекает из совокупности различных специальных исследований, упомянутых выше. Поэтому нельзя считать постулаты теории завуалированными, напротив, они весьма ясны. Отметим также, что после выхода в свет монографии [54] основное уравнение теории синтеза аммиака [уравнение (V.247)] было подтверждено многочисленными работами советских и зарубежных исследователей, упомянутых выше, использовавших для этой цели разные кинетические методы, в частности проточно-циркуляционный метод [522, 523, 525, 572, 1113, 1225]. При этом в разных работах, например [104, 522, 524] и других, выполненных различными авторами, были получены близкие значения констант скорости, в большинстве случаев совпадающие по величине или по порядку величины.

Уравнение (V.247) выполняется в очень широком интервале давлений — опыты проводились от нескольких сот *мм рт. ст.* до 500 *атм.* Это одно из наиболее проверенных и подтвержденных уравнений кинетики каталитических процессов. Вряд ли можно найти другой процесс, механизм и кинетика которого были столь всесторонне исследованы. Разумеется, это не значит, что теория синтеза и разложения аммиака не нуждается в дальнейшем развитии и уточнении. Существенное значение для дальнейшего развития теории имеют вопросы, связанные с изменением величин показателей степени в уравнении в зависимости от генезиса катализатора, границы изменений механизма реакции и степеней покрытия поверхности и т. п.

II. Реакции дегидрирования

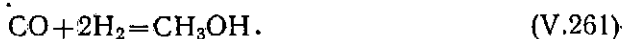
Как указывает А. А. Баландин [398], результаты исследований кинетики реакций дегидрирования различных углеводов, аминов и спиртов, проведенных им с сотрудниками, отвечают уравнению:

$$v = k \frac{P_1}{\sum_i (a_i P_i)} \quad (\text{V.260})$$

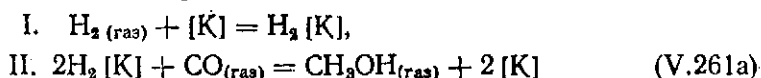
Это уравнение рассматривается А. А. Баландиным с точки зрения теории процессов дегидрирования на квазиоднородных поверхностях. Предполагается, что совпадение формы уравнения с уравнениями, вытекающими из представлений об идеальном адсорбированном слое, обусловлено протеканием реакций в области насыщения поверхности и выполнением условия квазиоднородности [т. е. одинаковых численных изменениях величин характеристических теплот адсорбции разных компонентов реакции при переходе от одного элементарного участка поверхности катализатора к другому, см. уравнения (V.34) и (V.35)]. Тогда кинетические закономерности реакции на неоднородной поверхности в области насыщенной должны имитировать закономерности идеального адсорбированного слоя (как и для адсорбции одного вещества).

А. А. Баландиным [398] отмечается также выполнение соотношения линейности в реакциях дегидрирования на квазиоднородных поверхностях. Это соотношение он называет «пропорциональностью между каталитическим и адсорбционным перенапряжением» при их антибатном изменении.

12. Синтез метанола из окиси углерода и водорода на окисном цинк-хромовом катализаторе



Эта реакция может быть представлена схемой:



Если скорость реакции определяется скоростью I стадии схемы (V.261a), т. е. скоростью адсорбции водорода, то, в соответствии с уравнением (V.69) для области средних заполнений,

$$v = k_a P_{\text{H}_2}^{-\alpha'} p^{-\alpha'}. \quad (\text{V.262})$$

Величина p тогда определяется условием адсорбционно-химического равновесия II стадии, т. е.:

$$p = K^{-0,5} \left(\frac{P_{\text{CH}_3\text{OH}}}{P_{\text{CO}}} \right)^{0,5}, \quad (\text{V.262a})$$

где K — константа равновесия (V.261). Из уравнений (V.262) и (V.262a) получаем:

$$v = k P_{\text{H}_2} \frac{P_{\text{CO}}^{0,5\alpha'}}{P_{\text{CH}_3\text{OH}}^{0,5\alpha'}} \quad (\text{V.263})$$

и с учетом обратной реакции:

$$\omega = \vec{k} P_{\text{H}_2} \left(\frac{P_{\text{CO}}^{0,5}}{P_{\text{CH}_3\text{OH}}^{0,5}} \right)^{\alpha'} - \overleftarrow{k} \left(\frac{P_{\text{CH}_3\text{OH}}^{0,5}}{P_{\text{CO}}^{0,5}} \right)^{\beta'}. \quad (\text{V.263a})$$

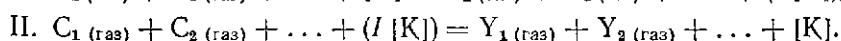
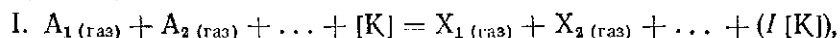
Уравнение (V.263) при $\alpha' = 0,5$ согласуется с уравнением (V.19a), полученным на опыте В. М. Померанцевым [1178]. Оно было ранее выведено В. М. Чердниченко и М. И. Темкиным [735]. Как показал Померанцев в работе [1178], литературные данные, полученные в небольшом удалении от равновесия, удовлетворяют уравнению (V.263a).

Подробное рассмотрение кинетики ряда каталитических реакций, в основном с точки зрения метода контролирующей полосы, дано С. З. Рогинским [54], к монографии которого мы и отсылаем читателя.

5. Обобщенная схема кинетики реакций на неоднородных поверхностях

М. И. Темкин [305] рассмотрел в общем виде кинетику реакции (IV.130):

$\text{A}_1 + \text{A}_2 + \dots + \text{C}_1 + \text{C}_2 + \dots = \text{X}_1 + \text{X}_2 + \dots + \text{Y}_1 + \text{Y}_2 + \dots$, протекающей на неоднородной поверхности катализатора по двустадийной схеме (IV.131):



Отметим особенности этой схемы.

1. В основе ее лежит предположение, что в ходе реакции образуется одно промежуточное поверхностное соединение в I стадии, разлагаю-

щееся во II стадии. Оно может состоять из нескольких разных молекул, чем до известной степени и учитывается возможность адсорбции нескольких веществ. Схема (IV.131) — простейшая из возможных стадийных схем каталитического процесса; она может быть упрощенным выражением более сложного характера протекания реакции, а каждая стадия — суммарным выражением нескольких стадий. Последнее означает возможность того, что и другие компоненты реакции вступают в нее через адсорбированное состояние, но скорость адсорбции настолько велика, что парциальные давления их в газовой фазе равны летучестям адсорбированного слоя. Тогда адсорбция других компонентов не должна препятствовать образованию основного поверхностного соединения (L[K]).

2. При рассмотрении кинетики реакции не делается предположения о лимитирующей стадии, вывод кинетических уравнений основан на предположении о равенстве разностей скоростей стадий образования и разложения поверхностного соединения в прямом и обратном направлениях (что необходимо для стационарного протекания реакций).

3. Учитывается обратимость каждой стадии, т. е. рассматриваются скорости стадий в прямом и обратном направлениях.

Кроме реакций, рассмотренных в главе IV, схема (IV.131) охватывает и ряд других реакций, схемы которых являются ее частными случаями, например, схемы (IV.88), (IV.89), (IV.139), (V.196), (V.202), (V.207), (V.221), (V.227), (V.241), (V.242).

Представление разных реакций обобщенной схемой имеет смысл, если этой схеме отвечает общее кинетическое уравнение, в частных случаях дающее выражение кинетики конкретных реакций.

Для перехода к общему кинетическому уравнению предполагается справедливость закона действующих поверхностей для реакции на элементарных участках, причем различие энергии связи промежуточного поверхностного соединения между этими участками составляет бесконечно-малую величину. На такой i -той группе мест поверхности, характеризуемой изменением параметра s от s до $s+ds$, должно быть поэтому справедливо выражение кинетики реакции для идеального адсорбированного слоя, т. е. уравнение, аналогичное уравнению (IV. 136):

$$d\omega = \frac{(\bar{k}_I)_i(\bar{k}_{II})_i P_A P_C - (\bar{k}_I)_i(\bar{k}_{II})_i P_X P_Y}{(\bar{k}_I)_i P_A + (\bar{k}_I)_i P_X + (\bar{k}_{II})_i P_C + (\bar{k}_{II})_i P_Y} ds, \quad (V.264)$$

где величины P_A , P_C , P_X и P_Y выражаются соотношениями (IV.137).

Для равномерно-неоднородной поверхности катализатора величины энергии связи промежуточного поверхностного соединения и определяемые ими величины теплот адсорбции q_{Ii} линейно зависят от параметра s , т. е.

$$(q_I)_i = (q_I)_0 - Cs. \quad (V.265)$$

Тепловой эффект I стадии Q_I зависит от теплоты образования промежуточного поверхностного соединения, поэтому

$$(Q_I)_i = (Q_I)_0 - Cs, \quad (V.265a)$$

где $(Q_I)_0$ — тепловой эффект I стадии на местах поверхности с максимальной энергией связи I [K].

Суммарный тепловой эффект реакции Q не зависит от адсорбционной способности катализатора и места поверхности катализатора, т. е. для любого места поверхности должно выполняться соотношение

$$(Q_I)_i + (Q_{II})_i = Q. \quad (V.266)$$

Поэтому из уравнений (V. 265a) и (V. 266) следует соотношение для теплового эффекта II стадии (Q_{II}):

$$(Q_{II})_l = (Q_{II})_0 + Cs, \quad (V. 266a)$$

где $(Q_{II})_0$ — величина Q_{II} на местах, отвечающих $s=0$ (т. е. с наибольшей энергией связи $I[K]$).

Из уравнений (V. 265a) и (V. 266a) вытекает экспоненциальная зависимость величины констант равновесия стадий от s :

$$(K_I)_l = (K_I)_0 e^{-fs} \quad (V. 267)$$

и

$$(K_{II})_l = (K_{II})_0 e^{fs}, \quad (V. 267a)$$

где величина f определяется уравнением (III. 75), $(K_I)_0$ и $(K_{II})_0$ — соответственно значения K_I и K_{II} при $s=0$, не зависящие от места поверхности. Последнее следует из того, что принимается в первом приближении независимость стандартной энтропии адсорбированного слоя от s (см. главу III).

Из условия (1.49) вытекает требование, что на любом месте неоднородной поверхности должно выполняться соотношение

$$K = (K_I)_l (K_{II})_l, \quad (V. 268)$$

где K — константа равновесия суммарного процесса.

Как видно, уравнения (V.267) и (V. 267a) удовлетворяют этому требованию. Оттуда же вытекает, что на любом месте поверхности

$$\left(\frac{\vec{k}_I \vec{k}_{II}}{\overleftarrow{k}_I \overleftarrow{k}_{II}} \right)_l = K. \quad (V. 269)$$

Применяя соотношение линейности к каждой стадии процесса, имеем:

$$\left. \begin{aligned} (\vec{E}_I)_l &= \vec{E}_I^* - \alpha_I (Q_I)_l, \\ (\overleftarrow{E}_I)_l &= \overleftarrow{E}_I^* + \beta_I (Q_I)_l, \\ (\vec{E}_{II})_l &= \vec{E}_{II}^* - \beta_{II} (Q_{II})_l, \\ (\overleftarrow{E}_{II})_l &= \overleftarrow{E}_{II}^* + \alpha_{II} (Q_{II})_l, \end{aligned} \right\} \quad (V. 270)$$

где индекс * указывает на часть E , не зависящую от Q . Эти соотношения эквивалентны следующим (так как предэкспоненциальный множитель константы скорости принимается в первом приближении не зависящим от s):

$$\left. \begin{aligned} (\vec{k}_I)_l &= G_I (K_I)_l^{\alpha_I}, \\ (\overleftarrow{k}_I)_l &= G_I (K_I)_l^{-\beta_I}, \\ (\vec{k}_{II})_l &= G_{II} (K_{II})_l^{\beta_{II}}, \\ (\overleftarrow{k}_{II})_l &= G_{II} (K_{II})_l^{-\alpha_{II}}. \end{aligned} \right\} \quad (V. 271)$$

Соотношения (V.270) и (V.271) означают, что чем больше энергия связи промежуточного поверхностного соединения, тем меньше энергия активации I стадии (т. е. образования поверхностного соединения) и тем больше энергия активации II стадии (т. е. разложения поверхностного соединения). Для простоты принимается $\alpha_I = \alpha_{II} = \alpha$ и $\beta_I = \beta_{II} = \beta$. Из напи-

санных уравнений вытекают соотношения, связывающие изменения констант скоростей стадии в зависимости от s :

$$\left. \begin{aligned} (\vec{k}_1)_i &= (\vec{k}_1)_0 e^{-\alpha fs}, \\ (\vec{k}_{-1})_i &= (\vec{k}_{-1})_0 e^{\beta fs}, \\ (\vec{k}_{11})_i &= (\vec{k}_{11})_0 e^{\beta fs}, \\ (\vec{k}_{-11})_i &= (\vec{k}_{-11})_0 e^{-\alpha fs}, \end{aligned} \right\} \quad (\text{V.272})$$

где индекс 0 указывает на значения соответствующих констант скорости при $s=0$.

Поскольку коэффициенты α и β связаны соотношением (III.153), уравнения (V.272) отвечают требованию (V.269).

При подстановке уравнения (V.272) в выражение для скорости реакции (V.261) и интегрировании его во всем интервале изменений s от 0 до 1 получается общее кинетическое уравнение реакции в области средних заполнений неоднородной поверхности катализатора, протекающей по схеме (IV.131) [305]:

$$\omega = \vec{v} - \overleftarrow{v} = \frac{\pi [(\vec{k}_1)_0 P_A (\vec{k}_{11})_0 P_C - (\vec{k}_{-1})_0 P_X (\vec{k}_{-11})_0 P_Y]}{f \sin \alpha \pi [(\vec{k}_1)_0 P_A + (\vec{k}_{11})_0 P_Y]^\alpha [(\vec{k}_{-1})_0 P_X + (\vec{k}_{-11})_0 P_C]^\beta}. \quad (\text{V.273})$$

Для области малых заполнений поверхности, при сохранении остальных предположений, получается уравнение:

$$\omega = \vec{v} - \overleftarrow{v} = \frac{(\vec{k}_1)_0 P_A (\vec{k}_{11})_0 P_C - (\vec{k}_{-1})_0 P_X (\vec{k}_{-11})_0 P_Y}{\alpha f [(\vec{k}_1)_0 P_X + (\vec{k}_{11})_0 P_C]}. \quad (\text{V.274})$$

Области больших заполнений поверхности катализатора отвечает уравнение:

$$\omega = \vec{v} - \overleftarrow{v} = \frac{(\vec{k}_1)_0 P_A (\vec{k}_{11})_0 P_C - (\vec{k}_{-1})_0 P_X (\vec{k}_{-11})_0 P_Y}{\beta f e^{-f} [(\vec{k}_1)_0 P_A + (\vec{k}_{11})_0 P_Y]}. \quad (\text{V.275})$$

Как показывают уравнения (V.273) — (V.275), степенная форма кинетической зависимости отвечает, как и ранее, только области средних заполнений поверхности катализатора. Уравнения (V.274) и (V.275) аналогичны уравнениям для соответствующих областей заполнения поверхности идеальным адсорбированным слоем.

Как и в ранее рассмотренных случаях, уравнения (V.273) — (V.275) могут отвечать и равномерному, и экспоненциальному распределению неоднородной поверхности с соответствующей заменой множителей в константах (поэтому вместо α и β дальше можно писать α' и β'). Форма уравнений (V.274) и (V.275) справедлива, очевидно, для любого распределения, как и для идеального адсорбированного слоя.

В частных случаях, если величины констант скоростей одной стадии значительно отличаются от величин констант скоростей другой стадии, уравнения (V.273) — (V.275) переходят в более простые зависимости, которые отвечают уравнениям с определенной лимитирующей стадией. Так, например, если при сравнимых величинах P_A , P_C , P_X и P_Y выполняются неравенства:

$$\left. \begin{aligned} (\vec{k}_1)_0 &\ll (\vec{k}_{11})_0, \\ (\vec{k}_{-1})_0 &\ll (\vec{k}_{-11})_0, \end{aligned} \right\} \quad (\text{V.276})$$

то уравнение (V.273) переходит в уравнение:

$$\omega = \vec{k} \frac{P_A P_C^{\alpha'}}{P_Y^{\alpha'}} - \overleftarrow{k} \frac{P_X P_Y^{\beta'}}{P_C^{\beta'}} \quad (V.277)$$

Если при этом

$$\left. \begin{aligned} (\vec{k}_I)_0 &> (\vec{k}_I)_0, \\ (\vec{k}_{II})_0 &> (\vec{k}_{II})_0, \end{aligned} \right\} \quad (V.278)$$

то условия (V.276) означают, что

$$\left. \begin{aligned} (\vec{k}_I)_0 &\ll (\vec{k}_{II})_0, \\ (\overleftarrow{k}_I)_0 &\ll (\overleftarrow{k}_{II})_0, \end{aligned} \right\} \quad (V.279)$$

т. е. что I стадия в данном случае протекает значительно медленнее второй, как в прямом, так и в обратном направлениях, являясь лимитирующей.

Другой случай: если

$$\left. \begin{aligned} (\vec{k}_I)_0 &\gg (\vec{k}_{II})_0, \\ (\overleftarrow{k}_I)_0 &\gg (\overleftarrow{k}_{II})_0, \end{aligned} \right\} \quad (V.280)$$

или

$$\left. \begin{aligned} (\vec{k}_I)_0 &\gg (\vec{k}_{II})_0, \\ (\overleftarrow{k}_I)_0 &\gg (\overleftarrow{k}_{II})_0, \end{aligned} \right\} \quad (V.281)$$

то II стадия является лимитирующей. Тогда уравнение (V.273) переходит в уравнение

$$\omega = \vec{k} \frac{P_A^{\beta'} P_C}{P_X^{\beta'}} - \overleftarrow{k} \frac{P_X^{\alpha'} P_Y}{P_A^{\alpha'}} \quad (V.282)$$

Напомним, что $P_A = P_{A_1} P_{A_2} \dots$; $P_C = P_{C_1} P_{C_2} \dots$; $P_X = P_{X_1} P_{X_2} \dots$; $P_Y = P_{Y_1} P_{Y_2} \dots$; уравнения (V.277) и (V.282) не обязательно получаются только при выполнении условий (V.276) и (V.280). Для того чтобы уравнение (V.273) переходило в уравнение (V.277) или (V.282), достаточно, чтобы выполнялись неравенства

$$\left. \begin{aligned} (\vec{k}_I)_0 P_A &\ll (\vec{k}_{II})_0 P_Y, \\ (\overleftarrow{k}_I)_0 P_X &\ll (\overleftarrow{k}_{II})_0 P_C, \end{aligned} \right\} \quad (V.283)$$

и соответственно

$$\left. \begin{aligned} (\vec{k}_I)_0 P_A &\gg (\vec{k}_{II})_0 P_Y, \\ (\overleftarrow{k}_I)_0 P_X &\gg (\overleftarrow{k}_{II})_0 P_C. \end{aligned} \right\} \quad (V.284)$$

Эти неравенства, вообще говоря, могут выполняться вследствие различий P_A и P_Y , P_X и P_C при сравнимых величинах констант скоростей стадий.

Таким образом, с точки зрения обобщенной схемы, наличие в знаменателе уравнения двух слагаемых указывает на сравнимость скоростей стадий. Если же знаменатель содержит только произведение парциальных давлений компонентов реакции, то это может указывать на различие скоростей соответствующих стадий.

Приведенные уравнения отвечают рассмотренным в предыдущем параграфе случаям кинетики реакций. При этом, если в данной реакции отсутствует тот или иной компонент схемы (IV.131), например, в I стадии образуется только промежуточное поверхностное соединение, но не продукты X_1 , X_2 , или во II стадии промежуточное поверхностное соединение разлагается без взаимодействия с другими веществами, т. е. отсутствуют вещества C_1, C_2, \dots , то можно считать такие компоненты участвующими в реакции со стехиометрическими коэффициентами ν , равными нулю. Следовательно, в уравнениях (V.273) — (V.275) при отсутствии в реакции веществ X или C, величина P_X^{ν} или P_C^{ν} равна единице. Поэтому общие уравнения сохраняют свою форму и при отсутствии некоторых компонентов схемы (IV.131).

Рассмотрим примеры применения обобщенных уравнений (V.273) — (V.275).

1. Реакция изомеризации $A=B$]

В данном случае реакция может быть представлена схемами (IV.68) или (IV.89). В обеих схемах $A_1=A$, $X=0$, $C=0$, $Y=B$, $I[K]=A_{(адс)}$ [схема (IV.68)] и $I[K]=B_{(адс)}$ [схема (IV.89)].

Подстановка этих символов в уравнение (V.273) дает следующее:

$$\omega = \frac{\pi}{f \sin \alpha \pi} \frac{(\vec{k}_I)_0 (\vec{k}_{II})_0 P_A - (\vec{k}_I)_0 (\vec{k}_{II})_0 P_B}{[(\vec{k}_I)_0 P_A + (\vec{k}_{II})_0 P_B]^{\alpha'} [(\vec{k}_I)_0 + (\vec{k}_{II})_0]^{\beta'}} \quad (V.285)$$

или

$$\omega = \vec{k} \frac{P_A - P_B/K}{[(\vec{k}_I)_0 P_A + (\vec{k}_{II})_0 P_B]^{\alpha'}} \quad (V.286)$$

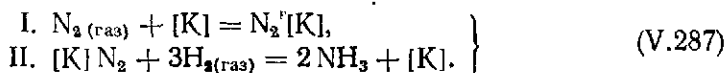
При $(\vec{k}_I)_0 \gg (\vec{k}_{II})_0$ (если II стадия оказывается лимитирующей) получается уравнение (V.98), являющееся обращением уравнения (V.106). [При $(\vec{k}_I)_0 \ll \ll (\vec{k}_{II})_0$ (когда I стадия лимитирующая) получается соответствующее уравнение (V.106).

В уравнения (V.273) — (V.275) не входят величины P_I , т. е. давления, отвечающие летучести промежуточного поверхностного соединения; следовательно, природа этого поверхностного соединения может сказываться на величине констант, но не на форме кинетического уравнения. Это видно и из того, что обе схемы (IV.68) и (IV.89) приводят к одному уравнению (V.285). Аналогичное положение мы могли наблюдать и раньше, получая кинетические уравнения на основе предположения об определенной лимитирующей стадии.

В самом деле, для рассматриваемой реакции $A=B$ принятие в качестве лимитирующей I стадии схем (IV.68) или (IV.89) в обоих случаях ведет к одинаковым по форме кинетическим уравнениям, различающимся лишь смыслом констант.

2. Синтез и разложение аммиака

В данном случае схеме (IV.131) отвечает схема [305]:



Здесь $A_1 = N_2$; $C_1 = C_2 = C_3 = H_2$; $X = 0$; $Y_1 = Y_2 = NH_3$; $I[K] = N_2[K]$. Подставляя эти символы в уравнение (V.273), получаем:

$$\omega = \frac{\pi}{f \sin \alpha' \pi} \frac{(\vec{k}_I)_0 (\vec{k}_{II})_0 P_{N_2} P_{H_2}^3 - (\vec{k}_I)_0 (\vec{k}_{II})_0 P_{NH_3}^2}{[(\vec{k}_I)_0 P_{N_2} + (\vec{k}_{II})_0 P_{NH_3}^2]^{\alpha'} [(\vec{k}_I)_0 + (\vec{k}_{II})_0 P_{H_2}^3]^{\beta'}} \quad (V.288)$$

ИЛИ

$$\omega = \frac{\vec{k}' P_{N_2} P_{H_2}^2 - \vec{k}' P_{NH_3}^2}{[(\vec{k}_I)_0 P_{N_2} + (\vec{k}_{II})_0 P_{NH_3}^2]^{\alpha'} [(\vec{k}_I)_0 + (\vec{k}_{II})_0 P_{H_2}^2]^{\beta'}} \quad (V.289)$$

Если I стадия схемы (V.287) является лимитирующей, то это означает, что $(\vec{k}_I)_0 P_{N_2} \ll (\vec{k}_{II})_0 P_{NH_3}^2$ и $(\vec{k}_I)_0 \ll (\vec{k}_{II})_0 P_{H_2}^2$, тогда уравнение (V.289) переходит в уравнение (V.247).

Эти примеры иллюстрируют общий характер уравнений (V.273)—(V.275), переходящих в частных случаях в уравнения, полученные в предположении об определенной лимитирующей стадии.

3. Реакция окиси углерода с водяным паром (V.220)

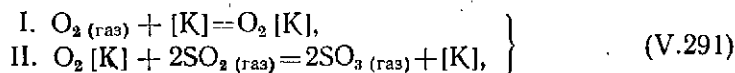
Схема этой реакции (V.221) отвечает общей схеме (IV.131) при $C_1 = CO$; $A_1 = H_2O$; $X_1 = H_2$; $Y_1 = CO_2$; $I [K] = O [K]$. Подстановка этих символов в уравнение (V.273) дает уравнение:

$$\omega = \frac{\vec{k}' P_{CO} P_{H_2O} - \vec{k}' P_{CO_2} P_{H_2}}{[(\vec{k}_I)_0 P_{H_2O} + (\vec{k}_{II})_0 P_{CO_2}]^{\alpha'} [(\vec{k}_I)_0 P_{H_2} + (\vec{k}_{II})_0 P_{CO}]^{\beta'}} \quad (V.290)$$

При $(\vec{k}_I)_0 P_{H_2O} \gg (\vec{k}_{II})_0 P_{CO_2}$ и $(\vec{k}_I)_0 P_{H_2} \gg (\vec{k}_{II})_0 P_{CO}$, т. е. если II стадия является лимитирующей, получается уравнение (V.226).

4. Окисление сернистого газа

Эта реакция может быть изображена схемой [305]:

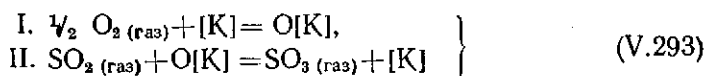


отвечающей общей схеме при $A_1 = O_2$; $C_1 = C_2 = SO_2$; $X = 0$ и $Y_1 = Y_2 = SO_3$. Подстановка этих символов в уравнение (V.273) дает:

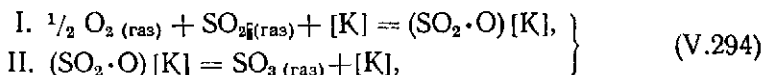
$$\omega = \frac{\vec{k}' P_{O_2} P_{SO_2}^2 - \vec{k}' P_{SO_3}^2}{[(\vec{k}_I)_0 P_{O_2} + (\vec{k}_{II})_0 P_{SO_3}^2]^{\alpha'} [(\vec{k}_{II})_0 P_{SO_2}^2 + (\vec{k}_I)_0]^{\beta'}} \quad (V.292)$$

Последнее уравнение при $(\vec{k}_I)_0 P_{O_2} \ll (\vec{k}_{II})_0 P_{SO_3}^2$ и $(\vec{k}_I)_0 \ll (\vec{k}_{II})_0 P_{SO_2}^2$ переходит в уравнение (V.237), отвечающее кинетике реакции на окисных катализаторах.

Другие возможные варианты двустадийной схемы:



ИЛИ



ведут к уравнениям:

$$\omega = \frac{\vec{k}' P_{O_2}^{0.5} P_{SO_2} - \vec{k}' P_{SO_3}}{[(\vec{k}_I)_0 P_{O_2}^{0.5} + (\vec{k}_{II})_0 P_{SO_3}]^{\alpha'} [(\vec{k}_I)_0 + (\vec{k}_{II})_0 P_{SO_2}]^{\beta'}} \quad (V.295)$$

и соответственно:

$$\omega = \frac{\vec{k}' P_{O_2}^{0.5} P_{SO_2} - \vec{k} P_{SO_3}}{[(\vec{k}_I)_0 P_{O_2}^{0.5} P_{SO_2} + (\vec{k}_{II})_0 P_{SO_3}]^{\alpha'} [(\vec{k}_I)_0 + (\vec{k}_{II})_0]^{\beta'}} \quad (V.296)$$

Уравнение (V.295) при $(\vec{k}_I)_0 \ll (\vec{k}_{II})_0 P_{SO_2}$ и $(\vec{k}_I)_0 P_{O_2}^{0.5} \ll (\vec{k}_{II})_0 P_{SO_3}$ переходит в уравнение

$$\omega = \vec{k} P_{O_2}^{0.5} \left(\frac{P_{SO_2}}{P_{SO_3}} \right)^{\alpha'} - \vec{k}' \left(\frac{P_{SO_3}}{P_{SO_2}} \right)^{\beta'}, \quad (V.297)$$

а при $(\vec{k}_I)_0 \gg (\vec{k}_{II})_0 P_{SO_2}$ и $(\vec{k}_I)_0 P_{O_2}^{0.5} \gg (\vec{k}_{II})_0 P_{SO_3}$ — в уравнение

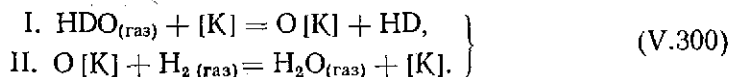
$$\omega = \vec{k} P_{SO_2} P_{O_2}^{0.5 \beta'} - \vec{k}' \left(\frac{P_{SO_3}}{P_{O_2}^{0.5 \alpha'}} \right). \quad (V.298)$$

Уравнение (V.297) качественно передает кинетические зависимости прямой реакции на платиновом катализаторе, а уравнение (V.298) — для обратной реакции. Количественного согласия с опытным уравнением (V.234) в данном случае нет. Последнее, по-видимому, указывает на невозможность выражения данной реакции простейшей двустадийной схемой.

5. Реакция изотопного обмена



Эта реакция, идущая на металлических и окисных катализаторах, может быть выражена схемой:



Подставляя в уравнение (V.273) величины $A=HDO$, $C=H_2$, и $X=HD$ и $Y=H_2O$, получаем [490]:

$$\omega = \frac{\vec{k}' P_{HDO} P_{H_2} - \vec{k} P_{HD} P_{H_2O}}{[(\vec{k}_I)_0 P_{HDO} + (\vec{k}_{II})_0 P_{H_2O}]^{\alpha'} [(\vec{k}_I)_0 P_{HD} + (\vec{k}_{II})_0 P_{H_2}]^{\beta'}} \quad (V.301)$$

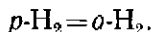
При

$$(\vec{k}_I)_0 P_{HDO} \ll (\vec{k}_{II})_0 P_{H_2O} \text{ и } (\vec{k}_I)_0 P_{HD} \ll (\vec{k}_{II})_0 P_{H_2} \quad (V.302)$$

уравнение (V.301) переходит в уравнение [490]:

$$\omega = \vec{k} P_{HDO} \left(\frac{P_{H_2}}{P_{H_2O}} \right)^{\alpha'} - \vec{k}' P_{HD} \left(\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} \right)^{\beta'}. \quad (V.303)$$

6. Реакция параорто-конверсии водорода на никелевых катализаторах (IV.132)



Эта реакция — интересный пример, показывающий применимость схемы (IV.131) в ее общем виде. В ней участвуют «меченые» молекулы одинаковой химической природы с разными направлениями ориентации ядерных спинов.

Реакция может быть выражена схемой (IV.133), согласующейся со схемой (IV.131) при $A_1=p\text{-}H_2$, $C_1=X_1=0$, $Y=o\text{-}H_2$. Так как каждая из стадий схемы (IV.133) представляет собой обращение другой

стадии, можно ни одну из них не считать лимитирующей. Предполагая реакцию протекающей в области средних заполнений поверхности, можно считать изменения свободной энергии в обеих стадиях близкими, так что различие энтальпийных членов будет компенсироваться разницей энтропийных слагаемых. Молекулы пара- и орто-водорода, адсорбируясь на поверхности катализатора в атомарной форме, теряют свою специфику. В ходе десорбции этих атомов в виде молекул соотношение образующихся пара- и орто-модификаций должно отвечать их равновесному составу при данной температуре.

При комнатных и более высоких температурах равновесный состав отвечает соотношению:

$$\frac{P_{o-H_2}}{P_{p-H_2}} = K = 3, \quad (V.304)$$

Отсюда вытекают возможные отношения скоростей стадий:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\overleftarrow{k}_I)_0}{\overrightarrow{k}_{II})_0} &\approx \frac{1}{3}, \\ \frac{\overleftarrow{k}_I)_0}{\overleftarrow{k}_{II})_0} &\approx 1, \end{aligned} \right\} \quad (V.305)$$

в соответствии с уравнениями (V.269) и (V.304).

Действительно, для поддержания равновесного состава необходимо, чтобы десорбция атомов водорода в виде орто-модификации протекала в три раза быстрее, чем в виде пара-модификации. Скорость адсорбции водорода с диссоциацией на атомы, очевидно, должна быть практически одинаковой для обеих модификаций, что и ведет к соотношению (V.305).

Возможны и обратные соотношения

$$\left. \begin{aligned} \frac{\overleftarrow{k}_I)_0}{\overrightarrow{k}_{II})_0} &\approx 1, \\ \frac{\overleftarrow{k}_I)_0}{\overleftarrow{k}_{II})_0} &\approx 3, \end{aligned} \right\} \quad (V.306)$$

удовлетворяющие условиям (V.269) и (V.304), но такой случай, по-видимому, менее вероятен.

Схеме (IV.133) отвечает уравнение:

$$\omega = \frac{4\pi^2}{f^2 \sin^2 \alpha' \pi} \frac{(\overleftarrow{k}_I)_0 (\overrightarrow{k}_{II})_0 P_{p-H_2} - (\overleftarrow{k}_I)_0 (\overleftarrow{k}_{II})_0 P_{o-H_2}}{[(\overleftarrow{k}_I)_0 P_{p-H_2} + (\overleftarrow{k}_{II})_0 P_{o-H_2}]^{\alpha'} [(\overleftarrow{k}_I)_0 + (\overleftarrow{k}_{II})_0]^{\beta'}}. \quad (V.307)$$

Учитывая равенства (V.304), (V.305) и (V.269) и обозначая

$$\left. \begin{aligned} P_{p-H_2} &= y P_{H_2}, \\ P_{o-H_2} &= (1-y) P_{H_2}, \end{aligned} \right\} \quad (V.307a)$$

получаем из уравнения (V.307) кинетическое уравнение [321, 1304]:

$$\omega = k P_{H_2}^{\beta} (4y-1), \quad (V.308)$$

где

$$k = \frac{4^{\alpha} \pi^2 (\bar{k}_1)_{0'}^{\alpha'} (\bar{k}_1)_{0}^{\beta'}}{f^2 \sin^2 \alpha' \pi} \quad (\text{V.308a})$$

или

$$\omega = k'(1-x), \quad (\text{V.309})$$

где x — степень превращения и

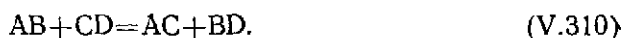
$$k' = k P_{H_2}^{\beta} \gamma, \quad (\text{V.309a})$$

(γ — численный множитель).

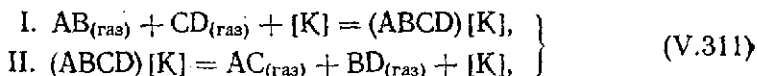
Уравнение (V.308) [или (V.309)] при $\beta' = 0,6$ согласуется с опытной зависимостью кинетики реакции от изменения общего давления водорода [см. уравнение (V.12)] [321]. При постоянном общем давлении оно переходит в уравнение I порядка, как этого требует теория реакций изотопного обмена [417, 542, 644]. Последнее вытекает из того, что при стационарном состоянии, когда степень покрытия поверхности катализатора веществом данной химической природы не изменяется, скорость реакции независимо от ее механизма должна быть пропорциональна концентрации меченых атомов (или меченых молекул) в реакционной системе, т. е. реакция должна идти по уравнению I порядка.

Уравнения (V.308) и (V.309) отвечают требованиям термодинамики, так как при равновесии $y = 1/4$, $x = 1$ и $\omega = 0$. Они могут быть получены и из выражений для скорости адсорбции и десорбции на неоднородной поверхности.

7. Реакции, отвечающие дублетной схеме мультиплетной теории катализа



Они также могут быть охвачены схемой (IV.131) [305]:



соответствующей схеме (IV.131) при $A_1 = AB$; $A_2 = CD$, $X = 0$, $C = 0$, $Y_1 = AC$, $Y_2 = BD$. Подставляя эти выражения в уравнение (V.273), получаем:

$$\omega = \frac{\bar{k}' P_{AB} P_{CD} - \bar{k}' P_{AC} P_{BD}}{[(\bar{k}_1)_{0'} P_{AB} P_{CD} + (\bar{k}_{11})_{0'} P_{AC} P_{BD}]^{\alpha'} [(\bar{k}_1)_{0} + (\bar{k}_{11})_{0}]^{\beta'}}. \quad (\text{V.312})$$

Это уравнение переходит в частные случаи, отвечающие уравнениям (V.277) и соответственно (V.282):

$$\omega = \bar{k} \frac{P_{AB} P_{CD}}{P_{AC} P_{BD}^{\alpha'}} - \bar{k} P_{AC} P_{BD}^{\beta'} \quad (\text{V.313})$$

и

$$\omega = \bar{k} P_{AB} P_{CD}^{\beta'} - \bar{k} \frac{P_{AC} P_{BD}}{P_{AB} P_{CD}^{\alpha'}} \quad (\text{V.314})$$

[если лимитирующей является, соответственно, I или II стадия схемы (V.311)].

Если реакция протекает в области больших заполнений поверхности, то этому случаю отвечает уравнение, вытекающее из уравнения (V.275):

$$\omega = \frac{(\bar{k}_1)_{0'} (\bar{k}_{11})_{0'} P_{AB} P_{CD} - (\bar{k}_1)_{0} (\bar{k}_{11})_{0'} P_{AC} P_{BD}}{\beta f e^{-f} [(\bar{k}_1)_{0'} P_{AB} P_{CD} + (\bar{k}_{11})_{0'} P_{AC} P_{BD}]} \quad (\text{V.315})$$

Это уравнение в частных случаях, при $(\vec{k}_1)_0 P_{AB} P_{CD} \ll (\vec{k}_{II})_0 P_{AC} P_{BD}$ и $(\vec{k}_1)_0 P_{AB} P_{CD} \gg (\vec{k}_{II})_0 P_{AC} P_{BD}$ дает уравнения:

$$\omega = \vec{k} \frac{P_{AB} P_{CD}}{P_{AC} P_{BD}} - \overleftarrow{k} \quad (V.316)$$

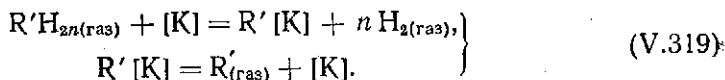
и

$$\omega = \vec{k} - \overleftarrow{k} \frac{P_{AC} P_{BD}}{P_{AB} P_{CD}}. \quad (V.317)$$

8. Дегидрирование спиртов, углеводов и аминов
Эти реакции можно представить общим уравнением:



(R' — ненасыщенный или ароматический углеводород, альдегид, кетон, имид и т. п.) и схемой:



Обратные реакции гидрирования отвечают обращенному уравнению (V.318) и обращенной схеме (V.319). Эта схема соответствует схеме (IV.131) при $A_1 = R'H_{2n}$; $C_1 = 0$; $X_1 = X_2 = \dots X_{(n)} = H_2$; $Y_1 = R'$.

Из уравнения (V.273) мы в данном случае получаем:

$$\omega = \frac{\vec{k}' P_{R'H_{2n}} - \overleftarrow{k}' P_{R'} P_{H_2}^n}{[(\vec{k}_1)_0 P_{R'H_{2n}} + (\vec{k}_{II})_0 P_{R'}]^{a'} [(\vec{k}_1)_0 P_{H_2}^n + (\vec{k}_{II})_0]^{b'}}. \quad (V.320)$$

Если I стадия является лимитирующей, то $(\vec{k}_1)_0 P_{R'H_{2n}} \ll (\vec{k}_{II})_0 P_{R'}$ и $(\vec{k}_1)_0 P_{H_2}^n \ll (\vec{k}_{II})_0$. Тогда

$$\omega = \vec{k} \frac{P_{R'H_{2n}}}{P_{R'}^{a'}} - \overleftarrow{k} P_{R'}^{b'} P_{H_2}^n; \quad (V.321)$$

если же скорость процесса определяется скоростью II стадии, то:

$$(\vec{k}_1)_0 P_{R'H_{2n}} \gg (\vec{k}_{II})_0 P_{R'} \quad \text{и} \quad (\vec{k}_1)_0 P_{H_2}^n \gg (\vec{k}_{II})_0$$

и

$$\omega = \vec{k} \frac{P_{R'H_{2n}}^{b'}}{P_{H_2}^{n b'}} - \overleftarrow{k} \frac{P_{R'} P_{H_2}^{n a'}}{P_{RH_{2n}}^{a'}}. \quad (V.322)$$

В области больших заполнений поверхности из уравнения (V.275) и схемы (V.319) имеем:

$$\omega = \frac{\vec{k}' P_{R'H_{2n}} - \overleftarrow{k}' P_{R'} P_{H_2}^n}{(\vec{k}_1)_0 P_{R'H_{2n}} + (\vec{k}_{II})_0 P_{R'}}. \quad (V.323)$$

Уравнения (V.322) и (V.323) находятся в соответствии с рассмотренным выше уравнением кинетики дегидрирования изопропилового спирта. Уравнение (V.323) отвечает уравнению кинетики дегидрирова-

ния различных классов соединений, принимаемому А. А. Баландиным с сотрудниками [471, 482, 483]. Уравнение (V.321) в обратном направлении соответствует уравнению (V.208), рассмотренному выше для кинетики гидрирования этилена.

Отметим частный случай дегидрирования спиртов, если концентрация водорода мала (например, в случае реакции в жидкой фазе). Скорость реакции на данной группе мест поверхности, различающихся величиной энергии активации не более чем на dE , согласно уравнению (V.264), выразится следующим образом:

$$d\omega = \frac{(\vec{k}_1)_i (\vec{k}_{II})_i P_1 - (\vec{k}_1)_i (\vec{k}_{II})_i P_2 P_3}{(\vec{k}_{II})_i + (\vec{k}_1)_i P_1 + (\vec{k}_{II})_i P_2 + (\vec{k}_1)_i P_3} ds, \quad (V.324)$$

где индексы 1, 2 и 3 относятся соответственно к спирту, альдегиду (или кетону) и водороду.

Если $(\vec{k}_{II})_i \ll (\vec{k}_1)_i P_1 + (\vec{k}_{II})_i P_2 + (\vec{k}_1)_i P_3$ (т. е. II стадия является лимитирующей), тогда

$$d\omega = \frac{(\vec{k}_{II})_i P_1 - \left(\frac{\vec{k}_1}{\vec{k}_{II}}\right)_i (\vec{k}_{II})_i P_2 P_3}{P_1 + \left(\frac{\vec{k}_{II}}{\vec{k}_1}\right)_i P_2 + \left(\frac{\vec{k}_i}{\vec{k}_1}\right)_i P_3} ds. \quad (V.325)$$

Учитывая соотношения (V.272), имеем:

$$d\omega = \frac{(\vec{k}_{II})_0 P_1 - \frac{(\vec{k}_1)_0}{(\vec{k}_{II})_0} (\vec{k}_{II})_0 P_2 P_3}{P_1 + \frac{(\vec{k}_{II})_0}{(\vec{k}_1)_0} P_2 + \frac{(\vec{k}_1)_0}{(\vec{k}_1)_0} e^{fs} P_3} e^{fs} ds. \quad (V.325a)$$

Если последнее слагаемое в знаменателе мало по сравнению с другими, то тогда

$$d\omega \approx \frac{(\vec{k}_{II})_0 \left[P_1 - \frac{1}{K} P_2 P_3 \right] e^{fs}}{P_1 + \frac{(\vec{k}_{II})_0}{(\vec{k}_1)_0} P_2} ds. \quad (V.325b)$$

Интегрирование этого уравнения по всей поверхности катализатора приведет к выражению, не отличающемуся от выражения для скорости реакции в идеальном адсорбированном слое [488]. При $(\vec{k}_{II})_0 \ll (\vec{k}_1)_0$ будет также выполняться неравенство $(\vec{k}_{II})_0 \ll (\vec{k}_1)_0$ и уравнение (V.325b) в прямом направлении перейдет в уравнение нулевого порядка.

Реакции дегидрирования циклогексана в области средних заполнений поверхности катализатора должно отвечать уравнение

$$\omega = \frac{\vec{k}' P_{C_6H_{12}} - \vec{k} P_{C_6H_6} P_{H_2}^3}{[(\vec{k}_1)_0 P_{C_6H_{12}} + (\vec{k}_{II})_0 P_{C_6H_6}]^{\alpha'} [(\vec{k}_{II})_0 + (\vec{k}_1)_0 P_{H_2}^3]^{\beta'}}. \quad (V.326)$$

Уравнение (V.326) при $\alpha' = 1$ отвечает области больших заполнений поверхности, а при $\alpha' = 0$ — области Генри. В частных случаях оно даст уравнения, вытекающие из уравнений (V.321) и (V.322):

$$\omega = k \frac{P_{C_6H_{12}}}{P_{C_6H_6}^{\alpha'}} = k P_{C_6H_6}^{\beta'} P_{H_2}^3 \quad (V.327)$$

и

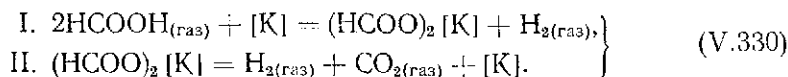
$$\omega = k \frac{P_{C_6H_{12}}^{\beta'}}{P_{H_2}^{\beta'}} = k \frac{P_{C_6H_6} P_{H_2}^{\beta \alpha'}}{P_{C_6H_{12}}^{\alpha'}} \quad (V.328)$$

Уравнение (V.327) при $\alpha' = 1$ согласуется с уравнением, найденным М. Я. Каганом и Р. М. Флидом для дегидрирования циклогексана на палладии [578], а также с данными И. В. Калечица с сотрудниками [491] для реакции на нанесенном платиновом катализаторе. Оно согласуется также при $\alpha' = 0$ с уравнением I порядка, полученным М. Я. Каганом и Н. А. Щегловой для реакции на платине [580].

Реакция разложения муравьиной кислоты, идущая в присутствии металлических катализаторов при невысоких температурах в основном в направлении дегидрирования:



может быть также выражена приближенной схемой, аналогичной схеме (V.319):

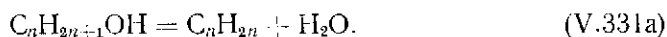


Такая схема соответствует данным для реакции на никелевом катализаторе [927], согласно которым в ходе процесса вероятно накопление поверхностного формиата до почти полного покрытия. Поэтому, применяя уравнение (V.275), получаем:

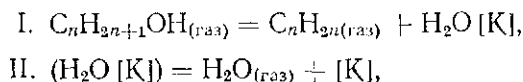
$$\omega = \frac{(\bar{k}_I)_0 (\bar{k}_{II})_0 P_{HCOOH}^2 - (\bar{k}_I)_0 (\bar{k}_{II})_0 P_{H_2}^2 P_{CO_2}}{\beta f e^{-j} [(\bar{k}_I)_0 P_{HCOOH}^2 + (\bar{k}_{II})_0 P_{H_2}^2 P_{CO_2}]} \quad (V.331)$$

Если скорость процесса определяется скоростью разложения поверхностного формиата, то II стадия схемы (V.330) должна быть медленной и, следовательно, можно считать выполненными условия (V.281). Тогда, поскольку реакция идет в условиях, когда она практически необратима, уравнение (V.331) должно перейти в уравнение нулевого порядка. Последнее было экспериментально показано И. С. Нагишкиной и автором [1154] в большом интервале изменений параметров. Если I стадия схемы (V.330) протекает быстро, то замена карбоксильного водорода на дейтерий в HCOOH не должна вести к заметному кинетическому изотопному эффекту. Это было экспериментально показано нами. II стадия схемы (V.330) может, в свою очередь, состоять из нескольких стадий.

9. Реакции дегидратации спиртов (IV.134)



Реакция может быть представлена схемой (IV.135)



отвечающей схеме (IV.131) при $A_1 = C_n H_{2n+1} OH$, $C_1 = 0$, $X_1 = C_n H_{2n}$, $Y_1 = H_2 O$.

Из уравнения (V.273) следует:

$$\omega = \frac{\vec{k} P_1 - \overleftarrow{k} P_2 P_3}{[(\vec{k}_1)_0 P_1 + (\overleftarrow{k}_{II})_0 P_3]^{\alpha'} [(\vec{k}_1)_0 P_2 + (\overleftarrow{k}_{II})_0]^{\beta'}} \quad (V.332)$$

где индексы 1, 2 и 3 относятся соответственно к $C_n H_{2n+1} OH$, $C_n H_{2n}$ и $H_2 O$. Это уравнение при $\alpha' = 1$ и $\beta' = 0$ отвечает области больших заполнений, а при $\alpha' = 0$ и $\beta' = 1$ — области малых заполнений поверхности катализатора.

Если лимитирующей стадией при протекании реакции на окиси алюминия и других окислах в некоторых случаях является II стадия, то уравнение (V.332) переходит в уравнение

$$\omega = \vec{k} \frac{P_1^{P_1}}{P_2^{P_2}} - \overleftarrow{k} \frac{P_2^{P_2} P_3}{P_3^{P_3}} \quad (V.333)$$

Если же лимитирующей является I стадия, то ей отвечает уравнение

$$\omega = \vec{k} \frac{P_1}{P_3^{\alpha'}} - \overleftarrow{k} P_2 P_3^{\beta'} \quad (V.334)$$

При $\alpha' = 1$ и $\beta' = 0$ эти уравнения передают закономерности для больших заполнений поверхности катализатора, а при $\alpha' = 0$ и $\beta' = 1$ — в области Генри.

Применимость обобщенной схемы (IV.131) для различных реакций и переход общего уравнения в частные уравнения, отвечающие тем или иным лимитирующим стадиям, показывают возможность использования этой схемы при трактовке кинетических данных. Особенностью схемы и вытекающих из нее уравнений является также то, что в них фигурируют в качестве постоянных величины констант скоростей стадий. Если учесть соотношение линейности, то видно, что постоянные кинетических уравнений должны содержать в общем случае константы этого соотношения и константы равновесия стадий.

Так, уравнение (V.275) при $A_1 = A$, $C_1 = C$, $X_1 = X$ и $Y_1 = Y$ по форме совпадает с уравнениями для идеального адсорбированного слоя при лимитирующей стадии — поверхностном акте реакции [см., например, уравнение (IV.38)]. В уравнении (IV.38) постоянные при парциальных давлениях компонентов реакции, входящие в знаменатель этого уравнения, имеют смысл адсорбционных коэффициентов. Здесь же, в уравнении (V.275), обе постоянные в знаменателе не могли бы быть адсорбционными коэффициентами, так как исходная схема основана на предположении об образовании только одного промежуточного поверхностного соединения. Разделив в уравнении (V.275) числитель и знаменатель на величину $(\vec{k}_{II})_0$, получим:

$$\omega = \frac{\vec{k} P_A P_C - \overleftarrow{k} P_X P_Y}{\frac{(\vec{k}_1)_0}{(\vec{k}_{II})_0} P_A + \frac{(\vec{k}_{II})_0}{(\vec{k}_{II})_0} P_Y} \quad (V.335)$$

В случае, когда в реакции, скорость которой отвечает уравнению (V.335), $C = 0$ и $Y_1 = Y$, то

$$\frac{(\vec{k}_{II})_0}{(\vec{k}_{II})_0} = (\alpha_Y)_0 \quad (V.336)$$

т. е. постоянная при P_Y в знаменателе может рассматриваться как адсорбционный коэффициент поверхностного соединения, образующегося из продукта реакции на местах с наибольшей адсорбционной способностью. Однако это лишь один из частных случаев, при котором другая постоянная в знаменателе все равно сохраняет смысл отношения констант скоростей обеих стадий (а не адсорбционного коэффициента). Тогда отношение констант у первого слагаемого в знаменателе, как видно из равенств (V.271), выразится следующим образом:

$$\frac{\vec{k}_I)_0}{(\vec{k}_{II})_0} = \frac{G_I (K_I)_0^\alpha}{G_{II} (K_{II})_0^\beta}. \quad (V.337)$$

Если II стадия в обратном направлении аналогична I стадии в прямом направлении, то тогда можно принять:

$$G_I = G_{II}. \quad (V.338)$$

Условие (V.338) должно выполняться для реакций, в которых исходные вещества и продукты имеют сходную химическую природу (например, для реакций изотопного обмена). Такие реакции в работе [305] названы симметричными и условию к ним отнесена также реакция (V.310). Примером симметричной реакции является реакция пара-ортоконверсии водорода.

Если у симметричных реакций

$$K_I = K_{II}, \quad (V.339)$$

то из отношения (V.337) и условий (V.338), (V.339) и (III.153) имеем:

$$\frac{\vec{k}_I)_0}{(\vec{k}_{II})_0} = 1, \quad (V.340)$$

т. е. для реакции (V.262), если она симметрична, получаем:

$$\omega = \frac{\vec{k}' P_A P_C - \overleftarrow{k}' P_X P_Y}{P_A + (a_Y)_0 P_Y}. \quad (V.341)$$

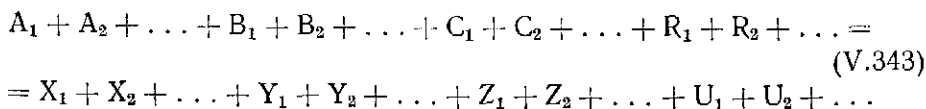
Поэтому для дублетной реакции (V.310), если она симметрична, уравнение (V.335) можно переписать так:

$$\omega = \frac{\vec{k}' P_{AB} P_{CD} - \overleftarrow{k}' P_{AC} P_{BD}}{P_{AB} + (a_{BD})_0 P_{BD}}, \quad (V.342)$$

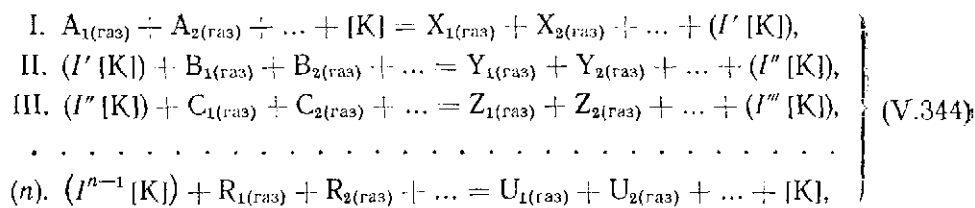
где постоянные включены в \vec{k}' и \overleftarrow{k}' . Следовательно, равенство единице постоянной при P_{AB} в знаменателе может свидетельствовать о симметричности реакции.

Разумеется, схема (IV.131) не универсальна. Охватывая многочисленные реакции, она в то же время не может отразить протекание некоторых сложных реакций (например, реакций окисления). Это, по-видимому, обусловлено упрощенностью схемы, что, однако, не умаляет ее достоинств и возможности применения во многих случаях.

Рассмотрим в заключение более сложный случай протекания реакций, который также может быть сведен в двустадийной схеме (IV.131). Представим реакцию



схемой:



причем первые две стадии являются медленными, остальные — быстрыми (число их несущественно), т. е. лимитирующая стадия отсутствует. Такой случай рассматривался в работе [1152] на примере реакции синтеза аммиака (см. стр. 219).

Для каждой стадии в прямом и обратном направлениях, идущей на i -том месте (или i -той группе мест) неоднородной поверхности может быть написано следующее выражение ее скорости:

$$\left. \begin{array}{l}
 \vec{v}_{\text{I}})_i = (\vec{k}_{\text{I}})_i P_A (\sigma_0)_i, \\
 \overleftarrow{v}_{\text{I}})_i = (\overleftarrow{k}_{\text{I}})_i P_X (\sigma_{\text{I}})_i, \\
 \vec{v}_{\text{II}})_i = (\vec{k}_{\text{II}})_i P_B (\sigma_{\text{I}})_i, \\
 \overleftarrow{v}_{\text{II}})_i = (\overleftarrow{k}_{\text{II}})_i P_Y (\sigma_{\text{II}})_i, \\
 \vec{v}_{\text{III}})_i = (\vec{k}_{\text{III}})_i P_C (\sigma_{\text{II}})_i, \\
 \overleftarrow{v}_{\text{III}})_i = (\overleftarrow{k}_{\text{III}})_i P_Z (\sigma_{\text{III}})_i, \\
 \dots
 \end{array} \right\} \quad (V.345)$$

и т. д., где P_A, P_B, P_X, \dots — произведения соответствующих парциальных давлений [см. соотношение (IV.137)], $(\sigma_0)_i, (\sigma_{\text{I}})_i, (\sigma_{\text{II}})_i$ — вероятности того, что i -тые места соответственно свободны или заняты промежуточным поверхностным соединением $(I' [K]), (I'' [K]), \dots$ и т. д. [или $(\sigma_0)_i, (\sigma_{\text{I}})_i, (\sigma_{\text{II}})_i$ — соответствующие степени покрытия группы мест]. Поскольку все стадии (кроме I и II) принимаются быстрыми, их можно считать практически равновесными. Тогда величины констант равновесия этих стадий на данной группе мест выразятся следующим образом:

$$(K_{\text{III}})_i = \frac{P_Z (\sigma_{\text{III}})_i}{P_C (\sigma_{\text{II}})_i}, \quad (V.346)$$

$$\dots \\
 (K_{(n)})_i = \frac{P_U (\sigma_0)_i}{P_R (\sigma_{(n-1)})_i} \quad (V.347)$$

(коэффициенты пропорциональности, связывающие величины σ с концентрацией соответствующих поверхностных соединений, сокращаются). Отсюда, подставляя значение $(\sigma_{(n-1)})_i$ из каждого выражения (V.347) в предыдущее, находим из системы уравнений (V.346)–(V.347):

$$(\sigma_{\text{II}})_i = \frac{(\sigma_0)_i P_Z \dots P_U}{(K_{\text{III}})_i \dots (K_{(n)})_i P_C \dots P_R} \quad (V.348)$$

Из уравнений (V.345) и (V.348) имеем:

$$\left. \begin{aligned} \vec{v}_{Ii} &= \vec{k}_{Ii} P_A (\sigma_0)_i \\ \vec{v}_{Ii} &= \vec{k}_{Ii} P_X (\sigma_1)_i \\ \vec{v}_{IIi} &= \vec{k}_{IIi} P_B (\sigma_1)_i \\ \vec{v}_{IIi} &= \frac{(k_{II})_i}{(K_{III})_i \dots (K_{(n)})_i} \cdot \frac{P_Y P_Z \dots P_U}{P_C \dots P_R} (\sigma_0)_i \end{aligned} \right\} \quad (\text{V.349})$$

В уравнения (V.349) входит выражение скорости II стадии в обратном направлении, которое формально может быть представлено в виде:

$$\vec{v}_{IIi} = \vec{k}'_{IIi} P'_Y (\sigma_0)_i, \quad (\text{V.350})$$

где

$$\vec{k}'_{IIi} = \frac{\vec{k}_{IIi}}{(K_{III})_i \dots (K_{(n)})_i} \quad (\text{V.351})$$

и

$$P_{Y'} = \frac{P_Y P_Z \dots P_U}{P_C \dots P_R}. \quad (\text{V.352})$$

Следовательно, система уравнений (V.349) формально соответствует двустадийной схеме, аналогичной схеме (IV.131), в которой, однако, во II стадии константа скорости ее в обратном направлении выражается соотношением (V.351), и в этой стадии множитель $P_{Y'}$ может условно рассматриваться как выражение парциального давления продуктов Y' (V.352). Простейшим случаем является протекание реакции на равномерно-неоднородной поверхности катализатора, причем концентрации промежуточных поверхностных соединений, образующихся в быстрых стадиях, можно считать малыми и принять, что энергия связи их с поверхностью не зависит от места поверхности [1152]. Это означает, что величины констант равновесия $(K_{III})_i \dots (K_{(n)})_i$ не будут зависеть от места поверхности и зависимость константы \vec{k}'_{IIi} от места поверхности определится соответствующей зависимостью \vec{k}_{IIi} . Тогда, в соответствие с уравнением (V.273), для протекания реакции в области средних заполнений поверхности получается выражение:

$$\omega = \vec{v} - \vec{v}' = \frac{\pi \left[\vec{k}_{I0} \vec{k}_{II0} P_A P_B - \vec{k}'_{II0} \frac{\vec{k}_{II0}}{K_{III} \dots K_{(n)}} \frac{P_X P_Y P_Z \dots P_U}{P_C \dots P_R} \right]}{f \sin \alpha \pi \left[\vec{k}_{I0} P_A + \frac{\vec{k}_{II0}}{K_{III} \dots K_{(n)}} \frac{P_Y P_Z \dots P_U}{P_C \dots P_R} \right]^a \left[\vec{k}'_{II0} P_X + \vec{k}_{II0} P_B \right]^b} \quad (\text{V.353})$$

Это уравнение может быть преобразовано в следующее [с учетом соотношения (I.49)]:

$$\omega = \frac{k' P_A^\beta P_X^a \left[1 - \frac{P_X P_Y P_Z \dots P_U}{K P_A P_B P_C \dots P_R} \right]}{\left[\frac{\vec{k}_{I0} P_X}{\vec{k}_{II0} P_B} + \frac{P_X P_Y P_Z \dots P_U}{K P_A P_B P_C \dots P_R} \right]^a \left[1 + \frac{\vec{k}_{I0} P_X}{\vec{k}_{II0} P_B} \right]^b}, \quad (\text{V.354})$$

где K — константа равновесия реакции (V.343),

$$k' = \frac{\pi \vec{k}_{I0}^\beta \vec{k}'_{II0}{}^a}{f \sin \alpha \pi}. \quad (\text{V.355})$$

Предельные случаи уравнения (V.354) определяются соотношением скоростей I стадии в обратном направлении и II стадии в прямом направлении (т. е. соотношением скоростей разложения промежуточного поверхностного соединения до исходных веществ и его взаимодействия с превращением в конечный продукт).

Вблизи равновесия выражение $\frac{P_X P_Y P_Z \dots P_U}{K P_A P_B P_C \dots P_R}$ близко к единице, и если

$$\frac{(\overleftarrow{k}_I)_0 P_X}{(\overrightarrow{k}_{II})_0 P_B} \ll 1, \quad (V.356)$$

то уравнение (V.354) перейдет в уравнение:

$$\omega = k'' P_A \left(\frac{P_B P_C \dots P_R}{P_Y P_Z \dots P_U} \right)^\alpha \left[1 - \frac{P_X P_Y P_Z \dots P_U}{K P_A P_B P_C \dots P_R} \right], \quad (V.357)$$

где

$$k'' = k' k^\alpha. \quad (V.358)$$

Вдали от равновесия выражение $\frac{P_X P_Y P_Z \dots P_U}{K P_A P_B P_C \dots P_R}$ при малых концентрациях продуктов станет как угодно малым, и тогда может осуществиться неравенство

$$\frac{(\overleftarrow{k}_I)_0 P_X}{(\overrightarrow{k}_{II})_0 P_B} \gg \frac{P_X P_Y P_Z \dots P_U}{K P_A P_B P_C \dots P_R}, \quad (V.359)$$

при сохранении неравенства (V.356). При этом уравнение (V.354) перейдет в уравнение:

$$\omega = k_1 P_A^\beta P_B^\alpha, \quad (V.360)$$

где

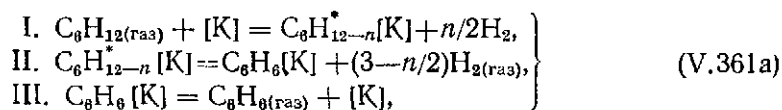
$$k_1 = \frac{\pi (\overleftarrow{k}_I)_0^\beta (\overrightarrow{k}_{II})_0^\alpha}{f \sin \alpha \pi}. \quad (V.360a)$$

Таким образом, как видно из приведенного вывода, если процесс протекает через ряд последовательных стадий с последовательным образованием и разложением соответствующих промежуточных поверхностных соединений, то при наличии двух медленных стадий реакция также может быть охвачена двустадийной схемой (IV.131). При этом может быть просто получено общее уравнение кинетики, если принять, что остальные стадии практически равновесны и концентрации образующихся в этих стадиях промежуточных поверхностных соединений малы, а энергия связи их с поверхностью мало зависит от места поверхности. Без принятия последних предположений получаются более сложные выражения кинетических уравнений. Как видно, число быстрых стадий в данном случае несущественно, если они практически равновесны.

Данная трактовка была применена А. А. Андреевым и автором [1215] для объяснения полученных результатов изучения кинетики дегидрирования циклогексана в бензол на никелевом катализаторе вдали от равновесия в проточно-циркуляционной системе. В этой работе было показано, что при парциальных давлениях циклогексана выше 100 мм рт. ст. скорость реакции описывается уравнением нулевого порядка, а ниже 100 мм рт. ст.—уравнением:

$$v = k P_{C_6H_{12}}^{0.5}. \quad (V.361)$$

Эти закономерности трактуются на основании предположения о протекании реакции по схеме:



в которой I стадия — образование радикалоподобного поверхностного соединения $C_6H_{12-n}^*[K]$ — принимается быстрой, а остальные — медленными.

Предполагается, что реакция при давлениях C_6H_{12} выше 100 мм рт. ст. протекает в области, близкой к насыщению поверхности, а ниже 100 мм рт. ст. — в области средних заполнений. В последнем случае получается уравнение, аналогичное общему уравнению (V.354), из которого следует в пренебрежении обратной реакцией уравнение:

$$\omega = kP_{C_6H_{12}}^\beta, \quad (\text{V.361б})$$

согласующееся с опытным при $\beta=0,5$. Аналогичным образом, для области больших заполнений поверхности получается уравнение нулевого порядка, в согласии с опытом. Здесь, в отличие от других трактовок кинетических закономерностей дегидрирования циклогексана, не предполагалось наличие какой-либо одной лимитирующей стадии.

Ранее эти случаи рассмотрены в работе [1152] применительно к реакции синтеза аммиака. Уравнение (V.354) отвечает общему уравнению (V.255), уравнение (V.360) — уравнению (V.253), полученным в той же работе [1152], уравнение (V.357) отвечает уравнению (V.247).

6. Влияние изменения параметров процесса на кинетику реакции

Протекание реакции на неоднородных поверхностях катализаторов вносит свою специфику в отношении влияния параметров ведения процессов на их кинетику (кроме изменений, рассмотренных в главе IV).

Неоднородная поверхность катализатора состоит из набора мест с разной адсорбционной способностью и каталитической активностью. Вероятность σ_i заполнения каждого из них при данном равновесном давлении p определяется соотношением (III.51):

$$\sigma_i = \frac{p}{p + b_i}.$$

Как указывалось в главе III, для протекания реакции выгодно, чтобы адсорбционная связь была не очень слабой и не очень прочной.

Показателем прочности адсорбционной связи на разных местах неоднородной поверхности могут служить значения характеристических теплот адсорбции q_i и связанные с ними величины адсорбционных коэффициентов a_i или упругости десорбции b_i . Чем прочнее адсорбционная связь, тем меньше значение b_i .

Как видно из соотношения линейности, при больших значениях b_i энергия активации E_i велика, т. е. скорость реакции мала. При малых значениях b_i образующиеся промежуточные поверхностные соединения окажутся слишком прочными и скорость их разложения, необходимого для протекания реакции, будет мала.

Отсюда следует, что места поверхности, которым соответствуют очень большие и очень малые значения b_i , не будут играть существенной роли в каталитическом процессе. Наиболее вероятно, если p не очень велико и не очень мало, что места, характеризующиеся малыми значениями b_i , будут практически полностью покрыты реагирующими веществами, а места, отвечающие большим значениям b_i , будут полностью свободны.

Вклад скорости реакции на таких местах в суммарную скорость процесса будет незначителен. Напротив, на некоторых участках поверхности, характеризующихся определенными, не очень большими и не очень малыми, т. е. оптимальными значениями энергии адсорбции $q_{\text{опт}}$, а также соответствующими значениями $a_{\text{опт}}$ и $b_{\text{опт}}$, скорость реакции будет наиболее велика, и вклад этих мест в суммарную скорость реакции будет наиболее значительным (если число таких мест не очень мало). При изменении температуры величины b_i будут изменяться [см. уравнение (III.48)], в результате чего места поверхности, оптимальные при одной температуре, могут перестать быть оптимальными при другой температуре. Следовательно, изменение температуры должно сдвигать реакцию с одних оптимальных мест поверхности катализатора на другие. Если относительное число таких мест (или их доля в общем количестве мест) будет одинаково, то этот факт не скажется на скорости реакции.

В других случаях, когда доля мест с разной адсорбционной способностью различна, такой сдвиг реакции на другие места может привести к изменению суммарной скорости процесса (кроме ее изменения за счет температурной зависимости). Таким образом, если оптимум мест неоднородной поверхности характеризуется значениями b_i от b' до b'' , отвечающими величинам теплот адсорбции q_i от q' до q'' , то при повышении температуры данные величины q_i могут перестать быть оптимальными, так как они будут соответствовать значениям b_i вне указанного интервала. Поскольку чем меньше q_i и чем больше T , тем больше b_i , может оказаться, что при температуре $T_2 > T_1$ оптимальными станут места с большими значениями q_i , чем при температуре T_1 .

В случае реакций на равномерно-неоднородной поверхности катализатора кинетические уравнения содержат в знаменателе величину \bar{f}^r где r — число частиц, на которые диссоциируют компоненты реакции при адсорбции. Величину $1/\bar{f}$, связанную с интервалом изменения характеристических теплот адсорбции и температурой соотношением (III.75), можно условно рассматривать, как «долю работающей поверхности». Такое рассмотрение вытекает из того, что величина \bar{f} представляет собой относительную ширину интервала неоднородности по сравнению с RT . Сопоставление уравнений для больших и малых заполнений поверхности в идеальном адсорбированном слое и на неоднородной поверхности показывает, что различие сводится в основном к появлению множителя $1/\bar{f}$ в константах скорости реакции на неоднородной поверхности (если адсорбция идет без диссоциации) или множителя $1/\bar{f}^r$ (при адсорбции с диссоциацией на r частиц). Это значит, что для реакции на неоднородной поверхности, предэкспоненциальный множитель константы скорости уменьшается по сравнению с реакцией на однородной поверхности во столько раз, во сколько интервал неоднородности больше RT .

Поскольку величина \bar{f} обратно пропорциональна температуре, повышение температуры увеличивает $1/\bar{f}$ («доля работающей поверхности» должна возрастать), т. е. интервал неоднородности по сравнению с RT будет становиться меньшим. Это влияние температуры (помимо его влияния в соответствии с законом Аррениуса), является специфичным для реакций на неоднородной поверхности катализатора. Аналогичное положение может быть и для экспоненциального распределения неоднородной поверхности, так как тогда кинетические уравнения должны содержать величину $1/mn$, причем величина n также обратно пропорциональна температуре. Поэтому для экспоненциального распределения $1/mn$ также можно условно рассматривать, как «долю работающей поверхности». В случае полупроводниковых катализаторов изменение температуры может влиять и на характер распределения неоднородной поверхности [342, 402].

Изменение давления, влияя на величину летучести адсорбированного слоя, также будет вести к сдвигу реакции на другие места поверхности катализатора, как это видно из соотношения (III.51). При высоких давлениях константы скорости адсорбции и десорбции, как и константа адсорбционного равновесия, становятся зависящими от давления, что, очевидно, должно приводить и к зависимости констант скорости реакции от давления. Влияние высоких давлений на скорость гетерогенных каталитических реакций было рассмотрено М. И. Темкиным [336] на примере синтеза аммиака.

Если скорость процесса определяется скоростью адсорбции одного из исходных веществ, а обратная реакция — скоростью его десорбции, то при высоких давлениях из уравнений (V.81), (III.202) — (III.205) следует:

$$\omega = \vec{k}^* \frac{P_{A_1}^{* \gamma_1} P_{B_1}^{* \gamma_2}}{P_{B_1}^{* \gamma_1} P_{B_2}^{* \gamma_2} \dots} - \overleftarrow{k}^* \frac{P_{B_1}^{* \gamma_1} P_{B_2}^{* \gamma_2} \dots}{P_{B_1}^{* \gamma_1} P_{B_2}^{* \gamma_2} \dots} \quad (V.362)$$

где $P_{A_1}^*, P_{A_2}^*, \dots, P_{B_1}^*, \dots$ — летучести компонентов реакции,

$$\vec{k}^* = \vec{k} e^{-\frac{(\bar{V}_t - \alpha \bar{V}_a) P}{RT}} \quad (V.363)$$

$$\overleftarrow{k}^* = \overleftarrow{k} e^{-\frac{(\bar{V}_t - \alpha \bar{V}_a) P}{RT}} \quad (V.364)$$

(\vec{k} и \overleftarrow{k} — значения констант скорости, не зависящие от давления, P — общее давление, \bar{V}_t и \bar{V}_a — соответственно, парциальные молярные объемы активированного комплекса и адсорбированного слоя).

Аналогичные уравнения могут быть получены и в других случаях — при адсорбции нескольких веществ, при адсорбции с диссоциацией и т. п. Как видно, кинетические уравнения при высоких давлениях отличаются от уравнений при низких давлениях замной парциальных давлений на соответствующие летучести, а также наличием множителей, входящих в константы скорости, содержащих в экспоненте величины сжимаемости адсорбированного слоя и активированных комплексов, а также коэффициент α соотношения линейности.

Рассмотрим, какому уравнению должна отвечать при высоких давлениях скорость процесса, если она определяется скоростью поверхностного акта реакции.

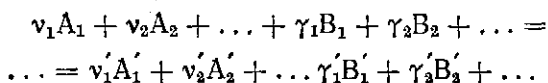
Из уравнения (V.44) следует:

$$\vec{v} = (k_r^*)_0 e^{-\frac{(E)_0}{RT}} (a_1^*)^{v_1} (a_2^*)^{v_2} \dots p_1^{v_1} p_2^{v_2} \dots P_{B_1}^{* \gamma_1} P_{B_2}^{* \gamma_2} \dots \times$$

$$\times \int_0^1 \dots \int_0^1 e^{-\frac{v_1 \psi_1(s) + v_2 \psi_2(s) + \dots - \beta \psi(s)}{RT}} \frac{ds' ds'' \dots}{\left(1 + \sum_j a_j^* p_j\right)^{\Sigma v + \Delta v}} \quad (V.365)$$

В уравнение (V.365) входят летучести компонентов $A_1, A_2, \dots, B_1, B_2, \dots$. Величины $(a_1^*)_0, (a_2^*)_0, \dots$ — зависят от давления в соответствии с уравнением (III.18); зависимость константы $(k_r^*)_0$ от давления должна быть аналогичной зависимости от давления константы скорости десорбции. Последнее

вытекает из рассуждения, аналогичного проведенному в работе [336]. В самом деле, для реакции (IV.19):



химические потенциалы $\mu_{A_1}, \mu_{A_2}, \dots$ исходных адсорбированных веществ A_1, A_2, \dots , исходных веществ B_1, B_2, \dots , вступающих в реакцию из газовой фазы— $\mu_{B_1}, \mu_{B_2}, \dots$, и активированных комплексов— μ_t , на однородной поверхности, выразятся следующим образом:

$$\left. \begin{aligned} \mu_{A_1} &= \mu_{A_1}^0 + RT \ln \frac{\theta_{A_1}}{\theta_0}, \\ \mu_{A_2} &= \mu_{A_2}^0 + RT \ln \frac{\theta_{A_2}}{\theta_0}, \\ &\dots \dots \dots \\ \mu_{B_1} &= \mu_{B_1}^0 + RT \ln P_{B_1}^*, \\ \mu_{B_2} &= \mu_{B_2}^0 + RT \ln P_{B_2}^*, \\ &\dots \dots \dots \\ \mu_t &= \mu_t^0 + RT \ln \frac{\theta_t}{\theta_0}. \end{aligned} \right\} \quad (\text{V.366})$$

Условием образования активированных комплексов, т. е. протекания реакции, должно быть равенство химического потенциала μ_t сумме химических потенциалов веществ, вступающих в реакцию:

$$\mu_t = \nu_1 \mu_{A_1} + \nu_2 \mu_{A_2} + \dots + \gamma_1 \mu_{B_1} + \gamma_2 \mu_{B_2} + \dots \quad (\text{V.367})$$

Отсюда степень покрытия поверхности активированными комплексами выразится так:

$$\theta_t = \frac{\theta_{A_1}^{\nu_1} \theta_{A_2}^{\nu_2} \dots}{\theta_0^{\nu_1 + \nu_2 + \dots - 1}} P_{B_1}^{*\nu_1} P_{B_2}^{*\nu_2} \dots e^{\frac{\mu_A^0 + \mu_B^0 - \mu_t^0}{RT}}, \quad (\text{V.368})$$

где

$$\left. \begin{aligned} \mu_A^0 &= \nu_1 \mu_{A_1}^0 + \nu_2 \mu_{A_2}^0 + \dots, \\ \mu_B^0 &= \gamma_1 \mu_{B_1}^0 + \gamma_2 \mu_{B_2}^0 + \dots \end{aligned} \right\} \quad (\text{V.369})$$

Величина θ_t должна быть пропорциональна концентрации активированных комплексов c_t на поверхности, которой в свою очередь пропорциональна константа скорости реакции k_r^* . Поэтому зависимость константы скорости от давления должна быть аналогичной зависимости концентрации активированных комплексов от давления, т. е.

$$\frac{\partial \ln k_r^*}{\partial P} = \frac{\partial \ln c_t}{\partial P}. \quad (\text{V.370})$$

Из уравнений (V.368)—(V.370) имеем:

$$\frac{\partial \ln k_r^*}{\partial P} = \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \mu_A^0}{\partial P} - \frac{\partial \mu_t^0}{\partial P} \right) \quad (\text{V.371})$$

(стандартный химический потенциал вещества в газообразном состоянии не зависит от давления).

Учитывая уравнения (III.19) и (III.35), получаем:

$$\frac{\partial \ln k_r^*}{\partial P} = - \frac{(\bar{V}_t - \bar{V}_a)}{RT}, \quad (\text{V.372})$$

откуда следует уравнение

$$k_r^* = k_r e^{-\frac{(\bar{V}_t - \bar{V}_a) P}{RT}}, \quad (\text{V.373})$$

аналогичное уравнению (III.37). При этом величина \bar{V}_a может быть суммой парциальных молярных объемов различных адсорбированных веществ. Так как предполагается, что сжимаемость адсорбированного слоя и переходного состояния не зависит от места поверхности, уравнение (V.373) применимо и для зависимости от давления константы (k_r^*), входящей в уравнение (V.365). Это означает, что в уравнении

(V.365) перед интегралом должен входить множитель $e^{-\frac{(\bar{V}_t - \bar{V}_a) P}{RT}}$. Поэтому в результате интегрирования для разных случаев в конечном выражении константы скорости реакции появится множитель

$$e^{-\frac{(\bar{V}_t - \alpha \bar{V}_a) P}{RT}} \quad \text{или} \quad e^{-\frac{(\bar{V}_t - \alpha \bar{V}_{a_1} - \beta \bar{V}_{a_2} \dots) P}{RT}}.$$

Величины \bar{V}_t и \bar{V}_a в нем будут различны в зависимости от характера и механизма реакции.

Из уравнений (V.362) — (V.364) с учетом соотношения летучести и давления газа:

$$P_j^* = \gamma_j^* P_j \quad (\text{V.374})$$

(γ_j^* — коэффициент активности) получается уравнение кинетики синтеза аммиака при высоких давлениях [336]:

$$\omega = \left(\vec{k} \frac{\gamma_{N_2}^* \gamma_{H_2}^{3\alpha'}}{\gamma_{NH_3}^{2\alpha'}} \frac{P_{N_2} P_{H_2}^{3\alpha'}}{P_{NH_3}^{2\alpha'}} - \overleftarrow{k} \frac{\gamma_{NH_3}^{2\beta'}}{\gamma_{H_2}^{3\beta'}} \frac{P_{NH_3}^{2\beta'}}{P_{H_2}^{3\beta'}} \right) e^{-\frac{(\bar{V}_t - \alpha' \bar{V}_a) P}{RT}}, \quad (\text{V.375})$$

причем обычно $\alpha' = \beta' = 0,5$.

Для реакции синтеза аммиака при отравлении кислородсодержащими ядами и высоких давлениях автор [438] получил аналогичным путем уравнение:

$$\omega = \left(\vec{k}' \frac{\gamma_{N_2}^* \gamma_{H_2}^{2,5}}{\gamma_{NH_3}^* \gamma_{H_2O}^*} \frac{P_{N_2} P_{H_2}^{2,5}}{P_{NH_3} P_{H_2O}} - \overleftarrow{k}' \frac{\gamma_{NH_3}^*}{\gamma_{H_2}^{0,5} \gamma_{H_2O}^*} \frac{P_{NH_3}}{P_{H_2}^{0,5} P_{H_2O}} \right) e^{-\frac{[\bar{V}_t - 0,5(\bar{V}_a + \bar{W}_a)] P}{RT}}, \quad (\text{V.376})$$

где \bar{V}_a и \bar{W}_a — соответственно парциальные молярные объемы азота и кислорода в адсорбированном состоянии.

Для оценки множителя $e^{-\frac{(\bar{V}_t - 0,5 \bar{V}_a) P}{RT}}$ значения \bar{V}_t и \bar{V}_a были приняты равными молярному объему азота в твердом состоянии

(27 см^3). Эта величина дает для 475°C и 300 атм значение $e^{-\frac{(\bar{V}_t - 0,5 \bar{V}_a) P}{RT}} = 0,934$ [336].

Отношение коэффициентов активности при этой температуре, по данным [584], равно 0,75 (приблизительно считается, что величина γ_i^* в смеси равна величине γ_i для чистого вещества при тех же температуре и давлении), откуда $k^* = 0,70k$ (здесь k и k^* —значения констант скорости при 1 и 300 атм, соответственно). Поэтому в таком случае уже необходимо учитывать зависимость константы скорости реакции от давления. Уравнение (V. 375) подтверждено в работах [524, 525, 558, 585].

В других случаях, например для той же реакции при отравлении кислородсодержащим ядом, множитель $e^{-\frac{[\bar{V}_T - 0,5(\bar{V}_a + \bar{W}_a)]P}{RT}}$ при 100 атм и 450°C равен 0,90, но отношение коэффициентов активности при этих условиях равно 1,09, поэтому $k^* = 1,02k$ [438], т. е. зависимость от давления можно не учитывать. Таким образом, здесь высокие давления не изменяют кинетические закономерности реакции за счет отклонений от законов идеальных газов, но могут влиять на скорость процесса. Специфика влияния давления в отношении реакций на неоднородных поверхностях в данном случае заключается в том, что реакция может сдвигаться с одних мест поверхности на другие, а в множителях, учитывающих сжимаемость адсорбированного слоя, появляются коэффициенты из соотношения линейности. В остальном влияние давления должно быть таким же, как и в случае реакций в идеальных адсорбированных слоях (влияние на величины констант скорости и констант адсорбционного равновесия, появление в кинетических уравнениях величин коэффициентов активности, изменения степени покрытия поверхности катализатора, относительная адсорбируемость компонентов, реакции, удаление или приближение к равновесию, изменение лимитирующей стадии).

Вопросы равновесия и кинетики реакций при высоких давлениях рассматриваются в монографии М. Г. Гоникберга [583].

7. Влияние отравления катализатора на кинетику реакции на неоднородной поверхности

Можно ожидать, что протекание процесса на неоднородной поверхности катализатора должно вносить свою специфику в отношении влияния отравления катализатора на кинетику реакции.

Этот вопрос подробно рассматривается С. З. Рогинским [54]. Такая специфика обусловлена возможностью избирательной, неравномерной адсорбции яда на неоднородной поверхности вследствие наличия на ней мест с разной адсорбционной способностью. В данном случае характер влияния отравления при адсорбции яда зависит от следующих факторов [54]:

- 1) лимитирующей стадии реакции,
- 2) характера распределения мест неоднородной поверхности по компонентам реакции и по отравляющему веществу,
- 3) характера поглощения яда (обратимого или необратимого),
- 4) величины и расположения интервала оптимальных мест поверхности (расположение и характер «контролирующей полости»),
- 5) наличия или отсутствия взаимосвязи величин энергии активации лимитирующей стадии и теплоты адсорбции яда на разных участках поверхности;
- 6) кинетики поглощения яда,
- 7) поверхностной подвижности молекул яда.

Основные принципы влияния отравления на кинетику реакции, отмеченные в главе IV (изменение формы кинетического уравнения, кос-

венное воздействие и т. п.) должны сохраняться и для реакции на неоднородной поверхности, но, как видно, с возможным усложнением и многообразием.

Рассмотренные выше закономерности синтеза аммиака в присутствии обратимых кислородсодержащих ядов являются примером влияния отравления на кинетику реакции.

Отметим основные характерные случаи влияния адсорбции ядов:

1) адсорбция отравляющего вещества происходит достаточно сильно уже на местах с наименьшей адсорбционной способностью. Тогда возможно равномерное распределение яда по всей поверхности с имитацией его влияния в идеальном адсорбированном слое;

2) преимущественно блокируются места, характеризующиеся наибольшей адсорбционной способностью; эти места обычно не являются оптимальными для протекания реакции, поэтому возможно, что введение первых порций яда не скажется на скорости реакции [54, 138];

3) преимущественно блокируются места с наименьшей адсорбционной способностью вследствие особенностей геометрии активных мест поверхности и молекул яда [54, 153]; такие места обычно мало существенны для протекания реакции, поэтому покрытие их также не должно заметно сказываться на скорости реакции;

4) отравление затрагивает некоторую группу мест, находящихся внутри интервала участков с оптимальной активностью; при этом возможно изменение характера распределения мест из-за блокирования определенных участков с соответствующим влиянием на форму кинетической зависимости, величины предэкспонента, константы скорости и энергии активации. Резкие изменения величин энергии активации при необратимом отравлении никелевых катализаторов гидрирования и дегидрирования наблюдал А. М. Рубинштейн [586]. Возможны и более глубокие изменения свойств катализатора в результате взаимодействия с ядом [587].

Изменение формы кинетического уравнения должно зависеть также от того, в какой области заполнения поверхности протекает реакция.

Один из возможных случаев может осуществиться для реакции на равномерно-неоднородной поверхности, когда средняя теплота адсорбции исходного вещества линейно убывает с увеличением степени покрытия поверхности θ отравляющим веществом:

$$\bar{q}' = \bar{q} - C'\theta. \quad (\text{V.377})$$

Тогда, если средние величины энергии активации реакции и теплоты адсорбции связаны соотношением

$$\bar{E} = \text{const} - \alpha \bar{q}', \quad (\text{V.378})$$

вытекающим из соотношения линейности, то энергия активации реакции после отравления выразится:

$$\bar{E}' = \bar{E} + \alpha C'\theta. \quad (\text{V.379})$$

Если влияние отравления на величину предэкспонента константы скорости k будет невелико по сравнению с его влиянием на экспонент, то тогда

$$k' = ke^{-\frac{\alpha C'\theta}{RT}}. \quad (\text{V.380})$$

При пропорциональности активности катализатора A величине константы скорости это означает экспоненциальное убывание ее с увеличе-

нием концентрации яда на поверхности

$$A' = Ae^{-C''\theta}, \quad (\text{V.381})$$

что согласуется с опытом [213, 479, 547, 596].

Возможен также случай, когда отравление, блокируя ряд участков поверхности катализатора, не будет сказываться на величине кажущейся энергии активации (см. главу VII). При этом скорость реакции (и следовательно, каталитическая активность) может линейно уменьшаться с уменьшением работающей поверхности, влияющей на значение предэкспоненциального множителя k_0 .

Различные случаи влияния отравления подробно обсуждаются в монографии [54], к которой мы и отсылаем читателя. Приводимые в ней экспериментальные данные показывают, в частности, возможность отсутствия отравляющего действия первых порций яда (см., например, [590]). Упомянем также результаты, полученные в работе [591], показывающие, что введение необратимого яда на железный катализатор синтеза аммиака (промотированный окисью алюминия) в количестве до 20% от монослойного покрытия не влияет на скорость реакции. Х. М. Миначев с сотрудниками [592] обнаружил, что удаление 60% тиофена, адсорбированного на поверхности платинового катализатора реформинга, оказывается достаточным для регенерации его активности. Эти данные можно рассматривать как подтверждение представлений о неоднородности поверхности катализатора и о роли участков средней адсорбционной способности, но оптимальной активности. По данным [591], для полной дезактивации катализатора достаточно введения яда в количестве 80% от монослойного покрытия, т. е. участки поверхности с наименьшей адсорбционной способностью также не влияют на скорость реакции. Возможность дезактивации катализатора при покрытии небольшой части его поверхности отмечалась и ранее [1, 2] как характерный признак наличия активных мест. В работах [588, 589] найдено, в соответствии с отмеченным выше, что при отравлении тиофеном и метилтиофеном платинового и никелевого катализаторов энергия активации реакции гидрирования бензола не изменяется, а скорость реакции уменьшается с увеличением количества яда.

Другой случай влияния отравления на кинетические закономерности наблюдали И. Р. Давыдова и автор [321, 1214]. При покрытии никелевого катализатора кислородом (играющим в этих условиях роль необратимого яда) в количестве до 15—20% от монослойного величины энергии активации реакций пара-орто-конверсии водорода и изотопного обмена водорода с дейтерием при комнатной температуре повышались, а при дальнейшем покрытии изменялись практически мало. Этот эффект был объяснен проникновением кислорода, покрывающего места средней и малой активности, в глубь поверхности, с образованием более прочного его соединения. При отравлении пиридином величина энергии активации практически не изменялась [1194].

Для реакций, проводимых в проточной системе, существенное значение имеет вопрос о динамике отравления, т. е. о распределении отравляющего вещества вдоль слоя катализатора. Этот вопрос для разных случаев подробно рассмотрен в общем виде С. З. Рогинским и О. М. Тодесом [593, 594].

Динамика необратимого отравления продуктами реакции на поверхности с экспоненциальным распределением неоднородности рассматривается в работе Ф. Констэбля [595].

8. Скорость реакции на неоднородной и однородной поверхностях катализатора

Скорость реакции, идущей на разных местах неоднородной поверхности катализатора, в общем случае будет различной. Другими словами, различные участки поверхности вносят разный вклад в суммарную скорость процесса. Наибольшим явится вклад тех участков, на которых энергия адсорбционной связи оптимальна и скорость реакции максимальна. Такие участки составляют некоторую долю общего числа мест поверхности. На других местах скорость реакции будет меньшей, чем на оптимальных местах.

Следовательно, если представить реакцию идущей на однородной поверхности катализатора с тем же общим числом мест, что и на неоднородной поверхности, то в зависимости от того, какова энергия адсорбции на этих местах, скорость реакции может быть большей или меньшей, чем на неоднородной. Если энергия адсорбции на однородной поверхности будет такой же, как энергия адсорбции на оптимальных местах неоднородной поверхности, то, очевидно, скорость процесса в последнем случае окажется меньшей, поскольку эти оптимальные места составят лишь часть общей поверхности. Если же энергия адсорбции на однородной поверхности соответствует энергии адсорбции на участках неоднородной поверхности со скоростью реакции, далекой от оптимальной, то общая скорость процесса в первом случае может быть значительно меньшей, чем на неоднородной поверхности.

Таким образом, в наиболее благоприятном случае, когда все участки однородной поверхности подобны оптимальным участкам неоднородной поверхности, процесс выгодно осуществлять на однородной поверхности катализатора.

Однако вероятность реализации такой однородной поверхности с оптимальной энергией адсорбции очень мала. Приготовление катализатора с заданными энергетическими характеристиками поверхности является весьма трудной задачей, а кроме того, поверхность с местами, оптимальными в одних условиях, может уже не быть оптимальной в других условиях. Поэтому даже если оказывается возможным получить однородную поверхность катализатора, наиболее вероятно, что энергетические характеристики ее участков будут отличаться от оптимальных. С другой стороны, так как неоднородная поверхность катализатора состоит из большого набора разных мест, вероятность того, что среди этих мест найдутся в достаточном количестве участки с оптимальными энергетическими характеристиками, весьма велика. Следовательно, наиболее вероятно, что скорость реакции на неоднородной поверхности катализатора окажется большей, чем на однородной поверхности.

Поэтому проведение реакции на неоднородной поверхности катализатора становится более выгодным, чем на однородной поверхности. Осуществление реакции на однородной поверхности с оптимальной энергией адсорбции — лишь идеальный случай, достижение которого мало вероятно*.

Как видно, теория процессов на неоднородных поверхностях в ее современном состоянии дает возможность объяснения закономерностей протекания различных реакций.

Проведенное здесь подробное рассмотрение кинетики реакций с точки зрения представлений о процессах на неоднородных поверхностях не исключает того, что указанные закономерности на самом деле в опре-

* Количественное сравнение скоростей реакции на однородной и неоднородной поверхностях катализаторов будет дано в главах XI и XII.

деленных случаях обусловлены преимущественным эффектом взаимного влияния адсорбированных частиц, как и для адсорбционных процессов.

Теорию процессов на неоднородных поверхностях нельзя считать в какой-либо мере исчерпанной или законченной. Физические основы теории нуждаются в серьезной разработке и, в частности, в вопросах о генезисе неоднородных поверхностей, их природе, характере и связи с электронной структурой твердого тела, анализа возможностей образования поверхностей с заданным распределением и причин, ведущих к тому или иному распределению. Серьезной проблемой являются также физические основы соотношения линейности в катализе и причины, обуславливающие те или иные численные значения коэффициентов этого соотношения. Разработка методов независимого определения таких коэффициентов на опыте принесла бы существенную пользу. Одним из таких методов могло бы быть точное определение зависимости величин теплот адсорбции и энергии активации адсорбции от заполнения поверхности в идентичных условиях, как и сопоставление с кинетическими данными для соответствующих каталитических реакций. Важной проблемой является также дальнейшая разработка вопросов, связанных с адсорбцией смесей на неоднородных поверхностях и трактовкой вытекающих отсюда кинетических закономерностей. Необходима дальнейшая разработка вопросов кинетики сложных реакций на неоднородных поверхностях. Однако следует заметить, что современный уровень этой теории уже позволяет решать конкретные проблемы кинетики каталитических реакций и, в частности, дать интерпретацию кинетических зависимостей.

Глава VI

КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ В РЕАЛЬНЫХ АДсорБИРОВАННЫХ СЛОЯХ ПРИ УЧЕТЕ ВЗАИМНОГО ВЛИЯНИЯ АДсорБИРОВАННЫХ ЧАСТИЦ И ДРУГИХ ФАКТОРОВ

Теория каталитических реакций с учетом ряда факторов, проявляющихся в реальных адсорбированных слоях, за исключением эффекта неоднородности поверхности, разработана недостаточно полно. Основная причина этого, — по-видимому, не совсем ясная физическая природа тех факторов (кроме неоднородности), которые обуславливают отклонения от закономерностей идеального адсорбированного слоя, например при дальнедействующем взаимном влиянии адсорбированных частиц. Хотя в последнее время достигнуты некоторые успехи в области выяснения и обоснования физической картины взаимодействия [115, 277, 279, 457, 1188], однако природа этих сил, проявляющихся в каталитических процессах, требует еще детального изучения как в области теории, так и в области эксперимента.

Ниже излагаются наиболее существенные стороны основных представлений, имеющих в этой области, и возможности их применения для интерпретации закономерностей кинетики; физической природы явлений, уже рассмотренной в главах II и III, мы больше касаться не будем. Наше рассмотрение будет кратким, поскольку представления и работы в данной области немногочисленны.

1. Кинетические уравнения реакций, учитывающие взаимное влияние адсорбированных частиц

При рассмотрении кинетики реакций с учетом взаимного влияния адсорбированных частиц исходят главным образом из предположения о наличии дальнедействующего отталкивательного взаимодействия на поверхности, о природе которого говорилось в главе III, хотя в некоторых работах рассматривается взаимодействие лишь на близких расстояниях.

Как отмечалось, эффект взаимного влияния обычно нелегко отличить от эффекта неоднородности. При рассмотрении кинетических зависимостей, вытекающих из представлений о наличии взаимного влияния адсорбированных частиц на поверхности катализатора, отдельно не учитывается специфический эффект неоднородности, который в данном случае принимается имеющим подчиненное значение или неотличимым от рассматриваемого эффекта.

Приведенные в главе III уравнения скорости адсорбции и десорбции при взаимодействии адсорбированных частиц вытекают из общего уравнения скорости реакций на поверхностях, полученного М. И. Темкиным

[331]. При выводе этого уравнения учитывалось отталкивательное взаимодействие на поверхности не только между адсорбированными молекулами, но также между ними и активированными комплексами.

При адсорбции смеси в области заполнений, далеких от насыщения, химический потенциал j -го компонента может быть выражен следующим образом [331]:

$$\mu_{a_j} = \mu_{a_j}^0 + RT \ln \theta_j + RT \sum_k A_{jk} \theta_k, \quad (\text{VI.1})$$

где A_{jk} — величина, характеризующая взаимодействие j -го компонента со всеми адсорбированными веществами (в том числе и j -тыми), выражаемая уравнением (III. 232a). Суммирование \sum_k производится по всем сортам адсорбированных частиц. При адсорбции одного вещества справедливо равенство:

$$\mu_a = \mu_a^0 + RT \ln \theta + RTA\theta, \quad (\text{VI.2})$$

где величина A характеризует взаимодействие адсорбированных частиц друг с другом. Уравнение (VI.1) эквивалентно уравнению [331]:

$$\mu_{a_j} = \mu_{a_j}^0 + RT \ln \frac{\theta_j}{\theta_0} + RT \sum_k A_{jk} \theta_k, \quad (\text{VI.3})$$

но не имеет перед ним преимуществ, так как адсорбцию при больших заполнениях оно также не охватывает. Из равенства химических потенциалов в адсорбированном и газообразном состояниях получаются уравнения изотермы адсорбции (III.231) — (III.233).

Для химического потенциала активированных комплексов справедливо выражение, аналогичное (VI.1):

$$\mu_t = \mu_t^0 + RT \ln \theta_t + RT \sum_k A_{tk} \theta_k. \quad (\text{VI.4})$$

Уравнению (VI.3) отвечало бы выражение

$$\mu_t = \mu_t^0 + RT \frac{\theta_t}{\theta_0} \rho + RT \sum_k A_{tk} \theta_k, \quad (\text{VI.5})$$

где ρ — число мест, занимаемых активированным комплексом на поверхности катализатора.

Если приравнять суммы химических потенциалов веществ, вступающих в реакцию, химическому потенциалу активированных комплексов, то для реакции (IV.19) получается общее уравнение [331]:

$$v = k' e^{-\sum_k A_{tk} \theta_k + \sum_j v_j \sum_k A_{jk} \theta_k} \theta_{A_1}^{v_1} \theta_{A_2}^{v_2} \dots P_{B_1}^{v_1} P_{B_2}^{v_2} \dots \quad (\text{VI.6})$$

Это уравнение справедливо для области малых и средних заполнений, так как в области насыщения взаимодействие становится более сложным, а выражения химических потенциалов (VI.1) — (VI.5) вытекают из уравнения состояния, неприменимого для больших заполнений поверхности. В уравнении (VI.6) учитывается взаимодействие пар частиц, тождественных и различных между собой и активированными комплексами. Взаимодействие активированных комплексов между собой не учитывается, так как предполагается, что их концентрация на поверхности мала по сравнению с концентрациями других частиц.

В уравнении (VI.6) суммирование Σ производится по всем сортам молекул, вступающим в реакцию из адсорбированного состояния, суммирование Σ_k , как и ранее,— по всем сортам молекул или частиц, адсорбированных на поверхности, в том числе и ядов.

Уравнение (VI.6) предусматривает наличие равновесного распределения частиц по поверхности, достигаемого миграцией или установлением равновесия с газовой фазой. Частными случаями, вытекающими из уравнения (VI.6), являются выражения для скорости адсорбции и десорбции (III.234) — (III.236а).

Если исходить из выражений химических потенциалов типа уравнений (VI.3) и (VI.5), то таким же путем получается аналогичное уравнение скорости реакции, справедливое при $A_{jk} = 0$ и для области насыщений, переходящее при этом в уравнение закона действующих поверхностей (IV.20).

Уравнение (VI.6) отвечает разным случаям кинетики реакций. Рассмотрим некоторые примеры, учитывая в первую очередь случаи адсорбции одного вещества со средней силой и значительно меньшей адсорбции других веществ.

1) Реакция изомеризации $A=B$. Исходное вещество адсорбируется со средней силой, продукт реакции — слабо.

Из уравнения (VI.6) для этого случая следует:

$$v = k\theta e^{(A_{AA}-A_{tA})\theta} \quad (VI.7)$$

(A_{AA} и A_{tA} — величины, характеризующие взаимодействие адсорбированных молекул А друг с другом и с активированными комплексами). Величина θ дается уравнением (III.231), в котором в области средних заполнений можно пренебречь слагаемым $\ln 0$. В уравнении (VI.7) изменение θ вне экспонента мало по сравнению с изменением экспонента, поэтому данная величина может быть включена в константу. Учитывая это, получаем из уравнений (VI.7) и (III.231) уравнение:

$$v = k'p \left(1 - \frac{A_{tA}}{A_{AA}} \right) \quad (VI.8)$$

Для реакции, идущей по схеме (IV.68), если считать II стадию этой схемы лимитирующей, учитывая, что в данном случае $p = P_A$, и приняв

$$\frac{A_{tA}}{A_{AA}} = \alpha, \quad (VI.9)$$

получаем уравнение (V.103), но с другим смыслом показателя степени.

Если принять лимитирующей I стадию схемы (IV.68), т. е. адсорбцию вещества А, то из уравнения (VI.6) получаем, в соответствии с равенством (III.234), уравнение

$$v = k'P_A e^{-A_{tA}\theta} \quad (VI.10)$$

Подставляя в него значение θ из соотношений (III.231) и учитывая условие адсорбционно-химического равновесия (IV.64), а также соотношение (VI.9), вновь получаем уравнения (V.103).

Если принять, что продукт В адсорбируется со средней силой, а исходное вещество — слабо, чему отвечает схема (IV.89), то для случая, когда лимитирующей является II стадия этой схемы, следует, в соответствии с уравнением (III.235):

$$v = k\theta e^{(A_{BB}-A_{tB})\theta} \quad (VI.11)$$

или после подстановки значения θ и введения множителя перед экспонентом в константу:

$$v = k'p^{1 - \frac{A_{1B}}{A_{BB}}} \quad (\text{VI.12})$$

Отсюда, вновь учитывая соотношение (VI.9), т. е. принимая также:

$$\frac{A_{1B}}{A_{BB}} = \alpha, \quad (\text{VI.12a})$$

и условие адсорбционно-химического равновесия (IV.83), опять получаем уравнение (V.103).

2) Реакция синтеза и разложения аммиака. Аналогичным путем из уравнения (VI.6) и конкретных выражений для скорости адсорбции и десорбции одного вещества (III.234) и (III.235) можем получить уравнение кинетики синтеза и разложения аммиака:

$$\omega = \vec{v} - \overleftarrow{v} = k_a' P_{N_2} e^{-A_{1N}^0} - k_d' \theta e^{(A_{NN} - A_{1N})^0}. \quad (\text{VI.13})$$

Уравнение (VI.13) с помощью уравнения (III.231) преобразуется в уравнение:

$$\omega = k_a'' P_{N_2} p^{-\frac{A_{1N}}{A_{NN}}} - k_d'' p^{1 - \frac{A_{1N}}{A_{NN}}}, \quad (\text{VI.14})$$

откуда, учитывая условие адсорбционно-химического равновесия (V.246) и соотношение (VI.9), получаем уравнение (V.247).

3) Кинетические зависимости при адсорбции яда [331]. Если в реакции изомеризации оба компонента адсорбируются слабо, но в системе присутствует постороннее вещество, адсорбирующееся со средней силой, то из уравнения (VI.6) имеем:

$$v = k\theta_1 e^{-A_{12}^0 r + A_{11}^0 s}, \quad (\text{VI.15})$$

так как взаимодействием A_{11} и A_{11} можно пренебречь. Из уравнений адсорбционного равновесия (III.233a) вытекает:

$$\theta_1 = a_1 p_1 e^{-A_{11}^0 s}, \quad (\text{VI.16})$$

откуда получается

$$v = k' e^{-A_{12}^0 r}, \quad (\text{VI.17})$$

т. е. экспоненциальная зависимость скорости реакции от концентрации яда на поверхности катализатора, согласующаяся с опытом [596].

4) Реакция типа (V.61): $\nu_1 A_1 + \gamma_1 B_1 + \gamma_2 B_2 \dots = \gamma_1' B_1' + \gamma_2' B_2' + \dots$, т. е. исходное вещество A_1 адсорбируется со средней силой, а остальные компоненты — слабо, причем скорость процесса определяется скоростью адсорбции A_1 . Из уравнения (VI.6) с учетом уравнений (III.231) и соотношения (VI.9) можем получить уравнения (V.60), (V.73) или (V.91). Если же реакция идет по уравнению (V.65), т. е. продукт реакции A_1' адсорбируется со средней силой, а остальные вещества — слабо, причем скорость процесса определяется скоростью десорбции A_1' , то таким же путем получаются уравнения (V.64), (V.80), (V.83) и т. д.

Таким образом, при адсорбции одного вещества со средней силой представления о кинетике реакций, учитывающие взаимное влияние адсорбированных частиц, приводят к кинетическим уравнениям, аналогичным уравнениям, полученным из теории процессов на неоднородных поверхностях. При этом вид кинетических зависимостей определяется соотношением величин, характеризующих взаимодействие адсорбированных частиц между собой и с активированными комплексами. Значе-

ния показателей степени определяются величинами α , показывающими, какую долю взаимодействия адсорбированных частиц между собой составляет их взаимодействие с активированными комплексами. Эта величина α играет, следовательно, роль коэффициента α в соотношении линейности. Она и по смыслу близка к этому коэффициенту, поскольку связывает кинетические величины A_{tk} , определяющие закономерности скорости реакции, с величинами A_{jk} , определяющими характер адсорбционного равновесия. Такая аналогия в подходе к кинетике реакций с точки зрения представлений о неоднородности поверхности катализатора и с точки зрения взаимного влияния адсорбированных частиц, по-видимому, в какой-то степени и определяет одинаковый характер получаемых уравнений. Она может выражать и общность обоих эффектов, проявляющихся совместно или же с превалированием одного над другим.

В данном случае мы видим также, что представления о кинетике реакций тесно связаны с представлениями об адсорбции. Эта связь проявляется в том, что в уравнения адсорбционного равновесия, кинетики адсорбции и кинетики реакций входят величины A_{jk} , характеризующие одни и те же закономерности взаимодействия адсорбированных частиц. Поэтому характер такого взаимодействия может одновременно определять закономерности и адсорбционного равновесия, и кинетики реакций. Существенное значение при этом имеет, как мы видели, соотношение сил взаимного влияния между адсорбированными частицами друг с другом и с активированными комплексами.

Следует отметить и отличие в трактовке кинетических уравнений с точки зрения обоих эффектов. Действительно, из представлений о взаимном влиянии адсорбированных частиц вытекает температурная зависимость показателей степеней кинетических уравнений, соответственно уравнениям (VI.9) и (III.232a). Теория процессов на неоднородных поверхностях не предусматривает такой зависимости (для коэффициентов α и β соотношения линейности). В частном случае, когда температурная зависимость величин A и A' одинакова, показатель степени может не зависеть от температуры.

Величины α с точки зрения представлений о взаимном влиянии адсорбированных частиц не обязательно должны быть меньше единицы.

Уравнения, вытекающие из теории процессов при учете взаимного влияния, вообще говоря, применимы и в области Генри. Однако при малых заполнениях поверхности величины A_{jk} близки к нулю, и уравнения отвечают зависимостям идеального адсорбированного слоя.

Рассмотрим соотношения, получаемые при адсорбции нескольких веществ.

1. Реакция изомеризации $A=B$, если оба компонента адсорбируются со средней силой и скорость процесса определяется скоростью поверхностного акта реакции.

Из уравнения (VI.6) имеем для данного случая:

$$v = k' \theta_A \theta_{Be}^{-A_{tA} \theta_A - A_{tB} \theta_B + A_{AA} \theta_A + A_{BB} \theta_B + A_{AB} \theta_A + A_{AB} \theta_B} \quad (VI.18)$$

Здесь, как и раньше, индексы AA , BB , AB , tA и tB характеризуют величины взаимодействия адсорбированных молекул A и B между собой, друг с другом и с активированными комплексами. Поскольку рассматривается адсорбция в области средних заполнений, изменения θ_A и θ_B вне экспонента можно считать незначительными по сравнению с изменением экспонента. Тогда из уравнения (VI.18) следует, что

$$v = k' e^{(M_A \theta_A + M_B \theta_B)} \quad (VI.19)$$

где

$$\left. \begin{aligned} M_A &= A_{AA} + A_{AB} - A_{tA}, \\ M_B &= A_{BB} + A_{AB} - A_{tB}. \end{aligned} \right\} \quad (\text{VI.20})$$

Величины θ_A и θ_B находятся из уравнения изотермы адсорбции (III.233):

$$\left. \begin{aligned} \theta_A &= \frac{A_{BB}}{A_{AA}A_{BB} - A_{AB}^2} \ln a_A p_A - \frac{A_{AB}}{A_{AA}A_{BB} - A_{AB}^2} \ln a_B p_B, \\ \theta_B &= \frac{A_{AA}}{A_{AA}A_{BB} - A_{AB}^2} \ln a_B p_B - \frac{A_{AB}}{A_{AA}A_{BB} - A_{AB}^2} \ln a_A p_A. \end{aligned} \right\} \quad (\text{VI.21})$$

Подставляя эти величины в уравнение (VI.19) и учитывая, что $p_A = P_A$ и $p_B = P_B$, получаем:

$$v = k P_A^{n_A} P_B^{n_B}, \quad (\text{VI.22})$$

где

$$\left. \begin{aligned} n_A &= 1 - \frac{A_{tA}A_{BB} - A_{tB}A_{AB}}{A_{AA}A_{BB} - A_{AB}^2}, \\ n_B &= 1 - \frac{A_{tB}A_{AA} - A_{tA}A_{AB}}{A_{AA}A_{BB} - A_{AB}^2}, \end{aligned} \right\} \quad (\text{VI.23})$$

$$k = k' \theta_A \theta_B a_A^{n_A} a_B^{n_B}. \quad (\text{VI.24})$$

Задаваясь различными соотношениями A_{tA} , A_{tB} , A_{AA} , A_{BB} и A_{AB} , получаем разные значения показателей степеней, отвечающие различным случаям кинетических уравнений.

Для перехода к окончательному виду уравнений, в зависимости от лимитирующей стадии, как и выше, учитывают равенство парциальных давлений и летучести адсорбированного слоя (при наличии адсорбционного равновесия) или же условия адсорбционно-химического равновесия быстрых стадий (в отсутствие адсорбционного равновесия).

Уравнение (VI.22) отвечает также кинетике других реакций — гидрирования этилена, гидрирования циклопропана [уравнение (V.18)], гидрогенолиза этана [уравнение (V.19)], изотопного обмена [уравнение (V.17)] и т. п.

Если скорость процесса определяется скоростью адсорбции исходного вещества, то вместо уравнения (VI.18), в соответствии с уравнением (III.236), имеем уравнение:

$$v = k' P_A e^{-A_{tA} \theta_A - A_{tB} \theta_B}. \quad (\text{VI.25})$$

Подставляя значения θ_A и θ_B из уравнений (VI.21), получаем:

$$v = k'' P_A p_A^{-m_A} p_B^{-m_B}, \quad (\text{VI.26})$$

где

$$\left. \begin{aligned} m_A &= \frac{A_{tA}A_{BB} - A_{tB}A_{AB}}{A_{AA}A_{BB} - A_{AB}^2}, \\ m_B &= \frac{A_{tB}A_{AA} - A_{tA}A_{AB}}{A_{AA}A_{BB} - A_{AB}^2}, \end{aligned} \right\} \quad (\text{VI.27})$$

$$k'' = k' a_A^{-m_A} a_B^{-m_B}. \quad (\text{VI.28})$$

Если

$$\left. \begin{aligned} A_{tA} &= \alpha A_{AA}, \\ A_{tB} &= \alpha A_{BB}, \end{aligned} \right\} \quad (\text{VI.29})$$

то при $A_{AB} = A_{BB}$ получается $m_A = \alpha$ и $m_B = 0$. Подставляя эти значения показателей степеней в уравнение (VI.26) и учитывая условие адсорбцион.

но-химического равновесия (IV.64), а также, что $p_B = P_B$, приходим к уравнению (V.101).

Если скорость процесса определяется скоростью десорбции В, то, в соответствии с уравнением (III.236а), мы имеем уравнение:

$$v = k'\theta_B e^{(A_{BV}-A_{VB})\theta_B + (A_{AV}-A_{VA})\theta_A}. \quad (VI.30)$$

Подставляя величины θ_A и θ_B из уравнений (VI.21), с учетом равенств (VI.27), получаем:

$$v = k'' p_A^{-m_A} p_B^{1-m_B}. \quad (VI.31)$$

Учитывая, что $p_A = P_A$, и выражая величину p_B условием адсорбционно-химического равновесия (IV.83), а показатели степени — соотношением (VI.29), приходим к уравнению (V.103).

2. Кинетика синтеза и разложения аммиака.

Рассмотрим кинетику этого процесса при условии, что азот и водород адсорбируются со средней силой, диссоциируя на атомы. Скорость процесса в прямом направлении определяется скоростью адсорбции азота, в обратном направлении — скоростью десорбции азота. Из уравнения (VI.6) мы имеем:

$$\omega = \vec{k} P_{N_2} e^{-A_{iN}\theta_N - A_{iH}\theta_H} - \bar{k} \theta_{N_2}^2 e^{(2A_{NN} - A_{iN})\theta_N + (2A_{NH} - A_{iH})\theta_H}. \quad (VI.32)$$

Величины θ_N и θ_H определяются соотношением (III.233), которое в данном случае адсорбции с диссоциацией будет иметь вид:

$$\left. \begin{aligned} A_{NN}\theta_N + A_{NH}\theta_H &= \ln(a_N p_N)^{1/2}, \\ A_{NH}\theta_N + A_{HH}\theta_H &= \ln(a_H p_H)^{1/2}. \end{aligned} \right\} \quad (VI.33)$$

Подставляя значения θ_N и θ_H из уравнения (VI.33) в (VI.32), имеем:

$$\omega = \vec{k} P_{N_2} (p_{N_2}^{1/2})^{-m} (p_{H_2}^{1/2})^{-n} - \bar{k}'' (p_{N_2}^{1/2})^{2-m} (p_{H_2}^{1/2})^{-n}, \quad (VI.34)$$

где

$$\left. \begin{aligned} m &= \frac{A_{iN}A_{HH} - A_{iH}A_{NH}}{A_{NN}A_{HH} - A_{NH}^2}, \\ n &= \frac{A_{iH}A_{NN} - A_{iN}A_{NH}}{A_{NN}A_{HH} - A_{NH}^2}. \end{aligned} \right\} \quad (VI.35)$$

Учитывая, что $p_{H_2} = P_{H_2}$, а также условие адсорбционно-химического равновесия (V.246), получаем:

$$\omega = \vec{k} \frac{P_{N_2} P_{H_2}^2}{P_{NH_3}^m} - \bar{k} \frac{P_{NH_3}^{2-m}}{P_{H_2}^{3-\frac{3m-n}{2}}}. \quad (VI.36)$$

Уравнение (VI.36) при $m = 2\alpha$ и $n = 0$ переходит в уравнение (V.247). Эти значения m и n отвечают соотношениям:

$$\left. \begin{aligned} A_{iN} &= 2\alpha A_{NN}, \\ A_{iH} &= 2\alpha A_{NH}, \\ A_{HH} &= A_{NH}. \end{aligned} \right\} \quad (VI.37)$$

Таким образом, уравнение (V.247) оказывается справедливым и если принять во внимание значительную адсорбцию водорода, при условии,



что соотношение между силами взаимодействия адсорбированных частиц соответствует равенству (VI.37) [437].

При других значениях m и n , например, если $m = 1$ и $n = 1$, получается уравнение:

$$\omega = k \frac{P_{N_2} P_{H_2}}{P_{NH_3}} - k' \frac{P_{NH_3}}{P_{H_2}^2}, \quad (\text{VI.38})$$

согласующееся с уравнением (V.252) для реакции на рутениевом катализаторе [437].

Как видно, кинетические уравнения, получаемые на основе представлений о взаимном влиянии, могут по своему характеру и форме совпадать с уравнениями, вытекающими из теории процессов на неоднородных поверхностях. Такая трактовка оказывается в некоторых случаях более гибкой, так как дает возможность интерпретировать зависимости, трудно объяснимые с точки зрения теории процессов на неоднородных поверхностях [например, уравнения (V.17) — (V.19)]. Однако она носит в известной степени формальный характер, так как в предполагаемые соотношения между конкретными величинами взаимодействия разных частиц не вкладывается точного и определенного физического содержания.

В некоторых работах дается трактовка кинетики реакций на основе представлений, развиваемых Дж. Робертсом [349] (см. главу III). Так, в работе [597] предложено уравнение скорости пара-ортоконверсии водорода на никеле, аналогичное уравнению (III.227):

$$v = k' \frac{P - P_{\text{равн}}}{1 + \epsilon} (1 - \theta). \quad (\text{VI.38a})$$

Однако К. Лейдлер [599] показал, исходя из той же трактовки Робертса, что в данном случае величины, обусловленные взаимодействием адсорбированных частиц, сокращаются и это взаимодействие можно не учитывать. При этом принималось также отсутствие взаимодействия между адсорбированными частицами и активированными комплексами. А. Каупер и Д. Эли [600], рассчитав скорость пара-ортоконверсии водорода (с учетом взаимодействия), не получили согласия с опытом, а К. Лейдлер [559] получил такое согласие, не принимая во внимание взаимодействие адсорбированных частиц.

Таким образом, в изложенной здесь трактовке:

- 1) учитывается только эффект взаимного влияния, остальные условия идеального адсорбированного слоя предполагаются выполнимыми;
- 2) рассматривается реакция в области малых и средних заполнений поверхности катализатора;
- 3) рассматривается парное взаимодействие адсорбированных частиц между собой и с активированными комплексами;
- 4) учитывается связь между адсорбционным равновесием, кинетикой адсорбции и кинетикой реакции, поскольку рассматриваются во всех этих случаях одни и те же величины A_{jk} и A_{ik} , характеризующие взаимодействие, а также предполагаются справедливыми уравнения изотерм адсорбции при взаимодействии адсорбированных частиц;
- 5) получаемые кинетические зависимости определяются соотношениями между величинами, характеризующими взаимодействие A_{jk} , A_{ik} и A_{ij} ; эти соотношения имеют значение, эквивалентное значению соотношения линейности: они определяют величины показателей степеней в кинетических уравнениях;
- 6) показатели степеней кинетических уравнений, с точки зрения данной трактовки, могут зависеть от температуры, если температурная зависимость разных величин A_{jk} и A_{ik} различна.

2. Изменение числа активных мест поверхности катализатора

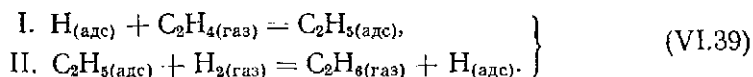
Кинетические закономерности реакций трактуются также с точки зрения выполнения условий однородности поверхности и отсутствия взаимного влияния, но с учетом изменения числа активных мест катализатора.

Примером таких представлений является работа Н. Тона и Х. О. Тейлора [301], рассматривающих, как они пишут, «кинетику активных центров», т. е. их образование и изменение в ходе каталитического процесса. Концепция этих авторов [359] в применении к адсорбционным процессам упоминалась в главе III, трактовка кинетики реакций является дальнейшим развитием тех же представлений.

Тон и Тейлор обратили внимание на частое несоответствие кинетических закономерностей в начальных стадиях процесса и при его дальнейшем протекании. Это, очевидно, обусловлено установлением стационарного состояния катализатора, с изменением характера кинетических закономерностей. Было предположено, что процесс установления стационарного состояния заключается в образовании «активных центров» процесса на поверхности катализатора. Реакция протекает на таких образующихся в ходе процесса «активных центрах», число которых может изменяться, особенно в начальной стадии, при установлении стационарного состояния. Закономерности изменения числа таких центров в ходе реакции существенно определяют кинетические закономерности процесса.

Авторы принимают, что «активными центрами» являются образующиеся в ходе процесса промежуточные поверхностные соединения одного типа, т. е. определенные радикалы или адсорбированные атомы: $N_{(адс)}$, $N_{(адс)}$, $CH_3COO_{(адс)}$ и т. п. В ходе процесса может устанавливаться стационарная концентрация таких «активных центров» и процесс идет через их уничтожение и повторное образование. Если в данном процессе «активными центрами» являются одни определенные радикалы или атомы, то другие радикалы играют роль конкурентов, влияющих на уменьшение числа таких «активных центров».

Так, например, предполагается, что в процессе гидрирования этилена роль «активных центров» играют атомы $H_{(адс)}$:



Другие поверхностные соединения $C_2H_4(адс)$, $C_2H_5(адс)$ будут здесь конкурентами, поскольку они могут также реагировать с $H_{(адс)}$, уменьшая их число. Взаимодействие же радикалов $C_2H_5(адс)$ с газообразным водородом регенерирует «активные центры».

Поэтому в начальной стадии процесса второй компонент, взаимодействуя с образовавшимися «активными центрами», может уменьшать их концентрацию. Тогда начальная скорость реакции оказывается обратно пропорциональной концентрации второго компонента, как, например, в реакции гидрирования этилена по данным [601].

Если после установления в первые моменты стационарной концентрации «активных центров» число их в дальнейшем не изменяется, то, как считают авторы, реакция должна идти по нулевому порядку. Если же в течение реакции число «активных центров» будет уменьшаться, то возможны и другие порядки реакции, в частности — дробные. Отсутствие нулевого порядка свидетельствует об изменении концентрации «активных центров».

Для количественной интерпретации своих представлений авторы постулируют, что скорость реакции v пропорциональна концентрации «активных центров» на поверхности катализатора (n), причем величина n экспоненциально связана со степенью превращения x :

$$n = n_0 e^{-mx}, \quad (\text{VI.40})$$

где m — постоянный множитель и n_0 — число «активных центров» при $x = 0$.

Из соотношения (VI.40) следует, что $v \sim e^{-mx}$, поэтому конкретный характер зависимости степени превращения от концентраций компонентов реакции и определяет ее закономерности.

Так, если скорость процесса определяется скоростью взаимодействия второго компонента В с «активным центром» $A_{(\text{адс})}$, то

$$v = k' P_B n_A = k n_0 P_B e^{-mx} \quad (\text{VI.41})$$

(n_A — число «активных центров» А).

Если скорость процесса определяется скоростью взаимодействия «активных центров» с другим компонентом в адсорбированном состоянии, то тогда вместо уравнения (VI.41) должно быть приближенно справедливо уравнение:

$$v = k' \theta_B n_A. \quad (\text{VI.42})$$

Авторы считают, что выражения с дробными показателями степеней возникают, если адсорбционное равновесие вещества В характеризуется уравнением степенной изотермы Фрейндлиха, при постоянном числе n_A (т. е. малой величине m). Здесь авторы не учитывают, что уравнение изотермы Фрейндлиха в данном случае не может выполняться, так как фактически рассматривается идеальный адсорбированный слой. Например, для реакции гидрирования этилена, если она идет по схеме (VI.39), т. е. по цепному механизму образования и уничтожения $H_{(\text{адс})}$, предполагается, что скорость процесса зависит от скорости образования активных центров $H_{(\text{адс})}$:

$$H_2 (\text{газ}) = 2H_{(\text{адс})}, \quad (\text{VI.43})$$

их концентрации и доли поверхности, занятой вторым компонентом. Поэтому

$$v \approx k' P_{H_2}^\beta \theta_{C_2H_4} n. \quad (\text{VI.44})$$

В уравнение (VI.44) величина P_{H_2} входит в степени β , меньшей единицы, поскольку часть образующихся активных центров тотчас же уничтожается из-за конкурирующего взаимодействия.

Величина $\theta_{C_2H_4}$ аппроксимируется выражением:

$$\theta_{C_2H_4} \approx P_{C_2H_4}^\gamma. \quad (\text{VI.45})$$

Отсюда получается уравнение:

$$v = k'' P_{H_2}^\beta P_{C_2H_4}^\gamma e^{-mx}. \quad (\text{VI.46})$$

Если степень превращения x пропорциональна степени покрытия поверхности вторым компонентом, то

$$v = k P_{H_2}^\beta P_{C_2H_4}^\gamma e^{-m' P_{C_2H_4}} \quad (\text{VI.47})$$

(m' — постоянная). При малых x или малых m получается уравнение

$$v \approx k P_{H_2}^\beta P_{C_2H_4}^\gamma. \quad (\text{V.48})$$

Если же величины t или t' велики, должны получаться более сложные зависимости. Предполагается, что таким путем и появляются выражения с дробными степенями в кинетических уравнениях.

Эти представления определенным образом увязывают кинетику реакции с закономерностями адсорбционных процессов, поскольку аналогичным путем рассматривается кинетика адсорбции, а при расшифровке выражений скорости реакции предполагается тот или иной характер адсорбционного равновесия.

Рассмотренная гипотеза является частной концепцией, не учитывающей многие стороны каталитического процесса. «Активными центрами» произвольно считаются не места поверхности катализатора, а адсорбированные на них атомы или радикалы определенного сорта, реакционная способность которых фактически не зависит от места поверхности и степени ее заполнения. Таким образом, специфика самого катализатора отодвигается на второй план, а его влияние на кинетические закономерности оказывается заметным, если закон уничтожения «активных центров» зависит от свойств поверхности.

Конкуренция разных поверхностных соединений должна быть особенно велика при больших заполнениях поверхности катализатора, и из представлений Тона и Тейлора следует возможность дробных порядков реакции в этой области, что противоречит другим представлениям. Напротив, если, как указывают авторы, постоянству числа «активных центров» должен отвечать нулевой порядок реакции, то в области Генри он, казалось бы, должен быть наиболее вероятен; но это не согласуется с опытными данными. Отметим также, что если исходить из представлений Тона и Тейлора, то показатели степеней в кинетических уравнениях могут зависеть даже от небольших изменений концентраций компонентов реакции и покрытий поверхности.

Как частная гипотеза, трактующая механизм некоторых реакций, эта теория может представлять определенный интерес.

Хотя формально изложенные представления можно сравнивать с цепными теориями катализа [6, 266, 602], однако основная сущность концепции Н. Тона и Х. О. Тейлора сводится к изменениям концентрации «активных центров» на поверхности, а не к их цепному образованию.

Отметим, что вопрос о возможности цепного механизма реакций гидрирования этилена, изотопного обмена водорода и окисления водорода на палладии был экспериментально изучен в работах [603, 604]. Было показано, что, хотя на поверхности и регенерируются атомы водорода, длина цепи оказывается меньше единицы, т. е. фактически цепной механизм исключен (скорость уничтожения атомов H превышает скорость их регенерации). В некоторых других каталитических реакциях, например, при гидрополимеризации олефинов под влиянием малых количеств окиси углерода или кислорода [605, 606] или в процессе получения синтина [1281—1284] цепной механизм возможен (см. об этом также [1285]).

В работах В. М. Грязнова с сотрудниками [388, 389] рассматривается переход поверхностных атомов металлических катализаторов в термодинамически равновесное состояние. Как считают авторы, такое равновесие достигается благодаря подвижности поверхностных атомов при достаточно высоких температурах. Вопрос о равновесии различного рода дефектов на поверхности кристалла обсуждался О. М. Полтораком [400]. В цитированных работах [388, 389] обсуждается возможность переходов активных мест поверхности в термодинамически равновесное состояние, что может приводить к изменению их общего числа и скорости реакции. Постоянство числа активных мест, с этой точки зрения, должно сохраняться при температурах, не обеспечивающих подвижность поверхностных атомов катализатора. Изменение активности

катализатора после опытов при высоких температурах или при одной температуре, достаточной для возникновения поверхностной подвижности, обусловлено, по мнению авторов [388, 389], такими переходами. При высоких температурах подвижные атомы поверхности катализатора рассматриваются как двумерный газ, а каталитический процесс авторы представляют как столкновение реагирующих молекул с частицами этого газа. Исходя из такой модели, авторы вычислили величины предэкспоненциальных множителей константы скорости реакции изомеризации аллилбензола на платине и палладию; их результаты удовлетворительно согласуются с опытом.

При переходе к высоким температурам величина энергии активации может изменяться из-за появления в ней слагаемого, характеризующего теплоту образования активных мест. Таким образом, рассматриваются изменения скорости реакции и энергии активации как результат постепенного спекания поверхности катализатора вследствие приближения поверхностных атомов к термодинамическому равновесию. Влияние этих изменений на количественные изменения кинетики реакции и адсорбции в указанных работах специально обсуждается. Такой эффект, по-видимому, может иметь значение как дополнительный фактор, усложняющий закономерности кинетики в реальных адсорбированных слоях.

3. Влияние реакции на изменение стационарного состава катализатора

Кинетические закономерности реакций в реальных адсорбированных слоях могут быть истолкованы также с точки зрения изменений стационарного состояния и состава катализатора в ходе процесса. В общем случае можно ожидать, что эти изменения будут вызывать изменения числа элементарных мест поверхности и их энергетических характеристик.

Влияние реакции на изменение стационарного состава катализатора в аспекте вытекающих отсюда конкретных кинетических зависимостей обсуждается главным образом в работах Г. К. Борескова [377, 607, 608]. В этих работах рассматриваются в основном процессы, протекающие с участием кислорода в присутствии окисных катализаторов, но отмечается также возможность распространения этой трактовки и на другие системы.

В работе [377], а также в обзорах Э. Винтера [378] и Л. Я. Марголис [253] приведены многочисленные примеры воздействия реакционной системы на окисные катализаторы и участия поверхностного слоя кислорода в реакции. В реакциях с участием водорода возможно его воздействие на поверхностный слой катализатора с изменением стационарного состава, как это, например, наблюдали Х. Роулинсон и Р. Цветанович [609].

Стандартное изменение свободной энергии образования твердого окисла связано с его упругостью диссоциации p и соотношением:

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln p. \quad (\text{VI.49})$$

Термодинамические характеристики поверхности твердого тела в общем случае отличаются от характеристик его объемной фазы, поэтому для поверхностного слоя катализатора вместо соотношения (VI.49) следует написать соотношение

$$\Delta G_{(\text{пов})}^{\circ} = -RT \ln p', \quad (\text{VI.50})$$

где p' — упругость диссоциации поверхностного слоя, зависящая от его

избыточной свободной энергии. Последняя может изменяться в результате воздействия различных факторов (в том числе дополнительного введения кислорода в поверхностный слой или его удаления в ходе процесса), т. е. участия поверхностного слоя кислорода в реакции. Поэтому разным состояниям поверхности катализатора и разному ее составу отвечают различные значения $\Delta G_{\text{пов}}^0$, которые могут изменяться в ходе каталитического процесса. Эти изменения могут происходить до установления определенного стационарного состояния, характеризующего соответствующим значением стандартного изменения свободной энергии $(\Delta G^0)^*$ и упругости диссоциации p^* (т. е. летучести поверхностного кислорода) [377, 607, 608]:

$$(\Delta G^0)^* = -RT \ln p^*. \quad (\text{VI.51})$$

Таким образом, состояния поверхности катализатора могут характеризоваться разными значениями свободной энергии, одно из которых отвечает стационарному состоянию, устанавливающемуся в ходе каталитического процесса.

Стационарное состояние поверхности катализатора может быть в разных условиях ведения процесса различным. Реакционная система, воздействуя на катализатор в ходе процесса, может изменять его стационарный состав.

Предполагается [607], что энергия активации каталитического процесса связана с величиной свободной энергии, отвечающей стационарному составу катализатора, соотношением, аналогичным соотношению линейности:

$$E = E^0 \pm \gamma(\Delta G^0)^*, \quad (\text{VI.52})$$

где E^0 — часть энергии активации, не зависящая от стационарного состава, γ — коэффициент, зависящий от реакции и катализатора. Знак плюс или минус в соотношении Борескова предполагается зависящим от характера электронных переходов в данном процессе, происходящих при превращении кислорода из ионной формы в молекулярную или обратно. Это соотношение обосновывается наличием пропорциональности между изменениями величин энергии активации и работы выхода электрона (см. следующий параграф) и линейной связью последней с величиной энергии диссоциации окисла.

Из соотношений (VI.51) и (VI.52) следует:

$$E = E^0 \mp \gamma RT \ln p^*. \quad (\text{VI.53})$$

При подстановке в уравнение Аррениуса (I.4) получается:

$$k = k_0 e^{-\frac{E_0}{RT}} (p^*)^{\pm\gamma}. \quad (\text{VI.54})$$

Следовательно, в уравнении кинетики $v = kf(P_i)$ должен появиться дополнительный множитель $(p^*)^{\pm\gamma}$, т. е.

$$v = k(p^*)^{\pm\gamma} f(P_i). \quad (\text{VI.55})$$

Этот множитель выражает летучесть поверхностного кислорода в некоторой, в общем случае дробной, положительной или отрицательной степени. Связывая величину p^* условиями адсорбционного или адсорбционно-химического равновесия с компонентами рассматриваемой реакции окисления, можно прийти к окончательным выражениям с дробными показателями степени. Так, например, как отмечает Г. К. Боресков [607], уравнение (VI.55) дает в области малых заполнений поверхности катализатора выражения с дробным показателем степени вследствие изменения стационарного состава катализатора.

В области средних заполнений поверхности, очевидно, данный эффект может накладываться на эффекты, связанные с отклонениями от других постулатов идеального адсорбированного слоя.

В цитированных работах эти соображения распространены и на другие процессы. Отмечаются аналогичные возможности и в случае металлических катализаторов в результате воздействия на них реакционной системы с образованием стационарных поверхностных нитридов, карбидов, гидридов и т. п. Возможность изменения стационарного состава поверхности катализатора в результате воздействия реакции всегда необходимо учитывать. Различные возможные случаи влияния реакции на катализаторы и происходящие при этом изменения рассматриваются А. Я. Розовским [1193] с точки зрения взаимопереходов стационарных и нестационарных состояний поверхности.

Таким образом, при помощи изложенных представлений можно объяснить появление в некоторых случаях выражений с дробными показателями степеней. Однако эти представления не увязывают кинетические закономерности с характером адсорбционного равновесия и кинетики адсорбции. Эту трактовку следует рассматривать скорее как дополнение к другим представлениям, т. е. изменение стационарного состава катализатора, которое в некоторых случаях может играть заметную роль, должно накладываться на другие эффекты. Суммарные эффекты могут частично происходить от данного фактора, т. е. усложнение кинетических закономерностей может быть, в частности, обусловлено и изменением стационарного состава катализатора. Один этот эффект сам по себе вряд ли может объяснить всю наблюдаемую совокупность закономерностей.

Для области средних заполнений, если бы выполнялись остальные условия идеального адсорбированного слоя, наряду с дробным показателем степени (обусловленным изменением стационарного состава), следовало бы ожидать наличия сложных выражений с несколькими слагаемыми в знаменателе уравнений и за счет других эффектов, чего обычно не наблюдается. Протекание же реакций в области малых покрытий поверхности, по-видимому, менее вероятно, чем в области средних заполнений.

Таким образом, если наблюдаемые на опыте кинетические закономерности сложны и трудно объяснимы с помощью представлений о процессах на неоднородных поверхностях или о взаимном влиянии, можно предполагать, что тогда они обусловлены наложением дополнительного эффекта изменения стационарного состава катализатора. В то же время, по-видимому, в некоторых случаях этот эффект может иметь преобладающее значение, например, в окислительных процессах, когда изменение исходного состава смеси резко влияет на характер кинетических зависимостей. Последнее, вероятно, обусловлено разным воздействием реакционной системы, в зависимости от ее состава, на стационарный состав катализатора [377].

4. Электронные факторы в кинетике реакций

Хотя представления об электронных факторах в адсорбции и катализе широко развиваются, вопрос об их влиянии на кинетику реакций разработан весьма мало. Роль электронных факторов в катализе подвергалась многократному обсуждению*, но лишь в немногих работах дается трактовка зависимости от них общих кинетических закономер-

* См., например, [29, 114, 115, 159, 171, 184—187, 194, 195, 216, 222, 223, 232, 238, 246, 247, 253, 261, 264, 267—271, 275, 342, 358, 401, 608, 610—614, 639, 790, 791, 934, 1138, 1155].

ностей. Здесь на основании имеющихся в литературе воззрений будет кратко рассмотрено, какую специфику могут вносить электронные факторы в кинетические закономерности реакций в реальных адсорбированных слоях.

Как отмечает С. З. Рогинский [29, 223], электронные факторы могут проявляться в определенном характере и механизме адсорбционных стадий, влияющем на кинетические закономерности, а также в возникновении новых стадий процесса, обусловленных электронными переходами, в изменении характера взаимодействия реакционной системы с катализатором и во влиянии заряжения поверхности (т. е. образования двойного электрического слоя) на механизм процессов. Влияние заряжения поверхности должно, в общем случае, выражаться в изменении свободной энергии процессов, связанных с электронными переходами, и в изменении реакционной способности адсорбированных частиц в результате ионизации и поляризации связей. Такой эффект может сказываться на характере кинетической зависимости, величинах констант скорости реакции, энергии активации, констант скорости адсорбции, десорбции и констант адсорбционного равновесия.

Электронная структура катализаторов и реагирующих веществ, определяя характер и направление электронных переходов, адсорбционную способность и природу адсорбционной связи, должна тем самым влиять на кинетику и скорость реакции. Следовательно, изменение электронной структуры твердого тела может приводить к изменениям лимитирующей стадии, характера кинетической зависимости, скорости и энергии активации процесса. В частности, с изменением уровня Ферми (Φ), влияющего на адсорбционную способность и каталитическую активность, возможно изменение кинетики реакции.

Очевидно, влияние электронных факторов на скорость реакции должно существенно зависеть от характера лимитирующей стадии процесса. В лимитирующей стадии может происходить переход электронов от катализатора к реагирующим веществам или обратно (не исключен случай, когда в лимитирующей стадии такие переходы и не происходят). Тогда, если лимитирующая стадия является акцепторной, т. е. связана с переходом электронов от катализатора к реагирующим веществам, повышение Φ приведет к возрастанию скорости реакции вследствие уменьшения энергии активации. При обратном направлении электронных переходов скорость реакции уменьшится [615]. С другой стороны, изменение Φ , влияя на прочность адсорбционной связи, может приводить и к снижению скоростей других быстрых стадий. Так, в результате увеличения прочности адсорбционной связи возможно, что скорость дальнейших превращений адсорбированных веществ резко замедлится. Следовательно, если быстрой стадией является взаимодействие адсорбированного вещества с другим компонентом из газовой фазы, то эта быстрая стадия из-за изменения Φ может стать медленной. Поэтому изменение Φ может приводить не только к изменениям скорости процесса, но и к смене лимитирующих стадий. Фактором, регулирующим такие изменения, может быть введение в катализатор определенных добавок, влияющих на его электронную структуру.

Если адсорбционная способность металлических катализаторов зависит от числа незаполненных d -уровней, то можно ожидать, что изменение заполнения d -зоны вследствие введения добавок или образования соответствующих сплавов будет приводить и к изменениям скорости реакции.

Электронные свойства и структура металлов и сплавов могут характеризоваться заполнением соответствующих зон Бриллюэна (см. главу II), которое в определенных случаях также будет влиять на скорость реакции.

Имеющиеся данные указывают во многих случаях на наличие взаимосвязи электронных свойств металлов и скорости катализируемых ими реакций. Так, например, скорость гидрирования этилена на металлических пленках возрастает с увеличением d -характера металлической связи [85, 216]. При этом величина энергии активации и кинетическое уравнение для большинства рассмотренных металлов остаются постоянными т. е. изменение скорости реакции обусловлено изменением предэкспоненциального множителя константы скорости. Такая зависимость связывается [85] с уменьшением величин теплот адсорбции этилена, симбатным увеличению «веса» d -состояний металлической связи. Изменение величин предэкспонента константы скорости в принципе возможно и вследствие изменения доли активных мест поверхности в результате захвата микропримесей и газового промотирования [59], если это не исключалось примененной методикой.

Г. Скейт [147] показал, что из данных [85] вытекает пропорциональность величин логарифма удельной константы скорости реакции и произведения валентности металла на долю d -характера металлической связи. Для реакции изотопного обмена углеводородов с дейтерием на металлических пленках также наблюдается симбатность скорости реакции и «веса» d -состояний, а также скорости гидрирования этилена [616]. А. Каупер и Д. Эли [323], изучая кинетику реакции пара-ортоконверсии водорода на сплавах палладия с золотом при постепенном возрастании концентрации золота в сплавах, наблюдали приблизительно постоянное значение энергии активации (около 3—4 ккал/моль) до содержания золота 60% и резкое возрастание ее до 8—9 ккал/моль при переходе к сплавам с большей концентрацией золота (для реакции в присутствии чистого золота энергия активации составляла 17,5 ккал/моль). Состав сплава 40% Pd и 60% Au как раз соответствует полному заполнению d -зоны палладия. Это показывает влияние d -вакансий на скорость реакции. Авторы приписывают той же причине снижение скорости реакции на палладии и платине при растворении в них водорода, также заполняющего d -зону.

Аналогичный эффект наблюдался и при разложении муравьиной кислоты на сплавах палладия с золотом [617], никеля с медью [613, 618, 619], палладия и платины с медью [620, 621].

Уменьшение скорости реакций гидрирования по мере заполнения d -зоны переходных металлов наблюдалось также в ряде работ [187, 303, 619, 622—628]. Д. В. Сокольский [303] отмечает связь электронной структуры металлов с их промотирующим действием в реакциях гидрирования в жидкой фазе. Так, наибольшее ускорение реакции гидрирования коричной кислоты на никелевом катализаторе достигается промотированием его родием, который, как указывалось, по данным [85], наиболее активен в реакции гидрирования этилена.

Энергия активации реакции изотопного обмена аммиака с дейтерием на металлических пленках увеличивается симбатно уменьшению работы выхода электрона катализатора (при сохранении неизменным предэкспоненциального множителя) [629, 630]. Предполагается, что в данном случае медленной является донорная стадия образования поверхностного иона аммония, скорость которой уменьшается с повышением уровня Ферми. Г. К. Борсков с сотрудниками [542, 610, 611, 615] наблюдали изменение скорости реакций изотопного обмена водорода, азота, а также окисления водорода в ряду переходных металлов, с резким падением ее после заполнения d -зоны (при переходе к медному катализатору).

В работах Г.-М. Шваба с сотрудниками [613, 631, 688] показана зависимость скорости реакций в присутствии сплавов металлов от заполнения в них зон Бриллюэна. Так, энергия активации разложения му-

равниной кислоты и метанола возрастает с заполнением первой зоны Бриллюэна сплавов железа, меди, золота. Значения работы выхода также изменяются соответственно изменениям энергии активации [598].

Промотирование железного катализатора синтеза аммиака щелочными добавками приводит к увеличению скорости реакции с одновременным снижением величины работы выхода электрона [632, 633], причем последняя увеличивается при отравлении катализатора.

В работе [634] показано, что при разложении циклогексана на никелевых и платиновых катализаторах, нанесенных на окись алюминия, уменьшение электропроводности катализаторов соответствует увеличению выхода ароматических углеводородов. При этом величины энергии активации реакции и энергии активации электропроводности оказываются близкими, что, по мнению авторов [634], свидетельствует о связи каталитических и электронных свойств. Симбатность изменений работы выхода электрона металлов при адсорбции на них атомов водорода и скоростью рекомбинации их наблюдалась в работе [1229].

Хотя приведенные примеры и указывают на взаимосвязь электронной структуры металлов со скоростью катализируемых ими реакций, такая зависимость не может быть универсальной и однозначной. Очевидно, что характер и направление изменений скорости процесса должны прежде всего зависеть от механизма реакции и природы лимитирующей стадии. Как отмечает Г. К. Боресков [611], степень заполнения d -зоны, отвечающая максимальной скорости реакции, может быть для разных реакций различной, в зависимости от механизма процесса и конфигурации активированного комплекса. А. А. Баландин и П. Тетени [612], на основании своих данных указывают, что одним изменением числа d -вакансий металла нельзя объяснить различия скорости реакции дегидрирования спиртов. Я. Б. Гороховатский [635] не обнаружил взаимосвязи изменений работы выхода электрона серебряного катализатора и скорости реакции окисления этилена. Х. Кинза и Г. Ринекер [636] отмечают, что изменения каталитической активности сплавов никеля с железом разного состава не отвечают предсказываемым теорией Д. Даудена.

Таким образом, влияние электронных факторов на скорость реакций в присутствии металлических катализаторов может быть различным, и в каждом отдельном случае следует учитывать механизм процесса, природу лимитирующей стадии и возможность их изменений при переходе от одного катализатора к другому. Разумеется, сравнение скорости реакции в ряду металлов с разными электронными свойствами возможно только при сохранении неизменными механизма и кинетики процесса. Без уверенности в этом сопоставление величин скорости реакции на разных катализаторах вообще теряет смысл. В некоторых случаях роль d -вакансий оказывается преувеличенной и опыты, как видно из изложенного, не всегда приводят к ожидаемым изменениям скорости реакции [587, 611].

Отметим также, что изменение электронных свойств катализаторов хотя и симбатно изменениям их адсорбционной способности и прочности адсорбционных связей, при этом может не коррелироваться с изменением активности катализаторов. Последнее будет обусловлено тем, что для максимальной скорости реакции существенна некоторая средняя, оптимальная прочность адсорбционной связи. Поэтому изменения электронной структуры и скорости реакции могут быть в соответствии друг с другом лишь в некотором интервале, в зависимости от конкретного механизма процесса.

Количественное выражение совокупного влияния электронных свойств катализаторов на скорость катализируемых ими реакций было бы, по-видимому, слишком сложным, тем более, что возможны различия

электронных поверхностных и объемных свойств твердых тел. Более простым путем является рассмотрение взаимосвязи некоторых величин (например, изменений работы выхода электрона и энергии активации).

Количественная трактовка влияния электронных факторов на кинетику реакций в присутствии полупроводниковых катализаторов дана С. З. Рогинским [29, 246] и Г. К. Боресковым [608]. Как отмечается в работе [29], в первом приближении неоднородность поверхности и заряджение поверхности катализатора (т. е. изменение работы выхода электрона поверхности катализатора при взаимодействии реакционной системы с катализатором) могут рассматриваться как независимые факторы, требующие одновременного учета. При более точном рассмотрении необходимо также учитывать взаимное наложение и влияние обоих факторов. Аналогичным образом обстоит дело и в случае взаимодействия адсорбированных частиц.

Для перехода к кинетическим уравнениям С. З. Рогинский учитывает взаимосвязь величин энергии активации реакции, изменения работы выхода электрона и степени покрытия поверхности катализатора. Так, если скорость процесса определяется скоростью адсорбции одного из веществ, то из уравнений (III.241), (III.242), (III.250) и (III.256) получаются уравнения кинетики с дробными степенями, обусловленными изменением работы выхода электрона в результате адсорбции. Кроме зависимости изменения работы выхода от степени покрытия поверхности, Рогинский указывает на связь величин ϕ с концентрациями адсорбирующихся веществ C [29]:

$$\phi_c = \phi_0 \pm m \ln C. \quad (VI.56)$$

Соотношение (VI.56) вытекает из линейной зависимости величин работы выхода электрона и химического потенциала адсорбирующегося вещества (см. также [192, 462]). Если выразить взаимосвязь изменений энергии активации реакции и работы выхода электрона уравнениями, аналогичными соотношению (III.256), то получатся кинетические уравнения с дробными показателями степеней вследствие заряджения поверхности катализатора и при других лимитирующих стадиях (а не только тогда, когда лимитирующей стадией является адсорбция). С этой точки зрения специфика кинетических уравнений должна определяться характером изменений ϕ , т. е. электронным фактором и характером изотермы адсорбции. Следовательно, если адсорбционное равновесие отвечает изотермам (III.39) или (III.40), то выражения с дробными показателями степеней в кинетических уравнениях могут быть обусловлены и влиянием электронных факторов.

Однако следует учесть, что уже сам факт выполнения уравнений изотерм (III.39) и (III.40) указывает на наличие отклонений от идеального адсорбированного слоя, поэтому можно ожидать в общем случае наложения эффектов неоднородности или взаимодействия и эффекта, обусловленного электронными факторами, который может быть также сведен к эффекту взаимного влияния.

В общем случае, влияние заряджения С. З. Рогинский учитывает введением в кинетическое уравнение множителя M^\pm , экспоненциально связанного с изменением энергии активации за счет заряджения. Если эффекты заряджения малы, то сохраняются обычные зависимости, обусловленные другими факторами. При этом в первом приближении для простоты пренебрегается влиянием заряджения непосредственно на активированные комплексы и на энтропийные члены [29]. Множитель M^\pm предполагается состоящим в простейшем случае из сомножителей:

$$M^\pm \approx M_\theta^\pm M_C^\pm M_R^\pm, \quad (VI.57)$$

характеризующих соответственно влияние на скорость реакции адсорбированных веществ за счет воздействия заряжения их на величину энергии активации, влияние веществ, находящихся в равновесии с газовой фазой, воздействие которой выражается уравнением (VI.56), и наконец, влияние на электронные свойства кристаллической решетки катализатора. Подстановка множителя M^{\pm} пропорционального $e^{\pm \Delta\phi/RT}$, с учетом зависимости (VI.56), ведет к появлению выражений с дробными показателями степеней, знак которых зависит от характера электронных переходов. Введение модифицирующих добавок может влиять на величины M_0^{\pm} и M_R^{\pm} , приводя к соответствующим изменениям кинетических зависимостей.

Если множитель M^{\pm} сохраняет постоянство в ходе процесса для прямой и обратной реакций, то характер кинетической зависимости должен определяться только другими факторами. При выполнении зависимости (VI.56) обусловленные ею выражения должны накладываться на зависимости, обусловленные эффектом неоднородности (если только реакция не протекает в области Генри или в области насыщения поверхности).

Влияние заряжения на скорость процесса должно также выражаться в том, что вещества, адсорбирующиеся с образованием заряженных частиц, знак заряда которых совпадает со знаком заряда активированного комплекса, будут замедлять реакцию, а в обратном случае — ускорять ее [246, 270]. Влияя на величину энергии активации, заряжение приводит и к изменениям температурной зависимости скорости реакции [29].

В статье С. З. Рогинского [29] рассматриваются также кинетика и механизм реакций окисления с точки зрения электронных факторов. Там же обсуждается и влияние заряжения на сложные многостадийные процессы.

Г. К. Боресков [608] рассматривает влияние изменения уровня Ферми в ходе процесса на кинетику реакции. При этом он исходит из влияния этого фактора на закономерности адсорбции [см. главу III]. Поскольку изменения величин работы выхода электрона должны влиять на прочность возникающей адсорбционной связи [см. уравнение (III.245)], направление этих изменений может существенно сказываться на скорости реакции [608]. При малой прочности адсорбционной связи увеличение ϕ должно ускорять реакцию, при достаточно прочной адсорбционной связи увеличение ϕ будет снижать скорость реакции. Это означает, что выгодны такие изменения величин ϕ , которые способствуют приближению энергии адсорбционной связи к оптимальной.

Следовательно, при образовании положительно заряженного адсорбированного слоя, когда, в соответствии с уравнением (III.243), увеличение ϕ вызывает увеличение теплоты адсорбции q , скорость реакции возрастает, если начальная величина q была меньше оптимальной, и снижается, если начальная величина q была больше оптимальной.

Напротив, при образовании отрицательно заряженного адсорбированного слоя, когда в соответствии с уравнением (III.244) величина q уменьшается с увеличением ϕ , скорость реакции будет возрастать, если исходная q больше оптимальной.

Поскольку уравнения (III.248) и (III.249) основаны на соотношении линейности (III.151), в общем случае они могут связывать изменение энергии активации лимитирующей стадии с изменением работы выхода электрона:

$$E = E^0 \pm \alpha^* e \Delta\phi \quad (\text{VI.58})$$

(α^* — коэффициент пропорциональности, E^0 — часть E , не зависящая от ϕ). Соотношение (VI.58) может быть распространено и на реакции

в присутствии металлических катализаторов. Оно наблюдалось на опыте [29, 197, 252, 629, 637] и подробно обсуждается [29, 246, 608]. В некоторых случаях изменение энергии активации не сопровождалось изменением скорости, что авторы приписывают наличию компенсационного эффекта (см. следующую главу).

Выполнение на опыте соотношений (VI.58) можно также рассматривать как подтверждение справедливости соотношения (III.151). Влияние изменения работы выхода на кинетику реакции экспериментально показано в работе [197]: введенные в катализаторы модифицирующие добавки изменяли селективность процесса окисления углеводов, значения констант скорости и энергии активации (рис. 17) наряду с изменением электропроводности [253].

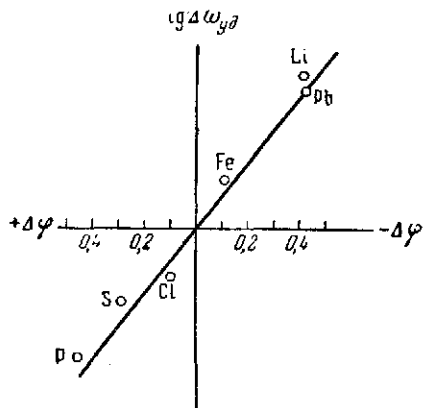


Рис. 17. Влияние изменения работы выхода модифицированной окиси меди на удельную скорость реакции окисления пропилена [197]

Аналогичные зависимости могут быть справедливы на неоднородной поверхности катализатора, для отдельных групп мест, аналогично соотношению (III.252):

$$E_i = E^0 \pm \alpha^* e (\Delta\phi)_i \quad (\text{VI.59})$$

Соотношение (VI.58) может приводить к кинетическим уравнениям с дробными степенями, как указывалось выше.

Следует всегда иметь в виду, что, в соответствии с отмеченным выше, влияние заряжения (и изменений ϕ) на адсорбцию еще не означает такого же влияния на скорость реакции, по-

скольку усиление прочности адсорбционной связи может оказаться невыгодным для реакции.

Зависимость скорости реакции на полупроводниках от положения уровня Ферми рассматривает Ф. Ф. Волькенштейн [159] с точки зрения развиваемых им представлений. Как он отмечает, конкретный механизм и кинетика реакций могут быть обусловлены направлением электронных переходов и направлением изменения уровня Ферми. Выражения скорости реакции рассматриваются Волькенштейном на примере реакций окисления водорода и разложения спирта при малых покрытиях поверхности. В результате получаются выражения, содержащие в экспоненте слагаемое, характеризующее положение уровня Ферми Φ (что эквивалентно аналогичной зависимости от величины ϕ). Волькенштейн указывает, что эти выражения не вскрывают порядок реакции, поскольку величина Φ — также функция давления и температуры (т. е. они не являются кинетическими уравнениями).

Таким образом, изменение Φ может служить фактором регулирования скорости реакции. Это может быть реализовано путем введения в катализаторы соответствующих добавок, вызывающих изменения Φ в желаемом направлении. Такие изменения в случае нескольких направлений реакции могут по-разному влиять на соотношение скоростей возможных реакций, что означает регулирование селективности процесса. Последнее показано [159] на примере реакции разложения спирта. Изменение положения уровня Ферми в результате изменений давления и температуры может приводить к изменению типа реакции (донорной или акцепторной).

Закономерности кинетики реакции рассматриваются Ф. Ф. Волькенштейном в основном лишь для частного случая малых покрытий по-

верхности, когда другие эффекты реального адсорбированного слоя — влияние неоднородности поверхности и взаимодействия адсорбированных частиц менее существенны.

Теория Волькенштейна предусматривает также влияние изменений электропроводности полупроводников на скорость реакции (каталитическую активность), как и на адсорбционную способность. Такое влияние обусловлено изменениями концентрации носителей тока (электронов и дырок), ведущими к изменению электропроводности. В частности, изменения положения уровня Ферми на поверхности (т. е. изменение заряжения поверхности полупроводника относительно его объема) может влиять одновременно и на электропроводность и на скорость реакции. Влияние изменений электропроводности на скорость реакции должно быть различным в зависимости от типа полупроводника, направления электронных переходов и механизма реакции.

В работах К. Хауффе [269, 460] в развитие его предыдущих исследований дается анализ влияния электронной структуры примесных полупроводников и образующегося граничного слоя на скорость и механизм реакций. Хауффе получает выражения скорости реакции, содержащие в экспоненте величины, зависящие от изменений уровня Ферми и разности потенциалов граничного слоя и объема полупроводника, и содержащие также величины, являющиеся функциями парциальных давлений реагирующих веществ. На основании выражений скорости процесса и анализа электронных свойств полупроводников в этих работах сделаны предположения о механизме реакций — например разложения закиси азота на p - и n -полупроводниках. Выводы Хауффе критикует Ф. Ф. Волькенштейн [159].

Анализ кинетики и механизма реакций с точки зрения электронных представлений дается для конкретных случаев и в других работах (см., например, [114, 155, 197, 638—646]). В частности, Дж. Парравано и М. Будар [639] наблюдали резкое изменение величин энергии активации окисления окиси углерода на закиси никеля при изменении электронных свойств последней в результате введения добавок. Однако при рассмотрении кинетики реакции эти авторы исходят из представлений об идеальном адсорбированном слое. Е. Молилари и Дж. Парравано [641] также показали, что энергия активации реакции изотопного обмена водорода на окиси цинка увеличивалась от 6 до 25 ккал/моль при введении добавок, снижающих ее электропроводность.

Скорость реакции дегидрирования спирта на окиси цинка при введении в катализатор добавок, повышающих величину ее электропроводности, увеличивается, причем изменения обеих величин оказываются симбатными [117, 1159]. Предполагается [194], что полупроводники, обладающие избыточным количеством электронов, ускоряют преимущественно дегидрирование спиртов, а обладающие недостатком электронов — дегидратацию. Следовательно, направление перехода электронов при адсорбции спиртов может определять селективность реакции (см. также [159]).

И. А. Мясников и С. Я. Пшежецкий [666] сравнивали скорость реакции дегидрирования изопропилового спирта на окиси цинка с изменениями электропроводности последней (достигавшихся введением в систему кислорода, азота или водорода). Авторы наблюдали симбатное уменьшение скорости реакции и электропроводности ZnO под влиянием введения кислорода. Ф. Ф. Волькенштейн [159] рассматривает этот результат как показатель акцепторного характера реакции, т. е. сопровождающейся переходом электронов от n -полупроводника ZnO к адсорбируемому веществу. Поэтому переход электронов к вводимой на поверхность катализатора примеси должен был вести к уменьшению скорости реакции.

По данным Г. И. Чижиковой и Н. П. Кейер [642], введение окиси лития в окись цинка повышает величину энергии активации электропроводности ZnO симбатно изменениям энергии активации окисления окиси углерода.

Л. Н. Куцева [643] нашла, что при переходе от образца закиси никеля, содержащей избыточный нестехиометрический кислород, к образцу стехиометрического состава увеличиваются энергия активации электропроводности и энергия активации реакции окисления окиси углерода.

Как показали Н. П. Кейер, С. З. Рогинский и И. С. Сазонова [160], введение акцелторных добавок (окиси лития) в p -полупроводник — закись никеля приводило к увеличению электропроводности и уменьшению скорости реакции окисления окиси углерода. При этом, однако, изменение адсорбции компонентов реакции оказалось противоположным ожидаемому [159], что было обусловлено тем, что уровень Ферми не снижался, а повышался [637]. Это показывает справедливость вывода, сделанного в работе [252], о том, что не изменения электропроводности, а изменения работы выхода электрона должны быть критерием изменений электронных свойств полупроводников и характера электронных переходов в адсорбционных и каталитических процессах. Последнее показывает также необходимость осторожного подхода к трактовке кинетики и механизма реакций с помощью электронных представлений.

Влияние изменений электропроводности на скорость реакции наблюдалось в ряде других работ (см., например, [379, 1161—1164]).

Важным фактором является влияние изменений работы выхода электрона на кинетику реакции; такое влияние было экспериментально показано Л. Я. Марголис с сотрудниками [197, 253], что отмечалось выше.

В. В. Поповский и Г. К. Боресков [275], сравнивая скорость реакции окисления водорода (каталитическую активность) ряда окислов металлов, нашли, что наибольшая скорость реакции (и наименьшая величина энергии активации) наблюдается для реакции на p -полупроводниках, у которых уровень Ферми расположен наиболее низко. В работе был сделан вывод, что скорость реакции возрастает со снижением уровня Ферми (с увеличением работы выхода электрона), что указывает на донорный характер лимитирующей стадии процесса.

Как показали В. И. Ляшенко и Н. И. Степко [258, 645], скорость реакции окисления окиси углерода на полупроводниковых катализаторах становится заметной при тех температурах, при которых наблюдается изменение работы выхода электрона катализатора. Это трактуется как показатель обусловленности реакции (и адсорбции ее компонентов) электронными переходами. Изменения работы выхода электрона и каталитической активности некоторых окислов в процессе их старения рассматриваются в работе [1219].

Разумеется, влияние электронных факторов на скорость процесса было бы недостаточно сводить лишь к влиянию изменений работы выхода электрона. Последнее видно и из уравнений Г. К. Борескова (III.243) и (III.244), показывающих, что значение теплоты адсорбции компонентов реакции (а следовательно, и скорости реакции) зависит и от величины энергии взаимодействия реагирующих веществ с катализатором [276]. Особенно следует иметь в виду также, что всякие изменения величин теплот адсорбции за счет электронных факторов вне оптимального интервала этих величин могут снижать скорость реакции.

Интересные закономерности влияния электронных свойств полупроводников на скорость реакции могут быть прослежены на примере германия и его электронных аналогов. Поскольку германий является полупроводником, не содержащим вакантных d -электронных уровней, изучение его адсорбционной способности и каталитической активности может показать важность представлений о существенной роли d -электронных

оболочек элементов, входящих в состав полупроводников [185, 186, 273]. Об этих представлениях см. главу II. Кроме того, возможность изучения реакций в присутствии германия, когда изменения химического состава катализатора исключены (в отличие от реакций на окисных полупроводниках), делает полученные выводы о механизме более определенными. Реакции в присутствии германия изучались рядом исследователей (сводки см. в [1138, 1165]). Как показали В. М. Фролов, О. В. Крылов и С. З. Рогинский [1138, 1165], при переходе от электронного типа полупроводимости германия к дырочному (при введении примесей сурьмы и галлия) величина энергии активации реакции дегидрирования спирта резко уменьшается. Аналогичный эффект был найден Г. М. Швабом с сотрудниками [1166, 1167] для реакций гидрирования этилена и разложения муравьиной кислоты. Такая же картина наблюдалась и для электронных аналогов Ge — сплавов Sb с As, In и Al [1167]. Таким образом, происходит резкое изменение энергии активации в зависимости от концентрации носителей тока, хотя, в отличие от величины энергии активации, скорость реакции заметно не изменялась (что приписывается компенсационному эффекту; см. след. главу). По данным В. Л. Кучаева и Г. К. Борескова [1168], в реакции изотопного обмена водорода с дейтерием наибольшая величина скорости реакции характеризует чистый германий (собственный тип полупроводимости), т. е. образец с наименьшей электропроводностью. Высокая каталитическая активность германия в ряде реакций, по мнению О. В. Крылова и В. М. Фролова [1138], показывает несостоятельность представлений [185, 186, 273] о важной роли d -катионов в полупроводниковых катализаторах.

Итак, мы рассмотрели вопрос о влиянии электронных факторов на закономерности кинетики и скорости реакций. Поскольку представления о влиянии электронных факторов только начали развиваться, они (кроме приведенных примеров) в большинстве случаев еще не доводятся до анализа конкретных кинетических зависимостей, а часто сводятся лишь к общим соображениям.

Как видно, учет влияния электронных факторов, особенно в сочетании с учетом других факторов, дает основания для объяснения кинетических закономерностей реакций в реальных адсорбированных слоях. Некоторые сложные зависимости, вероятно, могут быть объяснены взаимным наложением разных эффектов. Фактически электронные факторы должны проявляться, по-видимому, во всех эффектах, вызывающих отклонения от закономерностей идеальных адсорбированных слоев. Наложение разных эффектов при резко отличном характере их воздействия могло бы сильно усложнить кинетические закономерности. Относительная простота наблюдаемых на опыте зависимостей может свидетельствовать о преобладающем воздействии какого-либо одного из основных эффектов или же об одинаковом характере их проявления из-за того, что они в свою очередь обусловлены общей причиной — влиянием электронных факторов.

Дальнейшее развитие теоретических представлений о кинетике реакций в реальных адсорбированных слоях, по-видимому, и будет идти по линии более тесного увязывания наблюдаемых закономерностей с электронными факторами и разработки анализа закономерностей, обусловленных взаимным наложением разных эффектов.

В некоторых работах при трактовке кинетических данных авторы часто исходят из представлений об идеальном адсорбированном слое. При более тщательном анализе совокупности опытных данных (или при постановке опытов в более широком интервале изменения параметров) обычно оказывается, что результаты противоречат такой интерпретации. Поэтому можно с сожалением констатировать, что не все еще кинетические данные трактуются в литературе с позиций представлений о реакциях в реальных адсорбированных слоях.

Глава VII

ПОСТОЯННЫЕ КИНЕТИЧЕСКИХ УРАВНЕНИЙ

Кинетические уравнения могут содержать следующие постоянные:

1) константу скорости в числителе уравнения, которая может быть сложным выражением, включающим в общем случае произведения сумму, разность или отношения констант скоростей стадий в прямом и обратном направлениях;

2) константы в знаменателе уравнения, представляющие собой также произведения или отношения констант скоростей стадий в качестве сомножителей при парциальных давлениях (или концентрациях) компонентов реакции, константы равновесия стадий, в том числе адсорбционные коэффициенты; в главах IV и V были отмечены случаи, когда такими постоянными в кинетических уравнениях являются адсорбционные коэффициенты;

3) показатели степеней, смысл которых был рассмотрен в предыдущих главах.

При трактовке кинетических уравнений с точки зрения представлений о процессах на неоднородных поверхностях, входящие в уравнения константы могут, как видно из уравнений, приведенных в главе V, характеризовать скорость реакции на наиболее активных участках поверхности катализатора. Константы скоростей стадий связаны с константами равновесия стадий соотношением линейности, поэтому постоянные кинетических уравнений должны содержать также константы указанного соотношения G и α . Константа G на основании уравнений (I.4), (I.34), (V.270) и (V.271) может быть выражена следующим образом:

$$G = k_0 K_0^{-\alpha} e^{-\frac{E^*}{RT}}, \quad (\text{VII. 1})$$

где E^* — постоянное слагаемое энергии активации стадии, не зависящее от ее теплового эффекта на разных местах поверхности, k_0 и K_0 — соответственно предэкспоненциальные множители констант скорости и равновесия стадии. В частном случае величины K_0 могут иметь смысл предэкспоненциальных множителей адсорбционных коэффициентов.

В этой главе мы и рассмотрим смысл постоянных величин, входящих в кинетические уравнения: констант скорости, констант равновесия и энергии активации и их некоторые особенности.

1. Константа скорости гетерогенных каталитических реакций

Как видно из предыдущих глав, величины констант скорости, входящие в кинетические уравнения, могут характеризовать скорость отдельных стадий или представляют собой сложные выражения, содержащие произведения, отношения или суммы констант скоростей стадий.

Смысл каждой из этих констант, характеризующих скорость элементарных стадий, может быть вскрыт методом переходного состояния. В I главе были изложены общие черты этого метода в применении к кинетике гомогенных реакций.

При распространении метода переходного состояния на каталитические процессы возникают осложнения. Первая трудность заключается в многостадийности процессов на поверхностях, в то время как метод применим для элементарных стадий реакций (такая же трудность возникает и для многостадийных гомогенных реакций). Поэтому каждая стадия сложного процесса должна рассматриваться отдельно. Если в

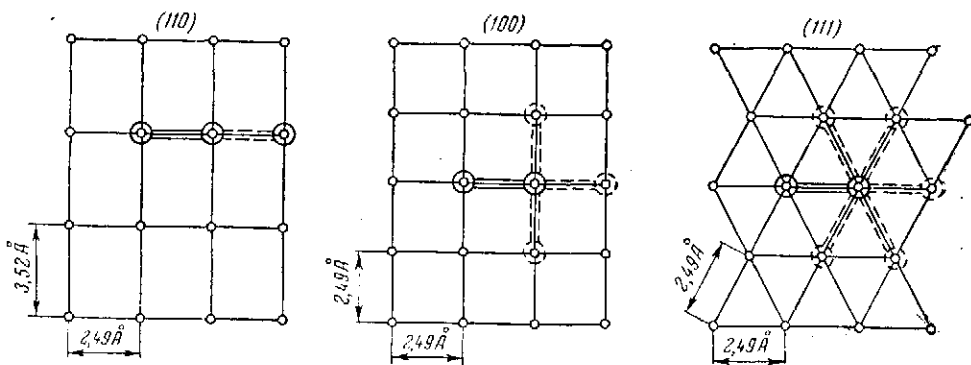


Рис. 18. Примеры наложений активированного комплекса на поверхности для разных граней кристаллической решетки никеля: (110); $g=2$; (100); $g=4$; (111); $g=6$

процессе может быть выделена лимитирующая стадия, то активированный комплекс этой стадии и рассматривается как активированный комплекс процесса. Следовательно, применяя метод активированного комплекса к каталитическим процессам, необходимо рассматривать его конфигурацию и свойства в лимитирующей стадии (если она имеется). При отсутствии лимитирующей стадии должны рассматриваться активированные комплексы всех медленных стадий.

Метод активированного комплекса в применении к процессам на поверхностях был впервые развит в работе М. И. Темкина [118]. Основная идея этой работы выражалась в рассмотрении активированного комплекса в реакциях на поверхностях, как адсорбированного состояния, с одной существенной особенностью. Она заключалась в том, что в то время, как в простейших случаях можно считать адсорбированные молекулы занимающими на поверхности одно место каждая, даже в таких простейших случаях необходимо учитывать возможность занятия нескольких мест поверхности одним активированным комплексом. Кроме того, в отличие от гомогенных реакций, принималось, что активированные комплексы не обладают поступательными и вращательными степенями свободы. Последнее упрощает рассмотрение по сравнению с рассмотрением гомогенных реакций, в которых степени свободы активированных комплексов фактически аналогичны степеням свободы обычных молекул.

Для вычисления константы скорости реакции необходимо рассчитать концентрацию активированных комплексов на поверхности твердого тела. Эта концентрация должна зависеть, очевидно, от числа мест поверхности, занимаемых активированным комплексом; возможности расположения на ней, т. е. от числа способов осуществления конфигурации активированного комплекса, зависящего от его структуры, структуры и рельефа поверхности, параметров решетки твердого тела,

размеров исходных молекул, общего числа мест на поверхности. Этим определяются возможные варианты расположения активированных комплексов.

Если на единице поверхности, состоящей из L мест, находится c_t активированных комплексов ($c_t \ll L$), каждый из которых занимает ρ мест, то всего занято активированными комплексами ρc_t мест, а остается свободными $L - \rho c_t$ мест. Число возможных расположений g каждого активированного комплекса на поверхности (если фиксирован один его конец или одно занятое им место) зависит от симметрии решетки поверхности, возможны значения g , равные 2, 4, 6. При этом не учитываются смежные места поверхности, расстояния между которыми слишком малы или слишком велики для адсорбции, т. е. рассматриваются только места с расстояниями между ними, наиболее благоприятными для адсорбции активированного комплекса, при данной его конфигурации и размерах. Примеры вариантов таких наложений приведены на рис. 18.

Число возможных способов расположений активированных комплексов на поверхности n_t выразится следующим образом:

$$n_t = \frac{L^{c_t} g^{c_t}}{c_t!} \quad (\text{VII.2})$$

Число возможных способов расположения адсорбированных молекул n_a (количество которых равно $N_1, N_2 \dots$) на оставшихся свободными местах поверхности выразится аналогичной формулой:

$$n_a = \frac{(L - \rho c_t)!}{N_1! N_2! \dots (L - \rho c_t - N_1 - N_2 \dots)!} \quad (\text{VII.3})$$

Выражения (VII.2) и (VII.3) вытекают из того, что частицы данного сорта неразличимы. Из статистического выражения свободной энергии адсорбированного слоя получаются уравнения для химического потенциала активированных комплексов и адсорбированных частиц:

$$\mu_t = -kT \ln F_t g \frac{L}{c_t} \theta_0^{\rho} + (\epsilon_t - \epsilon_a)_0, \quad (\text{VII.4})$$

$$\mu_a = -kT \ln F_a \frac{(L - N_1 - N_2 - \dots)}{N_1}, \quad (\text{VII.5})$$

где F_t — статистическая сумма состояний активированного комплекса по всем степеням свободы, F_a — то же, для адсорбированных молекул, $(\epsilon_t - \epsilon_a)_0$ — разность энергии активированных комплексов и адсорбированных молекул при $T = 0$ (последняя принимается за нуль).

Из условия равновесия, приравниванием величины химических потенциалов активированных комплексов сумме величин химических потенциалов веществ, вступающих в реакцию из адсорбированного состояния и из газовой фазы, получается выражение для концентрации активированных комплексов на поверхности:

$$c_t = \frac{kT}{h} \frac{LgF_t'}{F_{a_1}^{v_1} F_{a_2}^{v_2} \dots F_1^{y_1} F_2^{y_2} \dots} \theta_1^{v_1} \theta_2^{v_2} \dots \theta_0^{\rho - \sum v} c_1^{y_1} c_2^{y_2} \dots e^{\frac{(\epsilon_t - \epsilon_a)_0}{kT}}, \quad (\text{VII.6})$$

из которого вытекает уравнение, выражающее закон действующих поверх-

ностей (IV.20) в общем виде

$$v = \kappa \frac{kT}{h} \cdot \frac{g L F'_t e^{-\frac{E_0}{kT}} \theta_1^{v_1} \theta_2^{v_2} \dots \theta_0^{p-\varepsilon v} P_1^{Y_1} P_2^{Y_2} \dots}{F_{a_1}^{v_1} F_{a_2}^{v_2} \dots F_1^{Y_1} F_2^{Y_2} \dots (RT)^{\gamma_1 + \gamma_2 \dots}} \quad (\text{VII.7})$$

В этом уравнении, как и раньше, F'_t — статистическая сумма состояний активированных комплексов по всем степеням свободы, кроме координаты реакции, F_{a_1}, F_{a_2}, \dots — статистические суммы состояний молекул, вступающих в реакцию из адсорбированного состояния; F_1, F_2, \dots — то же, для молекул, вступающих в реакцию непосредственно из газовой фазы (отношенные к единице объема), $v_1, v_2, \dots, \gamma_1, \gamma_2$ — соответствующие стехиометрические коэффициенты. Величина E_0 представляет собой теплоту образования активированного комплекса при абсолютном нуле, т. е. энергию активации при $T = 0$. Для перехода к выражению, содержащему значение E при температуре T , вводится поправка [137] в выражения статистических сумм:

$$u = F e^{T \frac{d \ln F}{dT}}, \quad (\text{VII.8})$$

где F — каждая из сумм состояний, входящих в уравнение (VII.7). Тогда при замене всех величин F на $F e^{T \frac{d \ln F}{dT}}$ уравнение (VII.7) будет содержать величину E при температуре T , а не E_0 , кроме того в величину k_0 войдет множитель e [137]. Она выразится тогда следующим образом:

$$k_0 = \kappa \frac{kT}{h} \cdot \frac{L g F'_t e^{1+T \frac{d \ln F'_t}{dT}}}{F_{a_1}^{v_1} F_{a_2}^{v_2} \dots F_1^{Y_1} F_2^{Y_2} \dots e^{\frac{T d \ln (F_{a_1}^{v_1} F_{a_2}^{v_2} \dots F_1^{Y_1} F_2^{Y_2} \dots)}{dT}}}. \quad (\text{VII.9})$$

Таким образом, предэкспоненциальный член константы скорости каталитической реакции или константы скорости адсорбции и десорбции может быть вычислен по уравнению (VII.9).

Уравнение (VII.9) эквивалентно уравнению (I.72) для гомогенных реакций, однако имеет существенные особенности:

1) в величину F'_t , по смыслу вывода, входят только множители, характеризующие колебательные и вращательные степени свободы; принимается для упрощения, что вращательные степени свободы отсутствуют, т. е. учитываются лишь колебательные движения активированных комплексов на поверхности; если бы активированные комплексы характеризовались и поступательными степенями свободы, то вывод уравнений должен был быть другим;

2) в выражение k_0 входит число мест поверхности L ; следовательно, константа скорости пропорциональна величине активной поверхности;

3) в выражение k_0 входит также множитель g , зависящий от структуры активной поверхности и реагирующих частиц. Если реакция идет на границе раздела промоторов, то множитель g будет меньше, чем в случае реакции на чистой поверхности катализатора, так как число возможных положений активированного комплекса (при фиксировании одного его конца) уменьшается.

Для вычисления k_0 необходимо знать величины статистических сумм состояний веществ, вступающих в реакцию из газовой фазы, рассчитываемые по обычным формулам статистической механики [например, по уравнениям (I.69) и (I.70)], а также статистические суммы состояний

адсорбированных частиц и активированных комплексов. Их расчет требует определенных предположений о характере адсорбции, степенях свободы, а кроме того, значений частот колебаний. Самым простым является предположение о неподвижности адсорбированного слоя и об отсутствии вращательных степеней свободы, т. е. сохранении лишь колебательных степеней свободы. В этом случае, если величины частот колебаний не очень малы, величины F'_i и F_a могут быть приняты равными единице, так как слагаемое $e^{-\frac{h\nu}{kT}}$ в выражении $\prod_i \left(1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}\right)^{-1}$

достаточно мало.

В других случаях необходимы предположения о характере движения адсорбированного слоя и активированных комплексов и о величинах соответствующих параметров, которые, как правило, неизвестны.

Рассмотрение таких разных вариантов дано в монографии [7].

Таким образом, уравнения (VII.7) и (VII.9) позволяют получить выражения абсолютной скорости различных процессов на поверхностях. Рассмотрим несколько примеров.

1. Скорость активированной адсорбции.

При возникновении представлений об активированной адсорбции вначале предполагалось, что скорость ее может быть выражена уравнением

$$v = M e^{-\frac{E}{kT}}, \quad (\text{VII.10})$$

где M — число ударов о поверхность. Величина M также может быть получена методом переходного состояния из уравнения (I.72). В данном случае активированным комплексом будет состояние молекулы на бесконечно-малом расстоянии от поверхности, а координатой реакции — направление, перпендикулярное к поверхности. Так как молекулы считаются упругими шарами, их можно характеризовать обычными тремя поступательными степенями свободы, а у активированного комплекса сохраняются две поступательные степени свободы, параллельные поверхности. Отсюда получается (при $\kappa=1$ и $E=0$) выражение для числа ударов M за 1 сек. о единицу поверхности [118]:

$$M = \frac{P}{(2\pi mkT)^{1/2}}, \quad (\text{VII.10a})$$

совпадающее с известной формулой Кнудсена (m — масса молекулы, k — константа Больцмана).

Однако значение M не может характеризовать скорость активированной адсорбции. На опыте оказалось, что в уравнении (III.33) величина $(k_a)_0$ часто оказывалась значительно меньше M [533, 657]. Для вычисления $(k_a)_0$ может быть применено уравнение (VII.7), как было видно в IV главе при рассмотрении закона действующих поверхностей [уравнение (IV.20)], в частном случае переходит в выражение для скорости адсорбции. При этом величина $(k_a)_0$ выразится следующим образом [118]:

$$(k_a)_0 = \kappa \frac{kT}{h} \cdot \frac{g L F'_i e^{1+T \frac{d \ln F'_i}{dT}}}{F_e T \frac{d \ln F}{dT}}. \quad (\text{VII.11})$$

Принятие, что адсорбированный слой неподвижен, с подстановкой соответствующих выражений F , $\kappa=1$, $F'_i=1$, $T=300$ и $L=10^{15}$, приводит для адсорбции водорода к величинам $(k_a)_0 \approx 10^{-2} M$, а для адсорбции кислорода — к значениям $(k_a)_0 \approx 10^{-5} M$ [118], близким к опыт-

ным. Таким образом, применение метода переходного состояния позволило в данном случае разрешить указанное противоречие.

2. Скорость десорбции.

Уравнения (VII.7) — (VII.9) позволяют вычислить и константу скорости десорбции. При этом получается:

$$(k_d)_0 = \alpha \frac{kT}{h} \cdot \frac{gLF_t' e^{1+T \frac{d \ln F_t'}{dT}}}{F_a e^{T \frac{d \ln F_a}{dT}}}. \quad (\text{VII.12})$$

3. Каталитические реакции.

Как уже указывалось, уравнения (VII.7) и (VII.9) вскрывают смысл константы скорости каталитической реакции и дают путь для ее расчета.

При разных механизмах процесса в зависимости от лимитирующей стадии, очевидно, конфигурация активированного комплекса и значения исходных статистических сумм будут различны.

Величина L означает число мест поверхности, на которых могут образовываться активированные комплексы, т. е. может идти реакция. Характер адсорбции (наличие или отсутствие диссоциации и т. п.) отражается в выражениях статистических сумм адсорбированных веществ. Так, при адсорбции с диссоциацией на две частицы вместо выражения F_a в соответствующее уравнение должно входить F_a^2 и т. д. Это учитывается и тем, что в произведении $F_{a_1}, F_{a_2} \dots$ некоторые сомножители могут быть равны друг другу.

Однако ввиду отсутствия сведений о частотах колебаний и других параметрах активированных комплексов и адсорбированных веществ, а также, в известной степени, произвольности предположений о конфигурации активированных комплексов, расчеты констант скорости таким путем носят приближенный характер. Они скорее используются не для предсказания величины скорости реакций, а для выяснения согласия сделанных предположений о механизме процесса с опытом.

В самом деле, если бы теория, лежащая в основе метода активированного комплекса, была неверна, расхождение опытных данных и вычисленных величин могло быть как угодно велико. Согласие расчетов с опытом, полученное в разных случаях, подтверждает справедливость теории.

Поэтому критерием правильности сделанных предположений о механизме процесса может служить приближенное согласие опытных значений скорости реакции с вычисленными величинами на основе метода активированного комплекса, т. е. уравнения (VII.7). Разумеется, точного согласия здесь ожидать нельзя из-за приближенности статистических расчетов, а также отсутствия данных о соответствующих параметрах активированных комплексов и адсорбированных частиц, но совпадение хотя бы по порядку величины уже может быть достаточным аргументом в пользу сделанных предположений.

Так, например, в работе М. И. Темкина и автора [138] была вычислена скорость реакции синтеза аммиака на железе при 450°C (на единицу поверхности), отвечающая лимитирующей стадии адсорбции азота, равная $v \approx 4,8 \cdot 10^{19} e^{-E/RT}$, в то время как опытное значение $v = 3,8 \cdot 10^{20} e^{-E/RT}$. Такое согласие представляется вполне удовлетворительным, если учесть, что статистическая сумма состояний активированных комплексов принималась равной единице. Если бы предположение о механизме процесса было неверным, можно было бы ожидать значительных расхождений.

Аналогичным путем автор [124] вычислил величину кинетического изотопного эффекта разложения аммиака на вольфраме при замене аммиака на дейтероаммиак. Из уравнения (V.249) следует, что в данном случае кинетический изотопный эффект должен выразиться следующим образом:

$$\frac{k}{k^*} = \frac{(k_d)_0 K^*}{(k_d)_0^* K} \quad (\text{VII.13})$$

(индекс * указывает, что величины относятся к дейтероаммиаку).

Расчет отношения величин $(k_d)_0 / (k_d)_0^*$ с помощью уравнений (VII.13) и с учетом различия нулевой энергии NH_3 и ND_3 , а также вычисление отношения K^*/K из статистических сумм состояний и нулевой энергии дают величину $k/k^* \approx 1$, в то время как опытное значение $k/k^* = 1,6$ [545, 658].

В монографии [7] приведены примеры расчетов, показывающие, что в некоторых случаях (например, при определении скорости диссоциации водорода на вольфраме) точность вычисленных величин не уступает точности экспериментальных данных. В работе [513] вычислена скорость реакции изотопного обмена углеводов с дейтерием в согласии с опытом [512] (см. также [670]).

Для реакции в реальных адсорбированных слоях основные соотношения метода активированного комплекса остаются неизменными. Так, в теории процессов на неоднородных поверхностях принимается, что энтропийный член константы скорости при переходе от одного места поверхности к другому не изменяется [т. е. уравнение (VII.9) в первом приближении остается применимым]. Поэтому выражение k_0 методом активированного комплекса для элементарных стадий реакции на неоднородных поверхностях сохраняется. Однако изменение величин энергии активации на разных местах поверхности означает, что теплота образования активированного комплекса на них оказывается различной. Изменения теплоты образования активированного комплекса в зависимости от заполнения поверхности возможно и при наличии взаимного влияния адсорбированных частиц.

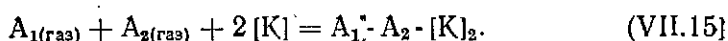
В дальнейшем, когда будут определены значения параметров активированных комплексов и адсорбированных частиц, расчеты величин скорости реакции с помощью метода активированного комплекса, по-видимому, позволят более эффективно предсказывать скорости различных процессов.

Таким образом, метод активированного комплекса расшифровывает значение и смысл константы скорости реакции, связывая их с термодинамикой образования активированных комплексов. Константа скорости в целом оказывается непосредственно связанной со свободной энергией активации (т. е. со свободной энергией образования активированного комплекса), предэкспоненциальный множитель связан с энтропией активации, а энергия активации представляет собой величину, обусловленную теплотой образования активированного комплекса.

Выяснение смысла константы скорости реакции и возможность вычисления абсолютных скоростей реакций делают эту теорию одной из важнейших теорий кинетики реакций. С. Глессон, К. Лейдлер и Г. Эйринг [7, 659], следуя работе М. И. Темкина [118], рассматривают активированный комплекс как адсорбированное состояние и дают более простой, но менее строгий вывод соответствующих величин. Они трактуют образование активированного комплекса как результат взаимодействия исходных веществ из газовой фазы с активными участками поверхности, аналогично химической реакции. Так, для реакции



предполагается следующая схема образования активированного комплекса:



Отсюда авторы выражают скорость реакции следующим образом:

$$v = \frac{\kappa k T g c_{[K]}^2 F'_t}{2 h L F_1 F_2 F_{[K]}} e^{-\frac{E_0}{kT}} c_1 c_2, \quad (\text{VII.16})$$

где $c_{[K]}$ — концентрация активных мест поверхности, $F_{[K]}$ — отвечающая им статистическая сумма состояний, F_1 и F_2 — статистические суммы (отношенные к единице объема) исходных веществ в газовой фазе. При $c_{[K]} \approx L$ и $F_{[K]} \approx 1$ выражение для k_0 , вытекающее из уравнения (VII.16), близко к выражению, которому отвечает уравнение (VII.7) для данного механизма реакции.

Как видно, при таком рассмотрении не учитываются другие возможные механизмы реакций, когда, например, вещества вступают в реакцию из адсорбированного состояния и т. п. Этот подход, например, справедлив, когда лимитирующей стадией является скорость адсорбции, но не скорость десорбции.

В работе [659] сравниваются скорости реакции, идущей в отсутствие и в присутствии катализатора.

Из уравнения (VII.16) для области Генри, при $F'_t = 1$, $\kappa = 1$ и $F_{[K]} = 1$, вытекает уравнение:

$$v_{\text{гетерог}} = \frac{1}{2} \cdot \frac{k T L g}{h F_1 F_2} e^{-\frac{E_{\text{гетерог}}}{RT}} c_1 c_2 \quad (\text{VII.17})$$

(в котором пренебрегается температурной зависимостью энергии активированного комплекса).

Для соответствующей гомогенной реакции справедливо уравнение:

$$v_{\text{гомог}} = \frac{k T (F'_t)_{\text{гомог}}}{h F_1 F_2} e^{-\frac{E_{\text{гомог}}}{RT}} c_1 c_2. \quad (\text{VII.18})$$

Из уравнений (VII.17) и (VII.18) следует:

$$\frac{v_{\text{гетерог}}}{v_{\text{гомог}}} = \frac{gL}{2(F'_t)_{\text{гомог}}} e^{\frac{E_{\text{гомог}} - E_{\text{гетерог}}}{RT}}. \quad (\text{VII.19})$$

Величина F'_t для гомогенных реакций колеблется от 10^{24} до 10^{30} и если принять в среднем $F'_t = 10^{27}$ и $L = 10^{19}$ (т. е. что реакция протекает на поверхности катализатора величиной 1 кв. м), то из уравнения (VII.19) получается:

$$\frac{v_{\text{гетерог}}}{v_{\text{гомог}}} \approx 10^{-9} e^{\frac{E_{\text{гомог}} - E_{\text{гетерог}}}{RT}}. \quad (\text{VII.20})$$

При $T = 500^\circ \text{K}$ получается, что $v_{\text{гетерог}} \geq v_{\text{гомог}}$, если $E_{\text{гомог}} - E_{\text{гетерог}} \geq 20\,000 \text{ кал/моль}$. Если энергия активации каталитической реакции меньше энергии активации гомогенной реакции на $50\,000 \text{ кал/моль}$, то $v_{\text{гетерог}}/v_{\text{гомог}} = 10^{12}$.

Таким образом, из данного сравнения следует, что выигрыш скорости при проведении каталитической реакции достигается в основном из-за снижения энергии активации. Однако это должно быть справедливо для частного механизма, в котором активированный комплекс образуется прямо из газовой фазы. Если бы реакция шла таким путем, что реагирующие ве-

щества вступали в нее из адсорбированного состояния, то тогда вместо уравнения (VII.16) для области Генри мы имеем бы:

$$v_{\text{гетерог}} = \frac{kT}{h} \frac{Lg}{F_{a_1} F_{a_2}} e^{-\frac{E_{\text{гетерог}}}{RT}} \quad (\text{VII.21})$$

и вместо уравнения (VII.18):

$$\frac{v_{\text{гетерог}}}{v_{\text{гомог}}} = \frac{gL F_1 F_2}{(F_i)_{\text{гомог}}} e^{-\frac{E_{\text{гомог}} - E_{\text{гетерог}}}{RT}} \quad (\text{VII.22})$$

($F_{a_1} \approx 1$, $F_{a_2} \approx 1$). Тогда, даже если считать, что $F_1 F_2 \approx (F_i)_{\text{гомог}}$, то, как видно из уравнения (VII.22), увеличение скорости также обусловлено и предэкспонентом, даже при $E_{\text{гомог}} = E_{\text{гетерог}}$, $v_{\text{гетерог}}/v_{\text{гомог}} = 10^{19}$ (на 1 м² поверхности катализатора), т. е. осуществление реакции по более выгодному пути в присутствии катализатора обеспечивает резкое увеличение скорости процесса. Различные случаи кинетики реакции, с точки зрения теории переходного состояния, рассматривает К. Лейдлер [9, 1224]. Расчеты абсолютных скоростей ряда реакций изотопного обмена проведены в работе [1223].

Г. И. Голодец и В. А. Ройтер [1226] обсуждают возможность расчетов термодинамических функций активированных комплексов из кинетических данных. Авторы предлагают простые методы приближенной оценки величин констант равновесия образования активированного комплекса из экспериментальных значений констант скорости. В случае сложных кинетических зависимостей предполагается наличие некоторого «эффективного равновесия» образования активированных комплексов, константа этого равновесия также связана с константой скорости. Отсюда авторы вычисляют энтропию активированных комплексов некоторых реакций. При этом фактически предполагается, что в выражение константы скорости входят только множители, характеризующие скорость лимитирующей стадии.

Для многостадийных процессов каждая элементарная стадия должна характеризоваться определенным активированным комплексом. Активированный комплекс лимитирующей стадии характеризуется наибольшей свободной энергией его образования, т. е. по сравнению с другими стадиями конфигурация активированного комплекса наименее выгодна. При не очень больших различиях энтропийных членов в разных стадиях это означает, что теплота образования активированного комплекса лимитирующей стадии наиболее велика. Конфигурация и энергия активированного комплекса лимитирующей стадии обычно рассматриваются как характеристика всего процесса (поскольку механизм установления равновесия в быстрых стадиях несуществен). Если процесс идет через стадии, скорости которых сравнимы, то величины энергии активированных комплексов каждой из них могут различаться не очень сильно. В общем случае процесс должен характеризоваться активированными комплексами всех стадий (кроме быстрых, где практически достигается равновесие).

При возможном осуществлении процесса через ту или другую параллельную стадию (например, взаимодействие всех компонентов в адсорбированном состоянии или некоторых из них непосредственно из газовой фазы), очевидно, процесс будет идти тем путем, которому отвечает наиболее выгодная конфигурация активированного комплекса.

Таким образом, каждой реакции в зависимости от ее механизма может в принципе отвечать многообразие возможных конфигураций активированных комплексов.

А. А. Баландин [139, 661, 662], рассматривая общие черты теории абсолютных скоростей реакции и мультиплетной теории катализа, отмечает, в частности, совпадение в ряде случаев структур активированного и мультиплетного комплексов. Отметим различия этих понятий.

Мультиплетный комплекс [46—48], т. е. промежуточный комплекс, образующийся при взаимодействии исходных веществ на катализаторе в поверхностном акте реакции, представляет собой одну из возможных промежуточных конфигураций, которая не обязательно должна соответствовать конфигурации активированного комплекса лимитирующей стадии. Поскольку рассматривается одна конфигурация мультиплетного комплекса, она сохраняется, если процесс лимитируется адсорбцией одного из исходных веществ, поверхностным актом реакции или десорбцией одного из продуктов реакции. Каждому из этих случаев соответствуют различные активированные комплексы. Если лимитирующей стадией процесса является взаимодействие исходных компонентов в адсорбированном состоянии, мультиплетный комплекс может совпасть с активированным комплексом. Он может и не совпасть, если запас энергии мультиплетного комплекса не будет соответствовать уровню энергии активированного комплекса (например, если энергетически более выгодно взаимодействие адсорбированного вещества с другим веществом, вступающим в реакцию непосредственно из газовой фазы).

Указанная возможность не всегда учитывается. Так, например, О. К. Давтян [663] приравнивает энергию исходных молекул, образующих активированный комплекс, к их энергии в адсорбированном состоянии.

Если механизм процесса рассматривается с точки зрения возможности отдельных стадий образования и разложения мультиплетного комплекса, то, очевидно, тогда мультиплетный комплекс не может совпасть с активированным комплексом. Действительно, активированный комплекс присущ каждой стадии и не может быть отдельных стадий его образования и разложения.

Необходимо четко различать понятия активированного и мультиплетного комплексов в гетерогенных каталитических реакциях.

Таблица 4

Скорость реакции окисления сернистого газа на платине
(по Г. К. Борескову [587])

Катализатор	Константа скорости реакции, $\% \cdot 10^6$	
	на 1 г Pt	на 1 см ² Pt
Платина на силикагеле (0,2% Pt)	1,1 · 10 ⁶	3,7
То же (0,5% Pt)	2,8 · 10 ⁶	4,0
Губчатая платина	3,9 · 10 ⁸	2,3
Платиновая проволока (0,1 мм)	5,4	2,6
Платиновая сетка	110	4,9
Платиновая фольга *	120	17,4

* Возможно модифицирующее влияние примесей [1172].

Как видно из уравнений (VII.7) и (VII.9), при неизменной конфигурации активированного комплекса (т. е. при неизменном значении энергии активации и статистических сумм состояний) можно ожидать, что скорость данной реакции на единице поверхности катализатора будет на разных образцах катализатора одной химической природы

приблизительно постоянной (если доля активной поверхности не очень различается). В согласии с этим, Г. К. Боресков [587], на основе анализа опытных данных, сформулировал правило о приблизительном постоянстве удельной активности (т. е. скорости реакции, отнесенной к единице поверхности) катализаторов постоянного состава в данной реакции, независимо от их генезиса. Это означает, что скорость реакции на единице поверхности катализатора сравнительно мало зависит от состояния всей поверхности и определяется в основном химическим составом катализатора и его химическим строением. В табл. 4, заимствованной из статьи [587], представлены данные о скорости реакции окисления сернистого газа на разных образцах платинового катализатора.

Правило Борескова является приближенным, поскольку различия в каталитической активности разных граней кристаллов, изменение функции распределения неоднородной поверхности и значений параметров неоднородности могут приводить к изменению удельной скорости реакции. Однако можно ожидать, что влияние таких факторов не приведет к очень резким изменениям удельной скорости, колебания величин которой не превысят одного-двух порядков.

Выполнение на опыте правила Борескова можно рассматривать как подтверждение соотношений, вытекающих из теории абсолютных скоростей реакций и как указание на не очень большие различия доли активных мест поверхности у катализаторов одной химической природы.

2. Константы равновесия стадий

В кинетические уравнения могут входить в качестве постоянных величин константы равновесия стадий и константы равновесия реакции (см. главы IV—VI). Хотя значения констант равновесия стадий зависят от места поверхности катализатора, в уравнения, как видно из их вывода, входят величины, относящиеся к местам поверхности, характеризующимся наибольшей адсорбционной способностью (как и величины констант скоростей стадий). Для адсорбционных стадий эти константы равновесия представляют собой адсорбционные коэффициенты.

Случай, когда в знаменателе кинетических уравнений появляются адсорбционные коэффициенты, рассмотрены в главах IV и V.

Кинетическое уравнение, содержащее величины адсорбционных коэффициентов, можно в общем виде представить следующим образом:

$$v = k \frac{P_{A_1} P_{A_2} \dots}{[\sum (a_j)_0 P_j]^{\alpha'}}, \quad (\text{VII.23})$$

Это выражение характеризует скорость реакции в реальном адсорбированном слое в области средних заполнений поверхности [при выполнении условия (III.115)], а также в области насыщений ($\alpha' = 1$). Для реакций в идеальном адсорбированном слое обычно рассматривается случай, когда единицей в знаменателе можно пренебречь, т. е. кинетическое уравнение также сводится к уравнению (VII.23) при $\alpha' = 1$. Тогда величины $(a_j)_0$ характеризуют адсорбционную способность любого места поверхности.

Если уравнение (VII.23) характеризует скорость реакции при взаимном влиянии адсорбированных частиц, то величины $(a_j)_0$ одинаковы для всех мест поверхности (при $\theta_j = 0$).

В случае, когда в реакции адсорбируется одно вещество, то в отдельном рассмотрении постоянных, входящих в знаменатель, нет необходимости, поскольку содержащаяся в нем постоянная войдет в величину константы скорости.

Уравнение (VII.23) часто выражают в форме:

$$v = k' \frac{P_{A_1} P_{A_2}}{[\Sigma (z_j)_0 P_j]^{\alpha'}}, \quad (\text{VII.24})$$

где в соответствии с уравнением (IV.152):

$$(z_j)_0 = \left(\frac{a_j}{a_1} \right)_0, \quad (\text{VII.25})$$

т. е. величина $(z_j)_0$ — относительный адсорбционный коэффициент [156] представляет собой отношение адсорбционных коэффициентов компонентов реакции к адсорбционному коэффициенту исходного вещества A_1 . Для вещества A_1 , очевидно, $(z_1)_0 = 1$. Преобразование уравнения (VII.23) в (VII.24) целесообразно потому, что уменьшает число определяемых постоянных. В отличие от величины a_j величины z_j при выполнении условия (III.115), согласно А. А. Баландину [398], не должны зависеть от места поверхности. Относительный адсорбционный коэффициент представляет собой константу адсорбционного вытеснения компонента A_1 компонентом A_j [132]:

$$A_{1(\text{адс})} + A_{j(\text{газ})} = A_{j(\text{адс})} + A_{1(\text{газ})}, \quad (\text{VII.26})$$

т. е.

$$z_j = \frac{[A_j]_{\text{адс}} [A_1]_{\text{газ}}}{[A_1]_{\text{адс}} [A_j]_{\text{газ}}}, \quad (\text{VII.27})$$

что вытекает из уравнений (II.5) и (VII.25).

Из уравнений (II.9) и (VII.25) следует, что

$$z_j = Z_{0j} e^{\frac{q_j - q_1}{RT}}, \quad (\text{VII.28})$$

где

$$Z_{0j} = \frac{A_{0j}}{A_{01}}. \quad (\text{VII.29})$$

Соотношение (VII.28) может быть получено также из уравнений (VII.27), (VII.25), (II.2), (II.4) и (II.7). Оно показывает, что определение температурной зависимости z_j позволяет получить разность теплот адсорбции Δq_j компонентов A_j и A_1 . В случае неоднородной поверхности катализатора величина $(\Delta q_j)_i$, очевидно, характеризует разность теплот адсорбции обоих компонентов на данном, i -том месте поверхности.

Рассмотрим подробнее величину предэкспоненциального множителя Z_0 . Из уравнения (II.23) имеем:

$$Z_0 = \frac{(F_a)_j}{(F_a)_1} \frac{F_1}{F_j} e^{r \left\{ \frac{d}{dT} \left[\ln \frac{(F_a)_j}{(F_a)_1} \right] + \frac{d}{dT} \left[\ln \frac{F_1}{F_j} \right] \right\}} \quad (\text{VII.30})$$

Уравнения (I.69) и (I.70) показывают, что отношение F_1/F_j для двухатомных молекул выразится следующим образом:

$$\frac{F_1}{F_j} = \left(\frac{m_1}{m_j} \right)^{3/2} \frac{I_1}{I_j} \frac{\sigma_j}{\sigma_1} \frac{\left(1 - e^{-\frac{h\nu_j}{kT}} \right)}{\left(1 - e^{-\frac{h\nu_1}{kT}} \right)} \frac{(F_1)_{\text{эл}}}{(F_j)_{\text{эл}}} \quad (\text{VII.31})$$

и для многоатомных молекул:

$$\frac{F_1}{F_j} = \left(\frac{m_1}{m_j}\right)^{3/2} \frac{I'_1 I''_1 I'''_1}{I'_j I''_j I'''_j} \frac{\sigma_j}{\sigma_1} \frac{\prod_i \left(1 - e^{-\frac{(h\nu_i)_i}{kT}}\right)}{\prod_{i'} \left(1 - e^{-\frac{(h\nu_{i'})_{i'}}{kT}}\right)} \frac{(F_1)_{эл}}{(F_j)_{эл}} \quad (\text{VII.32})$$

Для молекул близкого молекулярного веса и строения (например, для исходного вещества и продукта дегидрирования) отношения, стоящие в уравнениях (VII.31) и (VII.32), не могут сильно отличаться от единицы, поэтому можно считать отношение F_1/F_j в этих случаях близким к единице.

Отношение $(F_a)_j/(F_a)_1$, если учесть условие (II.24), в первом приближении равно единице. Из уравнения (II.27) следует:

$$\frac{(F_a)_j}{(F_a)_1} = \frac{\prod_s (J_{адс})_j^{1/4}}{\prod_s (J_{адс})_1^{1/4}} \frac{\rho_1 \delta_1}{\rho_j \delta_j} \left(\frac{m_j}{m_1}\right)^{1/2} \frac{(F_i)_j^{3n-6}}{(F_i)_1^{3n-6}} \quad (\text{VII.33})$$

В уравнении (VII.33) при близкой структуре и приблизительно одинаковых молекулярных весах нет оснований ожидать заметных отклонений входящих в него отношений от единицы. Таким образом, можно ожидать, что величина Z_0 не должна сильно отклоняться от единицы (в общем, не более, чем на порядок). Поэтому значения Z_0 , получаемые из определений температурной зависимости величин z_j , могут служить критерием правильности исходных предположений о характере кинетических уравнений и точности измерений*.

Взаимное вытеснение (замещение) адсорбирующихся компонентов будет происходить, по-видимому, тогда, когда разность их теплот адсорбции достаточно велика. При небольших различиях величин q_i адсорбционное вытеснение (замещение) может быть затруднено вследствие температурных колебаний, миграции на другие участки, эффекта неоднородности поверхности и других факторов.

Так, например, если $z_j = 10$, то при температурах 150—200°C это эквивалентно $\Delta q \approx 2000$ кал/моль, в то время как различие теплот адсорбции одного и того же вещества на разных участках неоднородной поверхности может составлять десятки тысяч калорий. Для того чтобы адсорбционное вытеснение было достаточно ощутимым, необходимо, чтобы величины z_j были велики.

Различию величин Δq около 10 000 кал/моль соответствует при 250°C $z = 10^4$. Малые же значения z_j , близкие к единице, должны указывать на примерно одинаковую адсорбционную способность компонентов реакции.

Так, для того, чтобы Δq составило около 10 000 кал/моль, необходимо, чтобы при 250°C $z_j \approx 10^4$. Малые же значения z_j , близкие к единице, должны указывать примерно на одинаковую адсорбционную способность компонентов реакции.

Рассматриваемые величины a_j и z_j должны характеризовать адсорбцию компонентов реакции в ходе каталитического процесса. Отсюда часто предполагается, что значения a_j и z_j , полученные из кинетических данных, т. е. как постоянные кинетических уравнений, в общем случае могут отличаться от соответствующих величин, определяемых из кинетических опытов. Такое предположение основывается на том, что реакция протекает не на всех участках поверхности, в то время как адсорбция идет на всей поверхности.

*См. примечание на стр. 315.

Однако, как видно из уравнений, приведенных в главе V, и как мы уже здесь упоминали, постоянные, содержащиеся в кинетических уравнениях, вытекающих из теории процессов на неоднородных поверхностях, относятся к местам с наибольшей адсорбционной способностью, поскольку интегрирование производится по всей поверхности, от $s=0$ до $s=1$.

Поэтому можно считать, что на самом деле «кинетические» характеристики не должны отличаться от «адсорбционных», т. е. величины адсорбционных коэффициентов, относящиеся к местам поверхности с максимальной адсорбционной способностью, полученные из кинетических данных, должны быть такими же, как и полученные непосредственно из адсорбционных измерений (с экстраполяцией их на места с наибольшей адсорбционной способностью), но могут отличаться от средних адсорбционных характеристик. Если же рассматриваются величины z_j , то, как указывалось выше, при наличии условия квазиоднородности поверхности, они не должны зависеть от места поверхности, т. е. адсорбционные и кинетические величины в этом случае не должны различаться.

В некоторых работах, например в [647], указывается на то, что адсорбционные коэффициенты, полученные из кинетических данных для дегидратации спирта на окиси алюминия, отличаются примерно в 100 раз от величин, полученных из адсорбционных измерений. Такое различие весьма невелико. Как видно из уравнений (II.9) и (VII.25), оно отвечает для 200—250° С разнице величин q около 5000 ккал/моль, в то время как интервал неоднородности, возможно, составляет несколько десятков тысяч калорий.

3. Энергия активации каталитических процессов

1) Особенности энергии активации в каталитических процессах

В выражениях констант скорости, входящих в кинетические уравнения, содержатся в качестве постоянных величины энергии активации, которые мы здесь рассмотрим подробнее.

Энергия активации представляет собой важнейшую кинетическую характеристику. Как следует из теории абсолютных скоростей реакций, энергия активации представляет собой разность средней энергии активированных комплексов и средней энергии исходных молекул, т. е. теплоту образования активированных комплексов при температуре T .

Мы не будем касаться квантово-механических расчетов энергии активации, достаточно полно изложенных в литературе [3, 7, 655, 656], разбиваемых также в последнее время [668], так как они применимы лишь к простейшим гомогенным реакциям и носят фактически качественный характер.

Особенностью энергии активации каталитических реакций является возможность ее резких изменений в зависимости от природы и свойств катализаторов, механизма и параметров процесса.

Основным путем получения величин энергии активации E каталитических реакций является эксперимент, в котором определяется температурная зависимость скорости процесса. Другими словами, фактически E находится с помощью уравнения:

$$E = RT^2 \frac{\partial \ln v}{\partial T}, \quad (\text{VII.34})$$

которое вытекает из уравнения:

$$E = RT^2 \frac{\partial \ln k}{\partial T} \quad (\text{VII.35})$$

и может также рассматриваться как уравнение Аррениуса, если скорость процесса выражается степенной зависимостью

$$v = k \prod_j P_j^{n_j} \quad (\text{VII.36})$$

(P_j парциальные давления компонентов реакции), поскольку тогда

$$\left(\frac{\partial \ln v}{\partial T} \right)_{P_j} = \frac{\partial \ln k}{\partial T}. \quad (\text{VII.37})$$

При интегрировании уравнения (VII.35), как и в уравнении (I.4), в первом приближении принимается независимость предэкспоненциального множителя константы скорости от температуры.

Уравнение Аррениуса, предусматривающее независимость энергии активации от температуры, как указывалось, относится, вообще говоря, к простым одностадийным процессам (элементарным реакциям). В случае сложных многостадийных процессов, таких, как каталитические реакции, очевидно, уравнение Аррениуса должно быть применимо к элементарной стадии, характеризующей скорость всего процесса.

Однако уже возникают трудности, если каталитический процесс протекает без лимитирующей стадии или если скорость процесса при наличии лимитирующей стадии характеризуется сложной зависимостью, отличающейся от (VII.36). Тогда величина E , определяемая уравнением (VII.34), может зависеть от температуры. Так, например, если скорость реакции выражается уравнением

$$v = \frac{k P_1}{1 + \sum_j a_j P_j} \quad (\text{VII.38})$$

[a_j — величины адсорбционных коэффициентов компонентов реакции, связанные со значениями теплот адсорбций q_j уравнением (II.9)], то тогда

$$\frac{\partial \ln v}{\partial T} = \frac{\partial \ln k}{\partial T} + \frac{\sum_j P_j a_j q_j}{RT^2 (1 + \sum_j a_j P_j)}. \quad (\text{VII.39})$$

Как видно, уравнение (VII.39) содержит выражение $\frac{\sum_j a_j P_j q_j}{1 + \sum_j a_j P_j}$, зависящее от температуры. Отсюда определяемая из температурной зависимости скорости реакции величина E будет изменяться с температурой.

Рассмотрим выражение энергии активации для реакции, идущей по двустадийной схеме, без лимитирующей стадии, на неоднородной поверхности катализатора. Скорость реакции в прямом направлении выразится на основании уравнения (V.273) следующим образом:

$$\vec{v} = \frac{\vec{k} P_A P_C}{[(\vec{k}_1)_0 P_A + (\vec{k}_{11})_0 P_Y]^{\alpha'} [(\vec{k}_1)_0 P_X + (\vec{k}_{11})_0 P_C]^{\beta'}}. \quad (\text{VII.40})$$

Тогда

$$\frac{RT^2 \partial \ln \vec{v}}{\partial T} = E', \quad (\text{VII.41})$$

где

$$E' = \vec{E} + \alpha' \frac{[(\vec{k}_1)_0 P_A (\vec{E}_1)_0 + (\vec{k}_{11})_0 P_Y (\vec{E}_{11})_0]}{(\vec{k}_1)_0 P_A + (\vec{k}_{11})_0 P_Y} + \beta' \frac{[(\vec{k}_1)_0 P_X (\vec{E}_1)_0 + (\vec{k}_{11})_0 P_C (\vec{E}_{11})_0]}{(\vec{k}_1)_0 P_X + (\vec{k}_{11})_0 P_C}, \quad (\text{VII.42})$$

т. е. получаемая так величина E' фактически зависит от температуры.

Если же в уравнении (VII.40) величины $(\bar{k}_I)_0 P_A \gg (\bar{k}_{II})_0 P_Y$ и $(\bar{k})_0 P_X \gg (\bar{k}_{II})_0 P_C$, или $(\bar{k}_I) P_A \ll (\bar{k}_{II})_0 P_Y$ и $(\bar{k}_I)_0 P_X \ll (\bar{k}_{II})_0 P_Y$, что равносильно наличию лимитирующей стадии, то тогда из уравнения (VII.40) вытекает степенная зависимость, подобная уравнению (VII.36). Это будет случай, для которого справедливо уравнение Аррениуса в форме (VII.34).

Однако и при наличии зависимости, отвечающей уравнению (VII.36), суммарная температурная зависимость может и не описываться уравнением Аррениуса, если константа скорости представляет собой сложное выражение, состоящее, например, из суммы нескольких констант. Так, Х. Ноллер и Э. Хантке [669], рассматривая возможность стадийного протекания реакции дегидрирования циклогексана, получают для константы скорости процесса уравнение:

$$k' = \frac{k_I k_{II}}{k_I + k_{II}}, \quad (\text{VII.43})$$

где k_I и k_{II} — константы скоростей стадий (обратная реакция не учитывается).

Из уравнений (VII.35) и (VII.43) следует:

$$E' = E_I + E_{II} - \frac{k_I E_I + k_{II} E_{II}}{k_I + k_{II}}, \quad (\text{VII.44})$$

где E' — величина, отвечающая температурной зависимости k' , E_I и E_{II} — энергии активации стадий. Как видно из уравнения (VII.44), величина E' оказывается зависящей от температуры, что не имеет места, если $k_I \gg k_{II}$ или $k_I \ll k_{II}$, т. е. при наличии лимитирующей стадии.

Поэтому если в достаточно большом температурном интервале наблюдается зависимость от температуры величины, считаемой энергией активации, при отсутствии изменений кинетики и механизма реакции, то такая зависимость должна указывать на сложный характер кинетики реакции. Наблюдаемое в большинстве случаев постоянство величин E свидетельствует об осуществлении простейших случаев кинетики реакций, с наличием лимитирующей стадии. Однако не исключено, что последнее, хотя бы в некоторых случаях, обусловлено недостаточной шириной температурного интервала или малой точностью измерений, скрадываемой логарифмическими выражениями. Поэтому всегда следует иметь в виду ограниченную применимость уравнения Аррениуса для описания температурной зависимости скорости реакции при сложных выражениях кинетики процесса.

Рассматривая в дальнейшем вопросы, связанные с энергией активации каталитических процессов, мы, если не будет специальных оговорок, будем исходить из возможности применения уравнения Аррениуса в этих случаях.

2) Кажущаяся и истинная энергия активации

Разграничение кажущейся и истинной энергий активации необходимо потому, что при расчетах величины E обычно пользуются выражением $\left(\frac{\partial \ln v}{\partial T}\right)_{P_1, P_2, \dots}$, т. е. рассматривают изменение скорости процесса при неизменных концентрациях или парциальных давлениях компонентов реакции в реакционном пространстве.

Однако, так как каждой степени покрытия поверхности катализатора θ , адсорбированным веществом отвечает определенная при данной температуре равновесная концентрация его в газовой фазе, задаваемая уравнением изотермы адсорбции (если скорость установления адсорбцион-

ного равновесия велика), одной и той же величине P_j при разных температурах будут отвечать разные значения θ_j . Если скорость процесса определяется скоростью адсорбционных стадий, то снова каждой величине P_j могут отвечать при разных температурах различные степени покрытия поверхности.

Степень покрытия поверхности катализатора изменяется с температурой, в результате чего температурная зависимость адсорбции, накладываясь на температурную зависимость скорости реакции, будет сказываться на величинах E , получаемых на опыте.

Данный вопрос был рассмотрен для частных случаев С. Гиншельвудом [1], который ввел понятия об истинной и кажущейся энергии активации. При этом выражение истинная энергия активации означает энергию активации, получаемую из температурной зависимости скорости реакции при неизменной степени покрытия поверхности катализатора компонентами реакции:

$$E_{\text{ист}} = RT^2 \left(\frac{\partial \ln v}{\partial T} \right)_{\theta_1, \theta_2, \dots}, \quad (\text{VII.45})$$

или

$$E_{\text{ист}} = RT^2 \left(\frac{\partial \ln k}{\partial T} \right)_{\theta_1, \theta_2, \dots}. \quad (\text{VII.45a})$$

Кажущаяся энергия активации — это величина, получаемая на опыте из температурной зависимости скорости реакции при неизменных парциальных давлениях (или концентрациях) компонентов реакции:

$$E_{\text{каж}} = RT^2 \left(\frac{\partial \ln v}{\partial T} \right)_{P_1, P_2, \dots}, \quad (\text{VII.46})$$

[см. условие (VII.34)].

Очевидно, что при определении температурной зависимости скорости реакции, отвечающей $E_{\text{ист}}$, в принципе должны сохраняться неизменными степени покрытия поверхности компонентами реакции при разных температурах, а концентрации компонентов реакции в газовой фазе могут изменяться. Напротив, при определении $E_{\text{каж}}$ должны сохраняться постоянными парциальные давления компонентов реакции, но изменяются степени покрытия ими поверхности катализатора.

Различие между $E_{\text{каж}}$ и $E_{\text{ист}}$ видно уже из того, что если в выражение константы скорости реакции входит в качестве множителя некоторая функция от адсорбционных коэффициентов, т. е.

$$k' = kf(a_j), \quad (\text{VII.47})$$

то

$$\frac{d \ln k'}{dT} = \frac{d \ln k}{dT} + \frac{d \ln f(a_j)}{dT}. \quad (\text{VII.48})$$

Таким образом, обычно определяемые на опыте из температурной зависимости скорости реакции величины E являются кажущимися энергиями активации.

Выражения $E_{\text{каж}}$ для двух простых случаев, когда скорость процесса определяется поверхностным актом реакции, идущей без торможения и с торможением продуктом, даны в монографии [1].

В общем виде вопрос о соотношении между величинами истинной и кажущейся энергии активации был рассмотрен М. И. Темкиным [671]. Изменение скорости реакции при изменении температуры и парциальных давлений ее компонентов может быть выражено следующим образом:

$$d \ln v = \left(\frac{\partial \ln v}{\partial T} \right)_{P_1, P_2, \dots} dT + \sum_j \left(\frac{\partial \ln v}{\partial \ln P_j} \right)_T d \ln P_j, \quad (\text{VII.49})$$

откуда

$$\left(\frac{\partial \ln v}{\partial T}\right)_{\theta_1, \theta_2, \dots} = \left(\frac{\partial \ln v}{\partial T}\right)_{P_1, P_2, \dots} + \sum_j \left(\frac{\partial \ln v}{\partial \ln P_j}\right) \left(\frac{\partial \ln P_j}{\partial T}\right)_{\theta_1, \theta_2, \dots} \quad (\text{VII.50})$$

Если скорость процесса определяется скоростью поверхностного акта реакции, то парциальные давления компонентов в газовой фазе соответствуют равновесным давлениям, отвечающим данной степени покрытия поверхности $\theta_1, \theta_2, \dots$. Тогда на основании уравнения (II.17)

$$\left(\frac{\partial \ln P_j}{\partial T}\right)_{\theta_1, \theta_2, \dots} = \frac{q_j}{RT^2} \quad (\text{VII.51})$$

Примем, что скорость процесса выражается степенной зависимостью:

$$v = kP_1^{n_1}P_2^{n_2} \dots \quad (\text{VII.52})$$

В этом случае из уравнений (VII.50), (VII.45), (VII.46), (II.17) и (VII.52) получается основное соотношение между истинной и кажущейся энергией активации

$$E_{\text{ист}} = E_{\text{каж}} + \sum_j n_j q_j, \quad (\text{VII.53})$$

где n_j могут быть положительными, отрицательными (при торможении) или равными нулю. В частности, из соотношения (VII.53) получаются случаи, рассмотренные С. Гиншельвудом. Если кинетику реакции нельзя выразить степенной зависимостью (VII.52), то в общем случае из уравнения (VII.50) вытекает соотношение:

$$E_{\text{ист}} = E_{\text{каж}} + \sum_j \frac{\partial \ln v}{\partial \ln P_j} q_j, \quad (\text{VII.53a})$$

которое справедливо, однако, при выполнении условия (VII.34).

Уравнение (VII.53) справедливо для случая, когда скорость процесса определяется скоростью поверхностного акта реакции.

Если реакция протекает по нулевому порядку, это в большинстве случаев означает, что поверхность катализатора насыщена исходными веществами или продуктами реакции. При сохранении нулевого порядка в изучаемом интервале степень покрытия поверхности может не изменяться. Тогда при нулевом порядке реакции должно выполняться соотношение:

$$E_{\text{ист}} = E_{\text{каж}} \quad (\text{VII.54})$$

Последнее вытекает и из равенства (VII.53), которое приводит к соотношению (VII.54) при $n_j = 0$.

Следовательно, если реакция протекает по уравнению нулевого порядка, определенные на опыте величины E могут являться истинными энергиями активации.

Соотношение (VII.54) справедливо, если нулевой порядок является действительным, т. е. не связанным с особенностями данного метода изучения кинетики. Так, если, например, наблюдаемый порядок реакции гидрирования равен нулю, но скорость ее выражается уравнением:

$$v = kP_{H_2} \quad (\text{VII.55})$$

(при постоянном давлении водорода), то тогда соотношение (VII.54) не должно выполняться.

Таким образом, конкретная зависимость $E_{\text{каж}}$ и $E_{\text{ист}}$ вытекает из формы кинетического уравнения, характера его констант и механизма реакции.

Константа скорости k представляет собой обычно сложную функцию, содержащую адсорбционные величины, поэтому для выяснения конкретного соотношения $E_{\text{ист}}$ и $E_{\text{каж}}$, отвечающего данному механизму процесса и данному кинетическому уравнению, необходимо анализировать характер температурной зависимости множителей, входящих в k .

Рассмотрим в качестве примера предложенное А. А. Баландиным [482, 672] уравнение кинетики дегидрирования (V.260), которое он приводит к виду:

$$v = \frac{dx}{dt} = k \frac{1-x}{1+(z_2+z_3-1)x}, \quad (\text{VII.56})$$

где z_2 и z_3 — относительные адсорбционные коэффициенты продуктов реакции, связанные с разностью теплот адсорбции продуктов и исходных веществ уравнением (VII.28), x — степень превращения, l — длина слоя катализатора,

$$x = \frac{m}{M_1} \quad (\text{VII.57})$$

(m — количество продукта, образующегося в единицу времени, M_1 — количество исходного вещества, проходящего через катализатор в единицу времени).

Величина M_1 входит в выражение константы k , так как она сохраняется в опытах постоянной. Из уравнения (VII.56) следует:

$$z \ln \frac{1}{1-x} - (z-1)x = k, \quad (\text{VII.58})$$

где

$$z = z_2 + z_3. \quad (\text{VII.59})$$

Уравнение (VII.56) или (VII.58) приводит к следующему соотношению между $E_{\text{ист}}$ и $E_{\text{каж}}$:

$$E_{\text{каж}} = E_{\text{ист}} + \frac{[z_2 q_2 + z_3 q_3 - (z_2 + z_3) q_1] x}{1 + (z_2 + z_3 - 1) x}, \quad (\text{VII.60})$$

т. е. кажущаяся энергия активации зависит не только от температуры [вследствие температурной зависимости z по уравнению (VII.28)], но и от степени превращения x . В предельных случаях [если $(z_2 + z_3 - 1) \gg 1$, уравнение (VII.56) приводит к $E_{\text{каж}}$, не зависящей от T и x ; если x настолько мало, что второе слагаемое в уравнении (VII.60) близко к нулю; тогда выполняется условие (VII.54).

В работе [673] для реакции дегидрирования циклогексана на разных образцах никелевых катализаторов (нанесенных на окись алюминия, кизельгур и силикагель) дается соотношение:

$$E_{\text{каж}} = E_{\text{ист}} - C \lg z_2, \quad (\text{VII.61})$$

где C — положительная постоянная, z_2 — относительный адсорбционный коэффициент бензола. Величины $E_{\text{каж}}$ вычислялись из температурной зависимости степеней превращения и изменялись от 4,8 до 11,0 ккал/моль, величины $E_{\text{ист}}$ — из температурной зависимости константы k уравнения (VII.58) с подстановкой в нее отдельно определенных значений z_2 , изменявшихся от 2,1 до 7,3, величины $E_{\text{ист}}$ были равны 12,8—14,0 ккал/моль. Из уравнений (VII.51) и (VII.28) следует

$$E_{\text{каж}} = E_{\text{ист}} - \frac{C}{4,58T} (q_2 - q_1), \quad (\text{VII.62})$$

где q_2 и q_1 — соответственно теплоты адсорбции бензола и циклогексана (величину Z_0 в уравнении (VII.28), в соответствии с отмеченным выше,

считаем близкой к единице). На первый взгляд может показаться, что уравнение (VII.62) соответствует (при $C \approx 4,58T$) уравнению (VII.53), поскольку тогда оно переходит в уравнение

$$E_{\text{каж}} = E_{\text{ист}} - (q_2 - q_1). \quad (\text{VII.63})$$

Однако из выражения (VII.63) следовало бы, что реакция дегидрирования циклогексана тормозится циклогексаном и ускоряется бензолом, что противоречит опыту. По-видимому, небольшой интервал изменений определяемых величин и недостаточность в данном случае оснований для трактовки постоянных в кинетическом уравнении как адсорбционных коэффициентов, не позволяет считать соотношение (VII.61) обоснованным, вопрос о нем требует экспериментального подтверждения.

При справедливости в данном случае уравнения (VII.56), соотношение $E_{\text{ист}}$ и $E_{\text{каж}}$ должно было бы отвечать уравнению (VII.60) при $z_3 = 0$, т. е.

$$E_{\text{каж}} = E_{\text{ист}} + \frac{z_2 (q_2 - q_1) x}{1 + (z_2 - 1) x} \quad (\text{VII.64})$$

или

$$E_{\text{каж}} = E_{\text{ист}} + \frac{4,58Tx \lg z_2}{1 + (z_2 - 1) x}. \quad (\text{VII.65})$$

Если процесс протекает через лимитирующую стадию, то истинной энергией активации можно считать энергию активации лимитирующей стадии. Так, для реакций, лимитирующей стадией которых является адсорбция исходного вещества, энергия активации адсорбции может рассматриваться, как истинная энергия активации. Конкретные выражения кажущейся энергии активации зависят от механизма процесса и кинетического уравнения.

Ниже рассмотрены некоторые из этих выражений, для процессов в идеальных адсорбированных слоях (выражения для реакций в реальных адсорбированных слоях рассмотрены в следующих разделах).

1. Скорость реакции выражается уравнением I порядка (IV.37), причем в константу скорости k' входит адсорбционный коэффициент исходного вещества:

$$k' = ka \quad (\text{VII.66})$$

(скорость процесса определяется скоростью поверхностного акта реакции в идеальном адсорбированном слое в области Генри).

Из уравнений (VII.66), (VII.35), (II.9) в соответствии с уравнением (VII.53) имеем:

$$E_{\text{каж}} = E_{\text{ист}} - q. \quad (\text{VII.67})$$

Выражение (VII.67) может быть проиллюстрировано соотношением, получаемым из потенциальных кривых, аналогично тому, как это сделано В. А. Ройтером [28] (рис. 19). Как видно из рисунка, энергия активации процесса выразится через энергию активации второй стадии (энер-

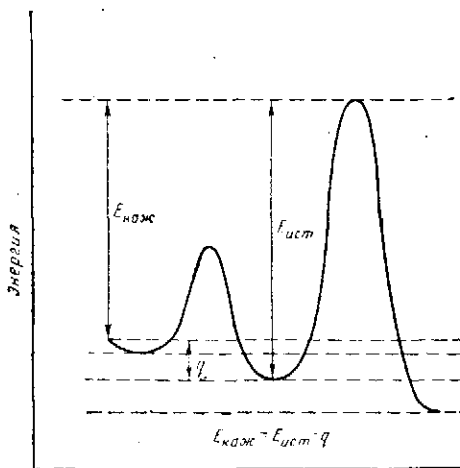


Рис. 19. Иллюстрация соотношения между истинной и кажущейся энергией активации

гетический барьер которой значительно выше барьера первой стадии), за вычетом теплового эффекта I стадии, в соответствии с уравнением (VII.67).

2. Скорость реакции изомеризации $A = B$ определяется скоростью поверхностного акта реакции при сильной адсорбции продукта B и выражается уравнением (IV.33):

$$v = k' \frac{P_A}{P_B},$$

причем константа скорости содержит величины адсорбционных коэффициентов:

$$k' = k \frac{a_A}{a_B}. \quad (\text{VII.68})$$

Из уравнений (VII.68), (VII.35) и (II.9) получаем:

$$E_{\text{каж}} = E_{\text{ист}} - q_A + q_B, \quad (\text{VII.69})$$

причем $E_{\text{ист}}$ выражает энергию активации стадии поверхностного акта реакции.

3. Скорость реакции изомеризации $A = B$ выражается тем же уравнением (IV.33), но лимитирующей стадией процесса является адсорбция исходного вещества A. Тогда константа скорости выразится уравнением (IV.74):

$$k = \frac{k_a}{a_A} K,$$

где k_a — константа скорости адсорбции, K — константа равновесия.

В этом случае из уравнений (VII.35), (III.33), (I.34) и (II.9) имеем:

$$E_{\text{каж}} = E_{\text{ист}} + q_A - Q. \quad (\text{VII.70})$$

Как видно, хотя в данном и в предыдущем случаях кинетические уравнения одинаковы, однако вследствие различия механизма процесса выражения кажущейся энергии активации отличаются друг от друга. В них могут входить не только теплота адсорбции, но и тепловой эффект реакции Q . При этом в уравнении (VII.70) истинная энергия активации в отличие от значения $E_{\text{ист}}$ в уравнении (VII.69) представляет собой энергию активации адсорбции.

4. Скорость реакции изомеризации, идущей по схеме (IV.89) в области Генри, определяется скоростью десорбции продукта реакции B и выражается уравнением I порядка (IV.87). Константа скорости в данном случае определяется выражением (IV.86):

$$k' = k_a a_B K.$$

Из уравнений (VII.35), (I.34), (III.34) и (II.9) получаем:

$$E_{\text{каж}} = E_{\text{ист}} - q_B - Q. \quad (\text{VII.71})$$

($E_{\text{ист}}$ — энергия активации десорбции) или с учетом соотношения (II.44):

$$E_{\text{каж}} = E_a - Q, \quad (\text{VII.72})$$

где E_a — энергия активации адсорбции вещества B.

Таким образом, характер кинетики и механизм реакции определяют содержание $E_{\text{каж}}$ и смысл $E_{\text{ист}}$.

Л. ван-Рейен и Г. Скейт [1223], анализируя смысл кажущейся энергии активации с помощью теории абсолютных скоростей реакций, получают выражение, аналогичное соотношению (VII.53). Однако, согласно этим авторам, показатели степеней n_j , входящие в такое выражение, должны зависеть от степеней покрытия поверхности катализатора исходными веществами и активированным комплексом [см. соотношения (V.24a) и (V.24б)]. Авторы исходят из данной ими трактовки смысла показателей степеней кинетических уравнений, обсуждавшейся выше (см. главу V), которая имеет лишь частный характер.

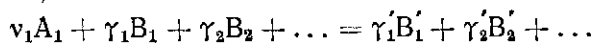
М. А. Ландау [1170], рассматривая величину кажущейся энергии активации реакций, идущих в присутствии металлических катализаторов, вводит в нее также слагаемое, обусловленное термической активацией катализатора, с раскрытием свободных валентностей. Это слагаемое, как он указывает, должно быть равно или кратно величине энергии связи между атомами металла. Приводя расчеты соответствующих величин для реакции гидрирования ацетилена [1195] и изотопного обмена водорода с дейтерием [542], Ландау рассматривает их как подтверждение развиваемой точки зрения. Хотя эффект термической активации катализатора вполне возможен, вклад этого эффекта в величину энергии активации (и его обратимый характер), по-видимому, мог быть замечен лишь в некоторых определенных случаях, отмечавшихся ранее В. М. Грязновым с сотрудниками [388, 389]. Для приписывания такому эффекту универсального характера нет достаточных оснований, тем более, что расчеты [1170] проводились для реакций в области малых покрытий поверхности катализатора без учета степени точности эксперимента.

3) Энергия активации реакций на неоднородных поверхностях

Выражения энергии активации реакций в реальных адсорбированных слоях могут иметь свою специфику, обусловленную разной активностью участков поверхности и формой кинетических уравнений.

Рассмотрим выражения энергии активации реакций на неоднородных поверхностях.

1. Реакция протекает на равномерно-неоднородной поверхности по уравнению (V.61)



(т. е. адсорбируется вещество A_1) и по схеме (V.62), причем лимитирующей стадией является поверхностное взаимодействие адсорбированного вещества A_1 с другими веществами. В области средних заполнений поверхности скорость реакции выразится уравнением (V.60), причем константа скорости определяется соотношением:

$$k = \frac{\pi (k_r)_0 (a_1)_0^{-\alpha}}{f \sin \alpha \pi} \quad (\text{VII.73})$$

(для простоты принимаем $\nu_1=1$). Индексы 0 характеризуют наиболее сильно адсорбирующие места поверхности катализатора.

Из уравнения (VII.73) с помощью уравнений (VII.35), (III.75) и (II.9) получаем:

$$E_{\text{каж}} = (E_{\text{ист}})_0 + \alpha (q_1)_0 + RT, \quad (\text{VII.74})$$

где $(E_{\text{ист}})_0$ — энергия активации акта реакции на наиболее активных местах поверхности.

Выражение $E_{\text{каж}}$ отличается от соответствующих уравнений для идеального адсорбированного слоя: 1) оно содержит величины, относящиеся

не ко всей поверхности, а к наиболее активным участкам; 2) в него входит множитель соотношения линейности α ; 3) оно содержит слагаемое RT (последнее мало существенно, поскольку, как будет видно дальше, точность определений величин E обычно близка к RT).

При этом имеется еще одна характерная особенность. Из соотношения линейности [см. уравнение (V.37)] следует, что

$$E_i + \alpha q_i = C^*, \quad (\text{VII.75})$$

т. е. сумма энергии активации рассматриваемой стадии и теплового эффекта ее, умноженного на коэффициент α , должна быть постоянна на любом месте неоднородной поверхности, следовательно, в том числе и на самых активных участках:

$$E_0 + \alpha q_0 = C^*. \quad (\text{VII.76})$$

Подставляя это выражение в уравнение (VII.74), получаем:

$$E_{\text{каж}} = C^* + RT, \quad (\text{VII.77})$$

т. е. кажущаяся энергия активации не зависит не только от данного места поверхности катализатора, но и от участков его максимальной активности. На каких бы участках неоднородной поверхности катализатора, при средних заполнениях ее ни шла реакция, равенство (VII.77) должно с этой точки зрения оставаться справедливым.

Так, например, для реакции $A = B$ в области средних заполнений равномерно-неоднородной поверхности катализатора, когда скорость процесса определяется скоростью поверхностного акта реакции и исходное вещество A адсорбируется значительно больше, чем B , справедливо уравнение (V.98), в котором константа \vec{k} выражается следующим образом:

$$\vec{k} = \frac{\pi (k_p)_0 a_A^{-\alpha}}{f \sin \alpha \pi}. \quad (\text{VII.78})$$

Из уравнения (VII.78) также получается выражение для энергии активации:

$$\vec{E}_{\text{каж}} = (\vec{E}_{\text{ист}})_0 + \alpha (q_A)_0 + RT, \quad (\text{VII.79})$$

аналогичное уравнению (VII.74).

Учитывая соотношение линейности, из уравнения (VII.79) получаем уравнение (VII.77). Для скорости той же реакции, если продукт B адсорбируется значительно больше A , справедливо уравнение (V.99), в котором константа скорости выражается уравнением:

$$\vec{k} = \frac{\pi (k_p)_0 a_B^{-\alpha}}{f \sin \alpha \pi}. \quad (\text{VII.80})$$

Это уравнение приводит к аналогичному выражению энергии активации

$$\vec{E}_{\text{каж}} = (\vec{E}_{\text{ист}})_0 + \alpha (q_B)_0 + RT, \quad (\text{VII.81})$$

которое также приводится к уравнению (VII.77).

2. Скорость реакции (V.61) определяется скоростью адсорбции исходного вещества A_1 в области средних заполнений равномерно-неоднородной поверхности катализатора.

В этом случае кинетика реакции выражается уравнением (V.73), в котором

$$k = \frac{\pi (k_a)_0 (a_1)_0^{-\alpha} K^\alpha}{f \sin \alpha \pi} \quad (\text{VII.82})$$

(для простоты принимаем $\nu_1 = 1$).

Из уравнения (VII.82) с помощью уравнений (VII.35), (III.33), (I.34) и (III.75) имеем:

$$E_{\text{каж}} = (E_a)_0 + \alpha (q_1)_0 - \alpha Q + RT, \quad (\text{VII.83})$$

где $(E_a)_0$ — истинная энергия активации, представляющая собой энергию активации адсорбции на наиболее активных участках поверхности, Q — тепловой эффект реакции.

Из соотношения линейности (III.154) в данном случае вытекают зависимости, аналогичные равенствам (VII.77) и (VII.78):

$$(E_a)_i + \alpha q_i = C^* \quad (\text{VII.84})$$

и

$$(E_a)_0 + \alpha q_0 = C^*, \quad (\text{VII.85})$$

поэтому

$$E_{\text{каж}} = C^* - \alpha Q + RT. \quad (\text{VII.86})$$

Как видно, наличие соотношения линейности приводит к независимости величины кажущейся энергии активации от максимальной адсорбционной способности катализатора.

В качестве примера обратимся вновь к реакции $A = B$, идущей по схеме (IV.68), приняв, что скорость реакции определяется скоростью адсорбции A и отвечает уравнению (V.101). Константа скорости дается выражением, аналогичным уравнению (VII.82), откуда получаем равенство:

$$\vec{E}_{\text{каж}} = (\vec{E}_a)_0 + \alpha (q_A)_0 - \alpha Q + RT, \quad (\text{VII.87})$$

переходящее с помощью соотношения линейности в уравнение (VII.86).

Последнее уравнение может быть получено и другим путем, если учесть, что константы $(k_a)_0$ и a_0 связаны соотношением линейности (III.156):

$$(k_a)_0 a_0^{-\alpha} = G. \quad (\text{VII.88})$$

Подставляя это выражение в уравнение (VII.82), имеем

$$k = \frac{\pi}{f \sin \alpha \pi} GK^{-\alpha}, \quad (\text{VII.89})$$

откуда, учитывая соотношение (VII.1), получаем уравнение (VII.86).

3. Скорость реакции, идущей по общему уравнению (V.65), определяется скоростью десорбции продукта A_1 .

Этому случаю в области средних заполнений равномерно-неоднородной поверхности катализатора отвечает кинетическое уравнение (V.80), в котором:

$$\vec{k} = \frac{\pi (k_d)_0 (a_1)_0^{\beta} K^{\beta}}{f \sin \beta \pi} \quad (\text{VII.90})$$

(для простоты считаем $v_1 = 1$). Из уравнения (VII.90) с помощью уравнений (VII.35), (III.34) и (I.34) получаем выражение кажущейся энергии активации:

$$E_{\text{каж}} = (E_d)_0 - \beta (q_1)_0 - \beta Q + RT \quad (\text{VII.91})$$

или, учитывая соотношения (III.122) и (III.153):

$$E_{\text{каж}} = (E_a)_0 + \alpha (q_1)_0 - \beta Q + RT. \quad (\text{VII.92})$$

Если учесть соотношения (III.155) и (III.154), то из уравнений (VII.91) и (VII.92) следует:

$$E_{\text{каж}} = C^* - \beta Q + RT, \quad (\text{VII.93})$$

т. е. кажущаяся энергия активации и в данном случае не зависит от максимальной адсорбционной способности катализатора. Это можно проиллюстрировать на примере реакции $A = B$, для которой примем, что скорость ее при протекании в области средних заполнений равномерно-неоднородной поверхности определяется скоростью десорбции В и выражается уравнением (V.103). Константа скорости реакции выразится уравнением, аналогичным уравнению (VII.90):

$$k = \frac{\pi (k_d)_0 (a_B)_0^\beta K^\beta}{f \sin \beta \pi}, \quad (\text{VII.94})$$

которое приводит к выражениям кажущейся энергии активации (VII.91)—(VII.93).

Рассмотрим еще несколько примеров.

а) Процесс синтеза и разложения аммиака.

Кинетика реакции на равномерно-неоднородной поверхности катализатора в области средних заполнений при небольшом удалении от равновесия отвечает уравнению (V.247), в котором константы скорости определяются уравнениями (V.248) и (V.249). Из этих выражений имеем [104, 138]:

$$\vec{E}_{\text{каж}} = (E_a)_0 + \alpha (q_{N_2})_0 - 2\alpha Q + 2RT \quad (\text{VII.95})$$

и

$$\vec{E}_{\text{каж}} = (E_d)_0 - \beta (q_{N_2})_0 + 2\beta Q + 2RT \quad (\text{VII.96})$$

или, если учесть уравнения (VII.85) и (III.155),

$$\vec{E}_{\text{каж}} = C^* - 2\alpha Q + 2RT, \quad (\text{VII.97})$$

$$\vec{E}_{\text{каж}} = C^* + 2\beta Q + 2RT. \quad (\text{VII.98})$$

Как видно, и здесь кажущаяся энергия активации оказывается не зависящей от места поверхности и от максимальной адсорбционной способности катализатора.

Приведенные выражения для кажущейся энергии активации показывают, что ее величина зависит от природы катализатора постольку, поскольку от нее зависят величины C^* , α и β — постоянные из соотношения линейности.

б) Реакция дегидрирования бутана на алюмо-хромовом катализаторе.

Скорость этой реакции в области средних заполнений отвечает уравнению (V.201), в котором константа скорости может быть выражена следующим образом:

$$\vec{k} = \frac{\pi (k_d)_0 (a_{C_4H_{10}})_0^{-\alpha}}{f \sin \alpha \pi}. \quad (\text{VII.99})$$

Отсюда получаем выражение для энергии активации:

$$\vec{E}_{\text{каж}} = (E_a)_0 + \alpha (q_{C_4H_{10}})_0 + RT \quad (\text{VII.100})$$

или, если учесть уравнение (VII.85),

$$\vec{E}_{\text{каж}} = C^* + RT. \quad (\text{VII.101})$$

в) Реакция дегидрирования бутилена на алюмохромовом катализаторе.

Скорость ее в области средних заполнений поверхности может быть выражена уравнением (V.205), а константа скорости — равенством:

$$\vec{k} = \frac{\pi (k_d)_0 (a_{C_4H_8})_0^\beta}{f \sin \alpha \pi} \quad (\text{VII.102})$$

Отсюда величину кажущейся энергии активации можно выразить так:

$$\vec{E}_{\text{каж}} = (E_d)_0 - \beta (q_{C_4H_8})_0 + RT \quad (\text{VII.103})$$

или, с учетом уравнения (III.155),

$$\vec{E}_{\text{каж}} = C^* + RT. \quad (\text{VII.104})$$

г) Гидрирование этилена.

Если скорость этой реакции, идущей по схеме (V.207), выражается уравнением (V.208), то константа скорости определяется выражением:

$$\vec{k} = \frac{\pi (k_r)_0 (a_{C_2H_4})_0^\beta}{f \sin \beta \pi}, \quad (\text{VII.105})$$

откуда получается выражение кажущейся энергии активации, аналогичное (VII.104).

д) Дегидрирование изопропилового спирта.

Если эта реакция идет по схеме (V.210) и протекает в области средних заполнений по уравнению (V.214), то константа скорости выразится уравнением:

$$\vec{k} = \frac{\pi (k_d)_0 (a_{\text{сп}})_0^\beta K^\beta}{f \sin \beta \pi} \quad (\text{VII.106})$$

Отсюда

$$\vec{E}_{\text{каж}} = (E_d)_0 - \beta (q_{\text{сп}})_0 - \beta Q + RT. \quad (\text{VII.107})$$

или, с учетом уравнения (III.154),

$$\vec{E}_{\text{каж}} = C^* - \beta Q + RT. \quad (\text{VII.108})$$

е) Димеризация этилена.

Этой реакции, протекающей в области средних заполнений по кинетическому уравнению (V.219), отвечает выражение энергии активации, аналогичное (VII.104).

ж) Реакция окиси углерода с водяным паром (V.220).

Как уже указывалось, предполагается, что реакция протекает по схеме (V.221) и скорость ее отвечает кинетическому уравнению (V.226), причем константа скорости выражается следующим образом:

$$\vec{k} = \frac{\pi (k_r)_0 (a_O)_0^\beta K^{-\beta}}{f \sin \alpha \pi} \quad (\text{VII.109})$$

Отсюда получается выражение кажущейся энергии активации [506]:

$$\vec{E}_{\text{каж}} = (E_{\text{ист}})_0 - \beta q_0 + \beta Q + RT \quad (\text{VII.110})$$

или, с учетом уравнения (III.154),

$$\vec{E}_{\text{каж}} = C^* + \beta Q + RT. \quad (\text{VII.111})$$

э) Окисление сернистого газа.

Реакции на платиновом катализаторе, если она протекает по схеме (V.230), отвечает кинетическое уравнение (V.233), в котором константа скорости определяется выражением:

$$\vec{k} = \frac{\pi (k_a)_0 (a_{\text{SO}_2})_0^{-\alpha} K^\alpha}{f \sin \alpha \pi}. \quad (\text{VII.112})$$

Отсюда

$$\vec{E} = (E_a)_0 + \alpha (q_{\text{SO}_2})_0 - \alpha Q + RT \quad (\text{VII.113})$$

или

$$\vec{E} = C^* - \alpha Q + RT. \quad (\text{VII.114})$$

Для реакции на окисных катализаторах, идущей по схеме (V.235), справедливо кинетическое уравнение (V.237) и выражение константы скорости

$$\vec{k} = \frac{\pi (k_a)_0 (a_{\text{O}_2})_0^{-\alpha} K^\alpha}{f \sin \alpha \pi}. \quad (\text{VII.115})$$

Этому отвечает выражение энергии активации:

$$\vec{E}_{\text{каж}} = (E_a)_0 + \alpha (q_{\text{O}_2})_0 - \alpha Q + RT \quad (\text{VII.116})$$

или

$$\vec{E}_{\text{каж}} = C_1^* - \alpha Q + RT. \quad (\text{VII.117})$$

Таким образом, мы видим, что для ряда разнообразных реакций получаются однотипные выражения кажущейся энергии активации.

Рассмотрим, как изменяются приведенные здесь уравнения, если реакция протекает не на равномерно-неоднородной поверхности (как предполагалось выше), а на поверхности катализатора с экспоненциальным распределением.

В этом случае постоянная f в константе скорости заменяется на постоянные mn , а коэффициенты α и β соотношения линейности — соответственно на α' и β' , которые определяются уравнениями (III.190) и (III.191). Так, например, вместо выражений константы скорости (VII.82) мы имеем:

$$k = \frac{\pi (k_a)_0 (a_1)_0^{-(\alpha - \frac{1}{n})} K^{\alpha - \frac{1}{n}}}{mn \sin(\alpha - \frac{1}{n}) \pi}. \quad (\text{VII.118})$$

Здесь множитель n обратно пропорционален абсолютной температуре и определяется соотношением (III.98).

Из уравнения (VII.118) следует:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{d \ln (k_a)_0}{dT} - \alpha \frac{d \ln (a_1)_0}{dT} + \frac{1}{n} \frac{d \ln (a_1)_0}{dT} + \alpha \frac{d \ln K}{dT} - \frac{1}{n} \frac{d \ln K}{dT} - \frac{d \ln n}{dT} \quad (\text{VII.119})$$

(температурной зависимостью $\sin(\alpha - \frac{1}{n})\pi$ и температурной зависимостью

величины m пренебрегаем, как и температурной зависимостью предэкспоненциальных множителей в выражениях величин k , a_1 и K .

Уравнение (III.98) приводит к тому, что

$$\left. \begin{aligned} \frac{d}{dT} \left[\frac{(q)_0}{nRT} \right] &= 0, \\ \frac{d}{dT} \left(\frac{Q}{nRT} \right) &= 0, \end{aligned} \right\} \quad (\text{VII.120})$$

поэтому

$$E_{\text{каж}} = (E_{\text{ист}})_0 + \alpha q_0 - \alpha Q - \frac{RT}{n} \ln \left(\frac{A_0}{K_0} \right) + RT, \quad (\text{VII.121})$$

где A_{01} и K_0 — предэкспоненциальные множители a_1 и K .

Теория процессов на неоднородных поверхностях предполагает неизменность энтропийных членов на разных местах поверхности, т. е. что величина предэкспоненциального множителя A_0 должна быть одинаковой на всех местах поверхности. Поэтому, учитывая уравнения (VII.86) и (VII.87), имеем

$$E_{\text{каж}} = C' - \alpha Q + RT, \quad (\text{VII.122})$$

где

$$C' = C^* - \frac{RT}{n} \ln \frac{A_0}{K_0}. \quad (\text{VII.123})$$

Аналогичные выражения справедливы и для других случаев.

Следовательно, для реакции на экспоненциально-неоднородной поверхности катализатора кажущаяся энергия активации не должна зависеть от заполнения поверхности (в пределах области средних заполнений) и от максимальной активности катализатора, как и для равномерно-неоднородной поверхности.

Поэтому выражения энергии активации, полученные в приведенных выше примерах для равномерно-неоднородной поверхности катализатора, остаются справедливыми и для экспоненциально-неоднородной поверхности.

Отметим еще раз, что величины $(E)_0 + \alpha(q)_0$ или $(E)_0 - \beta(q)_0$, входящие в выражения энергии активации различных реакций в области средних заполнений неоднородной поверхности катализатора, не только не зависят от того, на каком месте поверхности протекает преимущественно реакция, но и должны быть равны величинам $(E)_i + \alpha(q)_i$ или $(E)_i - \beta(q)_i$ на любом месте той же поверхности.

Таким образом, теория процессов на неоднородных поверхностях приводит к неожиданному результату: в области средних заполнений, если адсорбируется преимущественно один из компонентов реакции, при наличии соотношения линейности, кажущаяся энергия активации может не зависеть от того, на каких местах поверхности протекает реакция и какова максимальная адсорбционная способность катализатора. Следовательно, в таком случае изменение степени покрытия поверхности катализатора (при сохранении области средних заполнений), выведение из сферы реакции некоторых участков благодаря отравлению их или спеканию, может не обязательно изменять величину кажущейся энергии активации. При этом, разумеется, истинная энергия активации должна, как правило, изменяться при переходе от одного места поверхности к другому.

Подтверждением этих положений на опыте могут служить данные А. Д. Хватова [674], В. М. Грязнова, В. Д. Ягодовского и М. К. Чарквиани [675], Г. Д. Любарского, Л. В. Авдеевой и Н. В. Кульковой [589, 1233] Ж. Жермена с сотрудниками [588]. В работе [674] поверхность ни-

келевого катализатора обрабатывалась окисью углерода для удаления наиболее активных участков в виде летучего карбонила никеля. Активность катализатора при этом снижалась, но величина энергии активации оставалась неизменной. Спекание палладиевых пленок [675] приводило к изменению их каталитической активности в реакции диспропорционирования циклогексена, но без изменения величины энергии активации. При отравлении никеля и платины тиофеном, метилтиофеном и сероуглеродом [588, 589, 1233], как указывалось, скорость реакции гидрирования бензола и толуола снижалась, но величина энергии активации не зависела от отравления, как при отравлении пиридином в реакции пара-ортоконверсии водорода [1194].

Постоянство кажущейся энергии активации вытекает также из рассмотрения обобщенной двухстадийной схемы (IV.131). В области средних заполнений поверхности данной схеме отвечает кинетическое уравнение (V.273). Рассмотрим выражение для энергии активации прямой реакции, соответствующее предельным случаям этого уравнения, характеризующимся неравенствами (V.284) и (V.283).

В первом случае уравнение (V.273) переходит в уравнение (V.282) и ему отвечает выражение константы скорости:

$$\vec{k} = \frac{\pi(\vec{k}_I)_0^\beta (\vec{k}_{II})_0}{f \sin \alpha \pi (\vec{k}_I)_0^\beta} \quad (\text{VII.124})$$

Во втором случае уравнение (V.273) переходит в уравнение (V.277), и ему отвечает выражение константы скорости

$$\vec{k}' = \frac{\pi(\vec{k}_I)_0 (\vec{k}_{II})_0^\alpha}{f \sin \alpha \pi (\vec{k}_{II})_0^\alpha} \quad (\text{VII.125})$$

Так как отношения констант скоростей стадий в прямом и обратном направлениях представляют собой величины констант равновесия соответствующих стадий, из уравнений (VII.124) и (VII.125) мы имеем:

$$\vec{k} = \frac{\pi(\vec{k}_{II})_0}{f \sin \alpha \pi} (K_I)_0^\beta \quad (\text{VII.126})$$

и соответственно

$$\vec{k}' = \frac{\pi(\vec{k}_I)_0}{f \sin \alpha \pi} (K_{II})_0^\alpha, \quad (\text{VII.127})$$

где $(K_I)_0$ и $(K_{II})_0$ — константы равновесия I и II стадий на наиболее активных участках поверхности.

От уравнений (VII.126) и (VII.127) с помощью уравнений (VII.35), (I.34) и (III.75) переходим к выражениям для кажущейся энергии активации

$$\vec{E}_{\text{каж}} = (\vec{E}_{II})_0 - \beta(Q_{II})_0 + RT \quad (\text{VII.128})$$

и

$$\vec{E}'_{\text{каж}} = (\vec{E}_I)_0 - \alpha(Q_{II})_0 + RT. \quad (\text{VII.129})$$

Учитывая соотношение (V.266), переписываем уравнения (VII.128) и (VII.129) следующим образом:

$$\vec{E}_{\text{каж}} = (\vec{E}_{II})_0 + \beta(Q_{II})_0 - \beta Q + RT, \quad (\text{VII.130})$$

$$\vec{E}'_{\text{каж}} = (\vec{E}_I)_0 + \alpha(Q_I)_0 - \alpha Q + RT. \quad (\text{VII.131})$$

Как видно из уравнения (V.270), суммы $(\vec{E}_{II})_0 + \beta(Q_{II})_0$ и $(\vec{E}_I)_0 + \alpha(Q_I)_0$ соответственно постоянны на любом месте поверхности в силу соотношения линейности. Поэтому из уравнений (VII.130) и (VII.131) вновь получаем уравнения (VII.93) и (VII.86). Следовательно, выражения кажущейся энергии активации, вытекающие из обобщенной двухстадийной схемы, также не зависят от мест максимальной активности и максимальной адсорбционной способности поверхности катализатора.

Рассмотрим в качестве иллюстрации применения обобщенной двухстадийной схемы (IV.131) выражение энергии активации реакции пара-ортоконверсии водорода (IV.132).

Как было показано в главе V, кинетика этой реакции при высоких температурах (порядка комнатных и выше) может быть выражена уравнением (V.307), константы скоростей стадий в котором связаны равенства (V.305) и (V.306). Для прямой реакции, учитывая указанные условия, имеем выражение константы скорости:

$$\vec{k} = \frac{4^{\alpha} \pi^2 (\vec{k}_I)_0 (\vec{k}_{II})_0}{f^2 \sin^2 \alpha \pi (\vec{k}_{II})_0^{\alpha} (\vec{k}_I)_0^{\beta}} \quad (\text{VII.132})$$

или

$$\vec{k} = \frac{4^{\alpha} \pi^2 (\vec{k}_I)_0 (K_{II})_0^{\alpha}}{f^2 \sin^2 \alpha \pi}, \quad (\text{VII.133})$$

где $(K_{II})_0$ — константа равновесия II стадии. Отсюда получаем выражение для кажущейся энергии активации:

$$\vec{E}_{\text{каж}} = (\vec{E}_I)_0 - \alpha(Q_{II})_0 + 2RT. \quad (\text{VII.134})$$

Тепловой эффект реакции пара-ортоконверсии почти равен нулю, поэтому $(Q_I)_i \approx -(Q_{II})_i$, откуда получаем окончательно:

$$\vec{E}_{\text{каж}} = (\vec{E}_I)_0 + \alpha(Q_I)_0 + 2RT. \quad (\text{VII.135})$$

Так как сумма $(\vec{E}_I)_i + \alpha(Q_I)_i$ постоянна на любом месте поверхности в соответствии с соотношением линейности, от уравнения (VII.135) приходим к уравнению (VII.77), показывающему, что и в данном случае $E_{\text{каж}}$ не должна зависеть от участков максимальной активности катализатора. Отсюда имеем:

$$\vec{E}_{\text{каж}} = C^* + 2RT. \quad (\text{VII.135a})$$

Если реакция протекает в области больших или малых заполнений поверхности, или же при адсорбции нескольких веществ со средней силой, то выражения кажущейся энергии активации будут отличаться от приведенных выше. В связи с этим рассмотрим реакцию синтеза аммиака, протекающую в области малых заполнений поверхности азотом, скорость адсорбции которого определяет скорость процесса.

Кинетика реакции в этом случае выражается уравнением (V.250), в котором константа \vec{k} определяется выражением [138, 493]:

$$\vec{k} = \frac{4(k_a)_0}{\alpha^2 f^2} \left(1 - e^{-\frac{\alpha f}{2}}\right)^2. \quad (\text{VII.136})$$

Этому уравнению отвечает следующее выражение энергии активации:

$$\vec{E}_{\text{каж}} = (E_a)_0 + \frac{\alpha f RT}{\frac{\alpha f}{e^2} - 1} + 2RT. \quad (\text{VII.137})$$

Обычно величина f достаточно велика и второе слагаемое правой части близко к нулю.

Как видно, в данном случае истинная энергия активации $(E_a)_0$ должна изменяться в зависимости от активности участков с максимальной адсорбционной способностью. Отравление, спекание и другие воздействия, влияя на значение $(E_a)_0$ и f , будут приводить к изменениям и $E_{\text{каж}}$. Однако, как и в предыдущих случаях, при переходе от одного заполнения поверхности катализатора к другому, величина энергии активации не должна изменяться, поскольку она определяется наиболее активными участками поверхности. Следовательно, изменение степени покрытия поверхности катализатора (с сохранением области Генри) не должно приводить к изменению энергии активации. Как видно из уравнения (VII.137), здесь энергия активации не искажена адсорбционными величинами, постоянные слагаемые, входящие в нее, обусловлены характером неоднородности поверхности, а численные значения их малы. Поэтому в данном случае можно условно считать $E_{\text{каж}} = E_{\text{ист}}$, причем величина ее определяется значением энергии активации адсорбции на наиболее активных участках. Аналогичная картина наблюдается и для других реакций в области Генри.

Другим примером является случай, когда реакция разложения аммиака при высоких температурах протекает в области больших заполнений поверхности катализатора азотом, скорость десорбции которого определяет скорость процесса [138]. Кинетика реакции в этом случае отвечает уравнению (V.250a), т. е. уравнению нулевого порядка. При этом должно выполняться условие (VII.54), однако, как и в предыдущем случае, вследствие неоднородности поверхности в выражение энергии активации войдут дополнительные постоянные слагаемые [138]:

$$\vec{E}_{\text{каж}} = (E_d)_0 + \frac{\beta f RT}{1 - e^{-\frac{\beta f}{2}}} + 2RT. \quad (\text{VII.138})$$

Как видно, здесь энергия активации также не должна зависеть от степени заполнения поверхности (при сохранении области насыщений), но можно ожидать изменений ее величины при воздействии разных факторов на катализатор (спекание, отравление и т. п.).

Рассмотрим также выражения $E_{\text{каж}}$ при адсорбции двух веществ:

1. Реакция протекает по общему уравнению (V.130), т. е. адсорбируются одно из исходных веществ и один из продуктов реакции; скорость реакции определяется скоростью поверхностного акта реакции в области средних заполнений.

Кинетика реакции в данном случае отвечает уравнению (V.137), а константа скорости описывается зависимостью

$$\vec{k} = \frac{\pi (k_r)_0 (a_1)_0^{\beta_1} (a'_1)_0^{-\beta_1}}{(f_1 - f'_1) \sin \alpha_1 \pi}, \quad (\text{VII.139})$$

где величины α_1 и β_1 определяются уравнениями (V.135):

$$\alpha_1 = \frac{\alpha f_1 - f'_1}{f_1 - f'_1}; \quad \beta_1 = \frac{\beta f}{f - f'_1}.$$

Из уравнения (VII.139) получается следующее выражение кажущейся энергии активации:

$$\vec{E}_{\text{каж}} = (E_{\text{ист}})_0 - \beta_1 (q_1)_0 + \beta_1 (q'_1)_0 + RT \quad (\text{VII.140})$$

(величины α_1 и β_1 не зависят от температуры, множитель $(f - f'_1)$ обратно пропорционален RT). При $\beta_1 = \beta$ (т. е. $f'_1 = 0$), учитывая соотношение линейности (V.38), получаем:

$$\vec{E}_{\text{каж}} = C + \beta (q'_1)_0 + RT. \quad (\text{VII.141})$$

Уравнения (VII.140) и (VII.141) показывают, что при адсорбции более чем одного компонента выражение кажущейся энергии активации хотя и не зависит от данного места поверхности, но зависит от максимальной адсорбционной способности катализатора.

2. Скорость процесса определяется скоростью адсорбции одного из исходных веществ A_1 , при адсорбции веществ A_1 и A_2 в области средних заполнений. Этому случаю отвечает кинетическое уравнение (V.182), в котором константа скорости определяется выражением:

$$\vec{k} = \frac{\pi (k_a)_0 (a_1)_0^{-\alpha_1} (a_2)_0^{-\beta_1} K^{\alpha_1}}{(f_1 - f_2) \sin \alpha_1 \pi} \quad (\text{VII.142})$$

[α_1 и β_1 даются уравнением (V.135)].

Отсюда получаем выражение для кажущейся энергии активации:

$$\vec{E}_{\text{каж}} = (E_a)_0 + \alpha_1 (q_1)_0 + \beta_1 (q_2)_0 - \alpha_1 Q + RT \quad (\text{VII.143})$$

Примером этого является реакция синтеза и разложения аммиака при сильной адсорбции водорода (на рутениевом катализаторе). Скорость процесса выражается уравнением (V.252), в котором константа скорости прямой реакции определяется соотношением [437]:

$$\vec{k} = \frac{4\pi^2 (k_a)_0 (a_{N_2})_0^{-\alpha_1} (a_{H_2})_0^{-\beta_1} K^{\alpha_1}}{(f_{N_2} - f_{H_2})^2 \sin^2 \alpha \pi} \quad (\text{VII.144})$$

[коэффициенты α_1 и β_1 выражаются уравнением (V.135)].

Отсюда

$$\vec{E}_{\text{каж}} = (E_a)_0 + \alpha_1 (q_{N_2})_0 + \beta_1 (q_{H_2})_0 - \alpha_1 Q + 2RT. \quad (\text{VII.145})$$

Аналогичным образом из уравнения скорости синтеза и разложения аммиака в присутствии кислородсодержащих ядов, которой отвечает уравнение (V.259a) [438], получаем выражение кажущейся энергии активации разложения аммиака:

$$\vec{E}_{\text{каж}} = (E_a)_0 + 0,5 (q_{N_2})_0 + 0,5 (q_{O_2})_0 + Q - Q_1 + 2RT, \quad (\text{VII.146})$$

где Q_1 — тепловой эффект реакции (V.225).

Отсюда видно, что в общем случае кажущаяся энергия активации каталитической реакции представляет собой сложное выражение, в которое, кроме истинной энергии активации, могут входить величины теплот адсорбции компонентов реакции, тепловые эффекты основного и побочного процессов, коэффициенты соотношения линейности, постоянные RT и другие величины, характеризующие степень неоднородности поверхности катализатора. В рассмотренных случаях величины, входящие в выражение кажущейся энергии активации, относятся к наи-

более активным (в отношении адсорбционной способности) местам поверхности катализатора.

При переходе от одной области заполнения поверхности к другой, изменение кинетики реакции влечет за собой и изменения выражений кажущейся энергии активации и ее численной величины. Специфика катализатора в случае реакции, протекающей в области Генри и области насыщений, а также при адсорбции нескольких веществ в области средних заполнений поверхности, определяется значениями истинной энергии активации на участках с максимальной адсорбционной способностью и соответствующими величинами теплот адсорбции. При адсорбции одного вещества в области средних заполнений специфику катализатора отражают величины постоянных в соотношении линейности.

4) Энергия активации реакций при взаимодействии адсорбированных частиц

Рассмотрим кратко выражения для энергии активации реакций при взаимном влиянии адсорбированных частиц. Очевидно, что в этом случае входящие в выражение кажущейся энергии активации величины должны характеризовать всю поверхность катализатора в целом, поскольку все ее места принимаются равноценными.

Рассмотрение выражений для энергии активации может быть проведено на основе общего уравнения кинетики реакций при взаимном влиянии (VI.6) и вытекающих из него кинетических уравнений для частных случаев.

1. Реакция $A=B$ с адсорбцией исходного вещества со средней силой и слабой адсорбцией продукта B .

В этом случае, если реакция протекает по схеме (IV.68) и скорость ее определяется скоростью II стадии данной схемы, кинетика реакции отвечает уравнениям (VI.8) и (V.103). Константа скорости, в соответствии с уравнением (VI.6), определится выражением:

$$k = k_r a_A^\beta, \quad (\text{VII.147})$$

причем коэффициент β зависит от соотношения сил взаимодействия исходных адсорбированных молекул между собой и с активированными комплексами:

$$\beta = 1 - \frac{A_{tA}}{A_{AA}}. \quad (\text{VII.148})$$

Из уравнения (VII.147) получается зависимость:

$$E_{\text{каж}} = E_{\text{ист}} - \beta q_A. \quad (\text{VII.149})$$

2. Если в той же реакции продукт B адсорбируется со средней силой, а исходное вещество слабо и этому случаю отвечают уравнения (VI.11) и (V.103), то константа скорости, в соответствии с уравнениями (VI.11) и (VI.12), выразится следующим образом:

$$k = \frac{k_d}{RT} a_B^\beta K^\beta, \quad (\text{VII.150})$$

откуда

$$E_{\text{каж}} = E_d - \beta q_B - \beta Q. \quad (\text{VII.151})$$

3. Если реакция $A=B$ протекает по схеме (IV.68) и скорость ее определяется скоростью адсорбции исходного вещества A , то этому случаю

вновь отвечают уравнения (VI.10) и (V.103). Однако здесь константа скорости определяется выражением:

$$k = k_a (\alpha_A)^{-\alpha} K^\alpha, \quad (\text{VII.152})$$

где коэффициент α характеризуется уравнением (VI.9):

$$\alpha = \frac{A_{tA}}{A_{AA}},$$

откуда:

$$E_{\text{каж}} = E_a + \alpha q_A - \alpha Q. \quad (\text{VII.153})$$

4. Аналогичное выражение может быть получено для энергии активации синтеза аммиака:

$$\vec{E}_{\text{каж}} = E_a + \alpha q_{N_2} - \alpha Q. \quad (\text{VII.154})$$

Эти выражения, как видно, совпадают (до слагаемого RT) с соответствующими выражениями энергии активации реакций на неоднородных поверхностях. Различие заключается в смысле постоянных α и β , а также в том, что величины $E_{\text{ист}}$ и q характеризуют не участки максимальной активности, а всю поверхность.

Как и для реакций на неоднородных поверхностях, специфика катализатора здесь отражается суммой $E_{\text{ист}} + \alpha q$, причем на неоднородных поверхностях это выражение постоянно на каждом участке за счет соотношения линейности, здесь — в силу постоянства каждого слагаемого. Если при этом, например, воздействие на некоторые места поверхности катализатора не изменяет величины $E_{\text{ист}}$ и q или изменяет так, что сумма $E_{\text{ист}} + \alpha q$ сохранит свое значение, то величина $E_{\text{каж}}$ может не измениться.

Таким образом, как и в кинетике реакций, в рассматриваемых выражениях энергии активации мы видим аналогию закономерностей процессов на неоднородных поверхностях и при взаимном влиянии адсорбированных частиц.

5. Если в реакции адсорбируются два компонента со средней силой и скорость ее отвечает уравнению (VI.22), а константа скорости определяется уравнением (VI.24):

$$k \approx k_r a_A^{n_A} a_B^{n_B},$$

где показатели степени выражаются уравнениями (VI.23), то тогда получаем выражение для кажущейся энергии активации:

$$E_{\text{каж}} = E_{\text{ист}} - n_A q_A - n_B q_B. \quad (\text{VII.155})$$

5) Энергия активации и скорость реакции на разных катализаторах

Рассмотрим, в первую очередь, с точки зрения теории процессов на неоднородных поверхностях, насколько должны отличаться величины энергии активации одной и той же реакции на различных катализаторах.

Выше мы рассмотрели выражения кажущейся энергии активации ряда различных реакций на неоднородных поверхностях катализаторов. В области средних заполнений поверхности и преимущественной адсорбции одного вещества, кажущаяся энергия активации может быть в самых различных случаях выражена уравнениями типа уравнений (VII.101), (VII.86), (VII.108), (VII.111):

$$E_{\text{каж}} = C^* + RT,$$

$$E_{\text{каж}} = C^* - \alpha Q + RT,$$

$$E_{\text{каж}} = C^* \pm \beta Q + RT.$$

Специфика того или другого катализатора при сохранении механизма процесса, кинетики и области заполнения поверхности может проявляться тогда в численных значениях постоянных соотношения линейности C^* , α и β .

Представим, что кажущаяся энергия данной реакции выражается уравнением

$$E'_{\text{каж}} = C' - \alpha'Q + RT \quad (\text{VII.156})$$

и при переходе к другим катализаторам сохраняются кинетика и механизм реакции и область средних заполнений поверхности. Тогда энергия активации на других катализаторах будет выражаться следующим образом:

$$E''_{\text{каж}} = C'' - \alpha''Q + RT, \quad (\text{VII.157})$$

$$E'''_{\text{каж}} = C''' - \alpha'''Q + RT \quad (\text{VII.158})$$

и т. д.

Если предположить, что при переходе от поверхности одного катализатора к поверхности другого соотношение линейности сохраняется с теми же численными значениями постоянных C' , α' , β' , т. е.

$$\begin{aligned} C' &= C'' = C''' = \dots, \\ \alpha' &= \alpha'' = \alpha''' = \dots, \end{aligned} \quad (\text{VII.159})$$

то тогда

$$E'_{\text{каж}} = E''_{\text{каж}} = E'''_{\text{каж}} = \dots \quad (\text{VII.160})$$

Следовательно, при распространении соотношения линейности с одними и теми же численными значениями постоянных на разные катализаторы можно ожидать (если выполняются указанные выше условия), что значения кажущейся энергии активации одной и той же реакции на разных катализаторах будут близки. Это означает, что если при переходе от участков поверхности одного катализатора к участкам поверхности другого катализатора сохраняется соотношение линейности, природа катализатора не играет основной роли в численном значении кажущейся энергии активации, т. е. величина кажущейся энергии активации не должна (в первом приближении) зависеть от химической природы катализатора (при одинаковом механизме процесса и области средних заполнений поверхности).

Опытным подтверждением этого факта является приблизительное постоянство значений энергии активации некоторых реакций на различных катализаторах.

В табл. 5 представлены значения кажущейся энергии активации разложения аммиака в области средних заполнений, полученные на разных катализаторах.

В табл. 6 приведены наиболее достоверные данные по энергии активации гидрирования этилена.

В табл. 7 представлены величины энергии активации разложения муравьиной кислоты.

В табл. 8 даны величины энергии активации пара-ортоконверсии водорода на металлах при температурах, исключаяющих «магнитный» механизм процесса.

Приблизительное постоянство величин энергии активации наблюдалось и для реакций изотопного обмена дейтерия с водородом [1196], а также с некоторыми углеводородами [1206] на разных металлических катализаторах.

Таким образом, в ряде случаев одна и та же реакция на разных катализаторах характеризуется близкими значениями кажущейся энергии

Таблица 5

Величины кажущейся энергии активации разложения аммиака на различных катализаторах (вычислено по данным синтеза или разложения аммиака)

Катализатор	$E_{\text{каж. кал/моль}}$	Литературный источник	Катализатор	$E_{\text{каж. кал/моль}}$	Литературный источник
Fe	40 000	[104]	W	39 000	[567]
Fe	39 000	[676]	W	45 300	[521]
Fe	45 600	[502]	Os	44 900	[570]
Fe	44 700	[527]	Os	41 600	[493]
Fe	42 000—43 000	[535]	Mn	46 000	[138]
Fe	41 800—44 700	[563]	Cu	46 000	[678]
Fe	42 000	[524]	Ce	47 000	[438]
Fe	43 000	[523]	Ni	40 000—44 000	[563]
Fe	41 600—45 800	[677]	Ni	43 000	[573]
Mo ₂ N	44 900	[677]	Pt	44 000	[679]
Mo ₂ N	42 500	[520]	Pt	40 000	[680]
W	42 000	[569, 658]	Co	43 000—45 000	[573]
W	41 500	[677]	Re	32 000 ($\beta' \approx 0,3$)	[1151]

Таблица

Величины кажущейся энергии активации гидрирования этилена на различных катализаторах

Катализатор	$E_{\text{каж. ккал/моль}}$	Литературный источник	Катализатор	$E_{\text{каж. ккал/моль}}$	Литературный источник
Ni	10,7	[99]	Rh	10,7	[85]
Ni	8,4	[141]	Rd	10,7	[85]
Ni	10—12	[100]	Pt	10,7	[85]
Ni	11,6	[516]	Fe	10,7	[85]
Ni	6,0	[681]	Fe	10,0	[684]
Ni	9,7—10,7	[682]	Cr	10,7	[85]
Ni	8,2	[683]	Сп·MgO	11,5	[685]
Ni	9,7	[517]	Cu	13,2	[85]

Таблица 7

Величины энергии активации разложения муравьиной кислоты (в направлении дегидрирования)

Катализатор	$E, \text{ ккал/моль}$	Литературный источник	Катализатор	$E, \text{ ккал/моль}$	Литературный источник
Pt	22	[1]	Ni	15,8	[687]
Rh	25	[1]	Ni	15,0	[688]
Au	23,5	[1]	Ni	17,0	[686]
Ni	16—18	[1154]	Ni	20,0	[689]
Ni	19,7—20,3	[686]	Cu	24,4	[686]

активации, т. е. химическая природа катализатора не является здесь основным фактором, определяющим величины кажущейся энергии активации. Это было впервые отмечено в работе М. И. Темкина и автора [138] для реакции синтеза и разложения аммиака.

Величины кажущейся энергии активации пара-ортоконверсии водорода на различных катализаторах

Катализатор	$E_{\text{каж}}$, ккал/моль	Литературный источник	Катализатор	$E_{\text{каж}}$, ккал/моль	Литературный источник
Ni	5,3—7,1	[504]	Pd	8,1	[692]
Ni	6,8—7,2	[321]	Fe	5,0	[529]
Pt	10—11	[690]	Cu	11,0—12,4	[693]
Pt	5,6—6,4	[691]	Cu	6,7—10,4	[694]
Pd	3,5—4,0	[323]	Au	6,7— 8,6	[694]
Pd	6,2	[691]			

Такое приблизительное постоянство $E_{\text{каж}}$ можно рассматривать как экспериментальное подтверждение справедливости соотношения линейности на разных поверхностях с близкими значениями постоянных. Указанное постоянство величин энергии активации выполняется лишь приблизительно, что естественно, если учесть приближенность рассматриваемых соотношений.

Таким образом, приблизительное постоянство величин кажущейся энергии активации одной и той же реакции на разных катализаторах, наблюдаемое в ряде случаев, и ее независимость от максимальной адсорбционной способности катализатора можно рассматривать как показатель существенной роли соотношения линейности в кинетике каталитических реакций.

Постоянные этого соотношения, очевидно, зависят от конкретного характера реакции. Поэтому можно ожидать, что на одной и той же поверхности катализатора, для одних и тех же реакций однотипных гомологов, вследствие их одинаковой ориентации на поверхности, постоянные из соотношения линейности будут приблизительно одинаковы. Такая закономерность (менее неожиданная, чем отмеченная выше), если она наблюдается, должна выразиться в приблизительном постоянстве значений кажущейся энергии активации для одной и той же реакции с участием разных однотипных гомологов (если переход от одного гомолога к другому не сопровождается возникновением стерических препятствий и влиянием других факторов).

Действительно, такое постоянство наблюдается для некоторых изученных реакций, как это видно из приводимых ниже таблиц.

При дегидратации спиртов структура и положение их в гомологическом ряду, по-видимому, не играют основной роли, как видно из табл. 13.

Из приведенных данных, число которых могло бы быть увеличено, видно, что в ряде случаев величины кажущейся энергии активации реакций с участием однотипных гомологов на одной и той же поверхности катализатора оказываются близкими. Последнее также можно рассматривать как подтверждение выполнимости соотношения линейности для разных гомологов с приблизительно одинаковыми значениями постоянных, вследствие одинаковой ориентации реагирующих веществ к поверхности катализатора; это было отмечено в работе А. А. Баландина и автора [488]. Вопрос о влиянии структуры заместителей в гомологических рядах на величины энергии активации с точки зрения изменения энергий связей рассмотрен А. А. Баландиным, О. К. Богдановой и А. П. Щегловой [704].

Таким образом, в ряде случаев из наличия соотношения линейности вытекает приблизительное постоянство величин кажущейся энергии ак-

Таблица 9

Величины кажущейся энергии активации дегидрирования спиртов на меди [697]

Спирт (первичный) *	$E_{\text{каж}}$, ккал/моль	Спирт (вторичный)	$E_{\text{каж}}$, ккал/моль
C_2H_5OH	15,0	<i>изо</i> - C_3H_7OH	6,0
<i>n</i> - C_3H_7OH	12,1	<i>n</i> - C_4H_9OH -2	5,9
<i>n</i> - C_4H_9OH -1	12,4		
3-Метилбутанол-1	12,2		

* Данные для первого члена гомологического ряда — метанола — опущены.

Таблица 10

Величины кажущейся энергии активации дегидрирования вторичных спиртов на скелетном никеле в жидкой фазе [698]

Спирт	$E_{\text{каж}}$, ккал/моль
C_3H_7OH -2	17,5
$C_5H_{11}OH$ -2	17,3
$C_6H_{13}OH$ -2	18,3
4-Метилпентанол-2	17,2

Таблица 11

Величины кажущейся энергии активации дегидрирования циклопарафинов на окиси хрома [700]

Углеводород	$E_{\text{каж}}$, ккал/моль
Циклогексан	25,9
Метилциклогексан	23,7
1,3-Диметилциклогексан	22,2

Таблица 12

Величины кажущейся энергии активации гидрирования ароматических аминов на никеле [701]

Амин	$E_{\text{каж}}$, ккал/моль
Анилин	18,0
<i>о</i> -Толуидин	16,0
<i>п</i> -Толуидин	17,5

Таблица 13

Величины кажущейся энергии активации дегидратации спиртов на окиси алюминия

Спирт	$E_{\text{каж}}$, ккал/моль	Литературный источник
<i>n</i> - C_3H_7OH	28,5	[702]
<i>изо</i> - C_3H_7OH	26,0	[702]
<i>n</i> - C_4H_9OH -1	28,0	[702]
<i>n</i> - C_4H_9OH -2	24,0	[702]
Циклопентанол	36,5	[703]
Циклогексанол	35,5	[703]
2,2-Диметилциклогексанол . .	34,3	[703]
Гептанол-4	32,8	[703]
2-Метилгексанол-3	32,8	[703]
2,4-Диметилпентанол-3	32,0	[703]

тивации данной реакции на разных катализаторах и реакций одноподобных гомологов на одном и том же катализаторе.

При наличии соотношения линейности, т. е. выполнении уравнения (VII.77), если взять среднее от обеих его частей, то следует:

$$\bar{E} + \alpha \bar{q} = C^* \quad (\text{VII.161})$$

Выполнение условий (VII.159) и (VII.160) означает, что равенство (VII.161) справедливо для разных каталитических поверхностей или разных реакций одноподобных гомологов на данном катализаторе. Другими словами, средние величины энергии активации и теплоты адсорбции связаны соотношением линейности. Если те же реакции рассмотреть с точки зрения взаимного влияния адсорбированных частиц, то, как было показано в предыдущем параграфе, выражения энергии активации получаются аналогичными выражениями для процессов на неоднородных поверхностях. Поэтому приблизительное постоянство величин $\bar{E}_{\text{каж}}$ на разных катализаторах с точки зрения представлений о взаимном влиянии адсорбированных частиц также означает выполнение условия [VII.161].

Следовательно, данный факт можно трактовать как выполнение соотношения типа соотношения линейности [VII.161] и на однородной поверхности при взаимном влиянии адсорбированных частиц.

Рассмотренные закономерности позволяют сделать также выводы и о скорости реакции на разных катализаторах.

Если величины кажущейся энергии активации данной реакции на разных катализаторах приблизительно одинаковы, то это означает, что, поскольку остаются постоянными значения G и α , как видно из уравнения (VII.89), значения констант скорости будут различаться лишь величинами f , т. е. степенью неоднородности поверхности катализатора (разумеется, некоторые отклонения величин констант скорости от постоянного значения возможны и из-за небольших колебаний величин энергии активации). Различия между этими величинами не могут быть значительными.

Отсюда следует, что при выполнении указанных условий, не только величины энергии активации, но и скорости реакции (в расчете на единицу поверхности) должны быть приблизительно одинаковы, отличаясь не более, чем на один-два порядка. Этот вывод был впервые сделан М. И. Темкиным и автором [138] для реакции синтеза аммиака. Он вытекает также в общем случае из рассмотрения обобщенной двухстадийной схемы [305].

В самом деле, из общего уравнения (V.273) и уравнений (V.271), (III.153) и (V.268), если $\alpha_I = \alpha_{II} = \alpha$ и $\beta_I = \beta_{II} = \beta$, следует:

$$\omega = \frac{\pi G_I G_{II} \left(P_A P_C - \frac{P_X P_Y}{K} \right)}{f \sin \alpha \pi K^{-\alpha \beta} (G_I P_A + G_{II} K^{-\alpha} P_Y)^\alpha (G_I K^{-\beta} P_X + G_{II} P_C)^\beta} \quad (\text{VII.162})$$

В уравнении (VII.162) при переходе от одного катализатора к другому, если сохраняются значения постоянных соотношений линейности, то могут изменяться только величины f . Следовательно, различие скорости данной реакции на разных катализаторах (в расчете на единицу поверхности) в этом случае должно быть обусловлено только величинами f , которые как уже указывалось, не могут сильно отличаться друг от друга.

Следовательно, при распространении соотношения линейности на разные катализаторы как и при наличии, так и в отсутствии лимитирующей стадии, вытекает приблизительное постоянство скорости реакции в

области средних заполнений на разных катализаторах (на единицу поверхности), если различие в степени их неоднородности не очень велико. Из таблиц 5—8 видно, что энергия активации данной реакции сохраняется в большинстве случаев приблизительно постоянной при переходе от одного образца катализатора к другому образцу той же химической природы. Такое постоянство согласуется с правилом Борескова [587] (см. стр. 284) (поскольку постоянство удельной скорости реакции возможно при сохранении постоянства величин не только предэкспонента константы скорости, но и энергии активации, если их изменение взаимно не компенсируется; см. далее).

Уравнение (VII.162) показывает также, что при сохранении соотношения линейности для реакций с участием однотипных гомологов на данной поверхности катализатора скорости реакции (а не только энергия активации) должны оставаться приблизительно постоянными (если величины констант равновесия при этом изменяются мало). Последнее наблюдается для дегидрирования спиртов на меди [582, 705], что снова может рассматриваться, как подтверждение справедливости соотношения линейности для реакций однотипных гомологов. При этом величины адсорбционных коэффициентов также сохраняются постоянными, как это было показано А. А. Баландиным [139].

Постоянство скорости реакции при переходе от одного катализатора к другому вытекает из уравнений справедливых для реакции на равномерно-неоднородной поверхности. Если поверхность катализатора характеризуется экспоненциальным распределением, то из уравнения (VII.118) следует, что при переходе от одного катализатора к другому или от одного гомолога к другому скорость реакции может изменяться также за счет множителя $(a)_0^{-1/n}$, хотя энергия активации не изменится. Множитель $(a)_0$ зависит от природы катализатора и адсорбирующегося вещества, поэтому при экспоненциальном распределении можно ожидать значительных изменений скорости реакции вследствие различия предэкспоненциальных множителей, содержащих величины $(a)_0^{-1/n}$.

4. 0 «компенсационном эффекте»

Вследствие того что скорость реакции экспоненциально связана с величиной энергии активации, относительно небольшие изменения численных значений E должны заметно влиять на величины скорости реакции. Так, например, при температуре 270°C , изменение энергии активации на 5000 кал/моль должно приводить к изменению скорости реакции в 100 раз (при неизменном значении предэкспоненциального множителя константы скорости).

В литературе отмечается множество случаев, когда при изменениях энергии активации не наблюдается соответствующих им изменений скорости реакции.

Естественно предположить, что такое несоответствие обусловлено одновременным изменением предэкспоненциального множителя константы скорости реакции, которое компенсирует резкие изменения экспонента. Такое явление обычно называют компенсационным эффектом [706] и некоторые авторы придают ему большое значение. Например, Г.-М. Шваб [699] называет этот эффект «третьим законом химической кинетики» (считая первыми двумя закон действующих масс и закон Аррениуса). С. Гиншельвуд [724] признает компенсационный эффект одной из основных, хотя и непонятных, закономерностей химической кинетики.

Компенсационный эффект, если он существует, должен сводиться к тому, что предэкспоненциальный множитель константы скорости пред-

ставляет собой некоторую функцию от энергии активации, т. е.

$$k_0 = k'_0 f(E), \quad (\text{VII.163})$$

где $f(E)$ — функция от энергии активации, k'_0 — часть k_0 , не зависящая от E .

Так, например, если

$$f(E) = e^{\gamma E} \quad (\text{VII.164})$$

(γ — постоянная) или

$$f(E) = e^{\gamma E^n}, \quad (\text{VII.165})$$

то увеличение E , снижая величину экспонента, будет увеличивать значение предэкспоненциального множителя, с взаимной компенсацией этих изменений. При зависимости (VII.164), такой эффект обычно выражают следующим образом:

$$\lg k_0 = \gamma E + \text{const}, \quad (\text{VII.166})$$

не исключены и другие количественные зависимости [707].

Компенсационный эффект в кинетике каталитических реакций впервые наблюдал Ф. Констэбль [392]. Суть его наблюдений сводилась к тому, что при изменениях поверхности медного катализатора дегидрирования спиртов, вследствие спекания из-за разной температуры восстановления, изменялись не только величины энергии активации (на 4 ккал/моль), но и предэкспоненциальный множитель k_0 (в 10 раз). Такой же эффект наблюдали Э. Кремер [708] для реакции дегидратации спиртов на редкоземельных катализаторах и А. А. Баландин [709] для реакций дегидрирования, последний в широком интервале изменений величин энергии активации.

Компенсационный эффект затем был отмечен С. З. Рогинским [29, 260] при модифицировании катализаторов во многих исследованиях и недавно рассмотрен в специальных обзорах [706] и [710].

А. А. Баландин [398, 471, 482, 483] указывает на широкое распространение компенсационного эффекта в реакциях дегидрирования, в частности при переходе от одного гомолога к другому.

Компенсационный эффект наблюдался в ряде других работ, например в [222, 223, 597, 600, 641, 694, 711—714, 1138] для однотипных реакций на одном катализаторе и для одной реакции на разных катализаторах, или же на серии катализаторов, подвергнутых специальной обработке, например, облучению [682, 715].

С. З. Рогинский и Л. В. Розенкович [716] указали на возможность компенсационного эффекта в кинетике гомогенных реакций (см. также [1230]). Здесь он в определенных случаях мог бы так же трактоваться и как результат распределения энергии молекул по s квадратичным членам (когда s велико). Если скорость реакции пропорциональна также

множителю $\frac{\left(\frac{E}{RT}\right)^{\frac{s}{2}-1}}{\left(\frac{s}{2}-1\right)!}$ [1, 3, 384], то и в этом случае изменения экспонента $e^{-E/RT}$ и предэкспоненциального множителя могли бы компенсироваться.

Прежде всего возникает вопрос о точности экспериментальных подтверждений компенсационного эффекта. В ряде работ, часть которых входит в упомянутые выше, результаты, показывающие наличие компенсационного эффекта, можно считать вполне достоверными, так как наблюдаемые изменения величин энергии активации были весьма ве-

лики. Однако в некоторых случаях о его наличии судят по весьма небольшим изменениям энергии активации, возможно связанным с неточностью определений или интерпретации данных.

В некоторых работах интервал изменений величин энергии активации составлял всего несколько *ккал/моль*, поэтому выводы о наличии компенсационного эффекта в таких случаях вряд ли могут быть достаточно обоснованными. В других работах величины энергии активации определялись недостаточно точно, без специальной проверки сохранения постоянства активности катализатора, влияния диффузионных осложнений и т. п.

Изменения величин энергии активации E на несколько *ккал/моль* могут свидетельствовать скорее о приблизительном ее постоянстве (например, на разных катализаторах для одной реакции или для реакции разных гомологов на одном катализаторе), рассмотренном выше. Эти изменения могут быть обусловлены недостаточной точностью измерений, колебаниями активности и т. п.

В некоторых работах наблюдались значительные изменения скорости реакции на разных катализаторах при сохранении постоянства энергии активации (например, для гидрирования этилена [85]) или изменения энергии активации при сохранении постоянства предэкспонента (для изотопного обмена дейтерия с аммиаком [629]).

Так как точность кинетических определений, особенно измерений энергии активации, обычно не очень высока, возможно обнаружение кажущихся компенсационных эффектов, обусловленных характером измерений. Последнее отмечается в статье Э. Кремер [706] и рассмотрено В. П. Лебедевым [717].

Для суждения о наличии компенсационного эффекта обычно используются величины E и k_0 , определенные совместно. Это означает, что определив энергию активации из температурной зависимости k , вычисляют величину k_0 из уравнения:

$$\lg k_0 = \lg k + \frac{E}{2,3RT}. \quad (\text{VII.167})$$

Значения E и k_0 велики, поэтому небольшие величины k приводят к кажущейся симпатности изменений $\lg k_0$ и E . В самом деле, если на опыте вместо величины E определяется величина $E' = E + \Delta E$, где ΔE — ошибка опыта, то при сохранении величины k вычисление предэкспонента приведет к значению $(\lg k_0)_{\text{набл}} = \lg k_0 + \Delta E/2,3RT$, что может быть воспринято, как компенсационный эффект*.

Наличие компенсационного эффекта должно приводить к появлению температуры, при которой скорости реакций в разных условиях, связанных компенсационным эффектом, будут одинаковы [2]. В самом деле, из уравнений (I.4) и (VII.166) следует:

$$k = k_0 e^{-\frac{(1-\gamma RT)E}{RT}}. \quad (\text{VII.168})$$

Очевидно, при $T = 1/\gamma R$ получается $k = k_0'$, т. е. прямые Аррениуса должны пересечься в одной точке. Однако в тех случаях, когда отмечается наличие компенсационного эффекта, прямые в одной точке часто не пересекаются. На это указано в обзоре Г. М. Жабровой [707], а также в монографии Ф. Ф. Волькенштейна [159].

* В работах [471, 718, 719] отмечается наличие компенсационного эффекта между величинами $\lg Z_0$ и Δq в уравнении (VII.28). Если такое соотношение имеется, ему бы противоречил вывод, сделанный нами в предыдущей главе о близости величины Z_0 к единице. Однако нам представляется, что в данном случае эффект мог быть кажущимся, в частности потому, что значения относительных адсорбционных коэффициентов в большинстве случаев были одного порядка и не очень сильно отличались от единицы, а значения Δq достигали нескольких десятков тысяч *кал/моль*.

Таким образом, следует весьма осторожно подходить к экспериментальным доказательствам наличия компенсационного эффекта. Наилучшим путем было бы независимое определение величин и E разными путями, а не из совместных измерений.

Указывая на возможность обнаружения «ложных» компенсационных эффектов, мы, конечно, не имеем целью поставить под сомнение выводы работ, сделанные достаточно обоснованно из тщательно измеренных величин. Мы хотим только отметить, что пока нет достаточных экспериментальных оснований для приписывания компенсационному эффекту в кинетике гетерогенных каталитических реакций универсального характера.

Рассмотрим некоторые трактовки компенсационного эффекта.

Ф. Констэбль [392] увязал компенсационный эффект со статистикой активных мест на неоднородной поверхности катализатора, экспоненциальное распределение которых характеризуется множителем $e^{\gamma E}$ в константе скорости (γ — постоянная).

Г.-М. Шваб и Э. Кремер с сотрудниками [136, 395, 720], отмечая также происхождение компенсационного эффекта за счет неоднородности поверхности катализатора, высказали предположение, что постоянная γ в множителе $e^{\gamma E}$ связана с «температурой приготовления катализатора» Θ , т. е. что

$$\gamma = \frac{1}{R\Theta}. \quad (\text{VII.169})$$

Поэтому компенсационный эффект получил также наименование « Θ -правила» [136]. Такое предположение было основано на теории «замороженного равновесия» [395], недостатки которой отмечались выше.

Несоответствие постоянной Θ температуре приготовления катализатора было показано экспериментально [717]. Разумеется, невыполнимость « Θ -правила» еще не может указывать на отсутствие самого компенсационного эффекта.

В работе Э. Молилари [711] предполагается, что для реакций, в которых лимитирующей стадией является десорбция, в стационарных условиях работы катализатора компенсационный эффект может быть обусловлен передачей тепла, выделяющегося при адсорбции, десорбирующимся молекулам. С этой точки зрения константа, трактуемая как «температура приготовления катализатора», согласно Молилари, означает температуру, при которой в реакции достигается адсорбционное равновесие, с изменением значения энергии активации.

Р. Зурман [721] сделал попытку объяснить компенсационный эффект в некоторых случаях изменением степени покрытия поверхности катализатора θ . При этом он указал, что с увеличением θ возможно уменьшение E , поскольку снижается энергетический барьер миграции частиц друг к другу, необходимый для реакции, с одновременным уменьшением числа степеней свободы реагирующих частиц на поверхности. Однако, напротив, с увеличением степени покрытия поверхности истинная энергия активации, как правило, возрастает.

В обзоре Э. Кремер [706] указывается на возможность объяснения компенсации с точки зрения туннельного эффекта. Такое объяснение, хотя и возможно в некоторых частных случаях, но не может быть универсальным. Там же [706] компенсационный эффект объясняется, кроме того, с точки зрения свойств активированных комплексов гомогенных реакций и изменения теплоты их образования при переходе к каталитическим реакциям. Такая трактовка вряд ли может быть оправдана, поскольку переход к каталитической реакции нельзя рассматривать только как изменение теплоты образования активированного комплекса, без учета принципиальных изменений его свойств и конфигурации.

С точки зрения метода активированного комплекса в выражении предэкспонента константы скорости гетерогенной реакции не должно быть множителей, зависящих от энергии активации. Однако метод активированного комплекса рассматривает элементарные стадии процессов, для которых, если судить по элементарным гомогенным реакциям, компенсационный эффект (по крайней мере в ряде случаев), по-видимому, отсутствует. Поэтому компенсационный эффект (в тех случаях, когда он имеется), по-видимому, должен характеризовать не элементарные стадии, а многостадийный процесс в целом. Тем не менее А. Каупер и Д. Эли [600] объясняют компенсационный эффект в реакции пара-орто-конверсии водорода при обработке поверхности катализатора различными способами, изменениями энтропии активированных комплексов за счет изменений энтропии некоторых соседних мест и адсорбированных атомов.

Возможность появления множителей, приводящих к компенсационным эффектам, вероятно, следует искать в суммарных выражениях констант скорости, а не в константах скоростей элементарных стадий. Так, трактовку [392] фактически можно рассматривать как предположение о протекании реакции на неоднородной поверхности катализатора с экспоненциальным распределением по теплотам адсорбции при наличии соотношения линейности. Тогда в выражении константы скорости может появиться множитель с энергией активации в экспоненте, не зависящим от температуры.

Т. Кван [722], обосновывая компенсационный эффект в адсорбционных процессах, исходит из найденного им эмпирически уравнения (III.46) для кинетики адсорбции. Это уравнение, как отмечалось в главе III, как раз отвечает экспоненциальному распределению.

Л. ван-Рейен и Г. Скейт [1223] предполагают, что в некоторых случаях реакций изотопного обмена наличие компенсационного эффекта может быть объяснено тем, что в выражения энергии активации и предэкспонента входят показатели степеней m и n [см. уравнения (V.24), (V.24a) и (V.246)], изменения которых и вызывают симбатность изменений k_0 и E . Это фактически означало бы, что компенсационный эффект обусловлен изменением степени покрытия поверхности катализатора исходными веществами, как вытекает из смысла указанных уравнений, определяющих значения показателей степеней.

С. З. Рогинский и Ю. Л. Хайт [723] дали общую трактовку компенсационных эффектов в различных процессах в твердых телах или с их участием, в частности — в каталитических реакциях. Причиной этих эффектов авторы считают передачу возбуждения атомов твердого тела при коллективном взаимодействии в системе.

Отсюда следует, что компенсационный эффект в гетерогенных каталитических реакциях должен быть обусловлен возбуждением колебаний атомов катализатора. Следовательно, с этой точки зрения можно было бы ожидать (если такое возбуждение достаточно эффективно) универсальности компенсационного эффекта в гетерогенных каталитических реакциях.

Попытка дать общее объяснение компенсационного эффекта с точки зрения возможности Гауссова распределения локальных скоростей независимых процессов, идущих в данной системе, из которых складывается суммарная скорость рассматриваемого процесса, была сделана Г. И. Лихтенштейном [1189].

Таким образом, хотя пока нет экспериментальных оснований считать компенсационный эффект универсальным явлением в кинетике гетерогенных каталитических реакций, в настоящее время намечаются пути объяснения этого эффекта на более общей основе.

Глава VIII

СТЕХИОМЕТРИЧЕСКОЕ ЧИСЛО ЛИМИТИРУЮЩЕЙ СТАДИИ И МОЛЕКУЛЯРНОСТЬ РЕАКЦИИ

1. Кинетические уравнения прямой и обратной реакции

В предыдущих главах рассматривались вопросы получения кинетических уравнений, отвечающих разным механизмам процессов. При этом кинетические уравнения для обратной реакции составлялись на основании определенных представлений о механизме рассматриваемого процесса. Полученные уравнения прямой и обратной реакций отвечали требованиям термодинамики, давая в пределе выражения для константы равновесия.

Возникает вопрос: можно ли на основе кинетического уравнения прямой реакции составить уравнение для обратной реакции без каких-либо представлений о механизме процесса, просто учитывая требования термодинамики? На первый взгляд, такая возможность представляется вполне реальной.

Действительно, как указывалось в I главе, кинетические уравнения прямой реакции $\vec{v} = k\vec{f}(c_j)$ и обратной реакции $\overleftarrow{v} = \overleftarrow{k}\overleftarrow{f}(c_j)$ должны отвечать условию термодинамики, задаваемому уравнениями (1.30):

$$\frac{\vec{k}}{\overleftarrow{k}} = K$$

и (1.31):

$$\frac{\overleftarrow{f}}{\vec{f}} = K.$$

В этих уравнениях K — константа равновесия, а символы \vec{f} и \overleftarrow{f} сокращенно обозначают функции от концентраций (или парциальных давлений) компонентов реакции, выражаемые соответствующими кинетическими уравнениями.

Уравнение (1.30) означает, что, зная численное значение константы скорости прямой реакции и значение константы равновесия при данной температуре, можно рассчитать величину константы скорости обратной реакции. Уравнения (1.31) и (1.33) показывают, что, имея уравнение кинетики прямой реакции, полученное на опыте, и выражение для константы равновесия, задаваемое законом действующих масс, можно из них получить кинетическое уравнение для обратной реакции.

Аналогичным образом уравнение (1.35):

$$\overleftarrow{E} - \vec{E} = Q$$

указывает на возможность предсказания значения энергии активации обратной реакции, если известны величины энергии активации прямой реакции и теплового эффекта реакции.

Однако во всех этих случаях остается неизвестным, какие именно значения величин K и Q следует подставлять в уравнения (I.30) — (I.33) и (I.35).

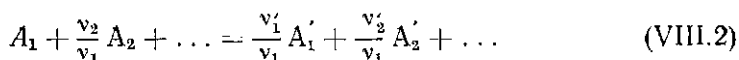
В самом деле, для реакции, отвечающей в общем виде уравнению (IV.1):



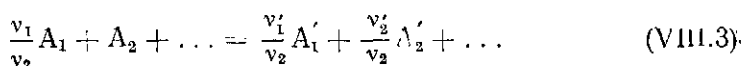
константа равновесия выразится следующим образом:

$$K = \frac{[A'_1]^{\nu'_1} [A'_2]^{\nu'_2} \dots}{[A_1]^{\nu_1} [A_2]^{\nu_2} \dots}. \quad (\text{VIII.1})$$

Реакцию (IV.1) с тем же правом можно записать так:



или



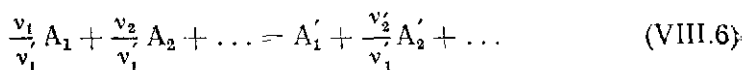
Уравнениям реакций (VIII.2) и (VIII.3) отвечают выражения констант равновесия:

$$K' = \frac{[A'_1]^{\frac{\nu'_1}{\nu_1}} [A'_2]^{\frac{\nu'_2}{\nu_1}} \dots}{[A_1] [A_2]^{\frac{\nu_2}{\nu_1}} \dots} \quad (\text{VIII.4})$$

и

$$K'' = \frac{[A'_1]^{\frac{\nu'_1}{\nu_2}} [A'_2]^{\frac{\nu'_2}{\nu_2}} \dots}{[A_1]^{\frac{\nu_1}{\nu_2}} [A_2] \dots} \quad (\text{VIII.5})$$

Можно написать также уравнение реакции



и отвечающее ему выражение константы равновесия

$$K^* = \frac{[A'_1] [A'_2]^{\frac{\nu'_2}{\nu_1}}}{[A_1]^{\frac{\nu_1}{\nu_1}} [A_2]^{\frac{\nu_2}{\nu_1}}}. \quad (\text{VIII.7})$$

Выражения констант равновесия (VIII.1), (VIII.4), (VIII.5) и (VIII.7)

совершенно равнозначны, характеризую равновесие одной и той же реакции. Однако:

$$K' = K^{1/\nu_1}, \quad (\text{VIII.8})$$

$$K'' = K^{1/\nu_2}, \quad (\text{VIII.9})$$

$$K^* = K^{1/\nu_1'} \quad (\text{VIII.10})$$

и т. д. Таких выражений для одной и той же реакции может быть написано бесчисленное множество, и нет никаких оснований для предпочтения того или другого выражения. Аналогично этому, уравнениям реакции (IV.1), (VIII.2), (VIII.3) и (VIII.6) отвечают значения тепловых эффектов реакции Q , Q/ν_1 , Q/ν_2 , Q/ν_1' , характеризующих один и тот же процесс.

Таким образом, хотя константы равновесия и тепловые эффекты реакции выражают определенные объективные закономерности процесса при равновесии, их конкретные выражения и численные значения могут быть различными в зависимости от выбора стехиометрических коэффициентов. С другой стороны, кинетические уравнения отражают объективные закономерности протекания реакции, но их конкретные выражения, как и численные значения констант скорости и энергии, активации не зависят от выбора стехиометрических коэффициентов.

Вопрос о недостаточности знания кинетического уравнения прямой реакции для написания уравнения обратной реакции был впервые поставлен М. И. Темкиным и В. М. Пыпеевым [104] на примере реакции синтеза аммиака. В данном случае проблема заключалась в том, что требовалось определить, возможно ли на основании уравнения кинетики разложения аммиака (V.8)

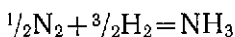
$$\vec{v} = k \frac{P_{\text{NH}_3}}{P_{\text{H}_2}^{1.5}},$$

г. е., имея выражение

$$\vec{f} = \frac{P_{\text{NH}_3}}{P_{\text{H}_2}^{1.5}}, \quad (\text{VIII.11})$$

полученное Э. Винтером [501], предсказать уравнение кинетики синтеза аммиака — выражение для \vec{f} .

Реакция синтеза аммиака может быть описана уравнением (V.239):



или, например, уравнением:



Этим уравнениям отвечают выражения константы равновесия:

$$K = \frac{P_{\text{NH}_3}}{P_{\text{N}_2}^{0.5} P_{\text{H}_2}^{1.5}} \quad (\text{VIII.13})$$

и, соответственно:

$$K = \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{N}_2} P_{\text{H}_2}^3}. \quad (\text{VIII.14})$$

Из уравнений (I.31), (VIII.11) и (VIII.13) получается

$$\vec{f} = P_{\text{N}_2}^{0.5} \quad (\text{VIII.15})$$

а из уравнений (I.31), (VIII.11) и (VIII.14)

$$\vec{f} = \frac{P_{\text{N}_2} P_{\text{H}_2}^{1.5}}{P_{\text{NH}_3}}. \quad (\text{VIII.16})$$

Как видно, из двух одинаково правомочных выражений константы равновесия можно получить резко отличающиеся выражения для кинетики реакции, одно из которых противоречит опыту [уравнение (VIII.15)], а другое согласуется с ним [уравнение (VIII.16)], отвечая уравнению (V.7).

Аналогичное положение возникает и при попытке вычисления энергии обратной реакции.

Для реакции синтеза аммиака $E = 14-16$ ккал/моль [527], тепловой эффект реакции (V.239) $Q = 13$ ккал/моль (для температур 450—500° С) [726]. Отсюда, подставляя эти величины в уравнение (I.35), получаем $E = 27-29$ ккал/моль в противоречии с опытом. Для реакции (VIII.12) $Q = 26$ ккал/моль; подставляя эту величину в уравнение (I.35), получаем $E = 40-42$ ккал/моль в согласии с опытом. Какую из величин Q следовало подставлять в формулу (I.35), заранее сказать было невозможно.

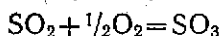
Таким же образом для реакции гидрирования бензола одинаково правильны выражения константы равновесия, отвечающие реакциям:



и



Для реакции окисления сернистого газа также нельзя отдать предпочтение, например, уравнению (V.229)



или уравнению



Для этой реакции на ванадиевом катализаторе из уравнения (V.238) следует, что

$$\bar{f} = P_{O_2} \frac{P_{SO_2}^{0,8}}{P_{SO_3}^{0,8}}. \quad (VIII.20)$$

Подстановка этого выражения \bar{f} и константы равновесия (V.229) в уравнение (I.31) дает

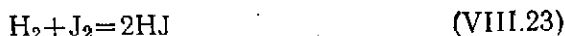
$$\bar{f} = P_{O_2}^{0,5} \frac{P_{SO_2}^{0,2}}{P_{SO_3}^{0,2}}, \quad (VIII.21)$$

противоречащее опыту, а из выражений константы равновесия (VIII.19) и \bar{f} получается

$$\bar{f} = \frac{P_{SO_2}^{1,2}}{P_{SO_3}^{1,2}}, \quad (VIII.22)$$

согласующееся с уравнением (V.238).

Аналогичный вопрос не возникает в случае простых гомогенных реакций, идущих в одну стадию. Для таких реакций уравнения кинетики вытекают из закона действующих масс, отвечая в большинстве случаев простейшим моно- или бимолекулярным механизмам. Тогда выражение константы равновесия, соответствующее простейшему механизму процесса, будет содержать целочисленные стехиометрические коэффициенты, в соответствии с законом действующих масс. Например, для бимолекулярной реакции



кинетика ее отвечает уравнению

$$\vec{v} = \vec{k}[\text{H}_2][\text{J}_2] \quad (\text{VIII.24})$$

Очевидно, этому уравнению соответствует выражение константы равновесия:

$$K = \frac{[\text{HJ}]^2}{[\text{H}_2][\text{J}_2]}, \quad (\text{VIII.25})$$

а не выражение

$$K' = \frac{[\text{HJ}]}{[\text{H}_2]^{1/2}[\text{J}_2]^{1/2}} \quad (\text{VIII.26})$$

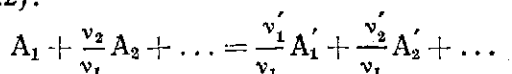
На соответствии выражений кинетики и равновесия простых одностадийных реакций и был основан кинетический вывод закона действующих масс для равновесия [19].

В случае многостадийных каталитических процессов, для кинетики которых в целом закон действующих масс не применим, картина сильно усложняется. Для нахождения кинетических уравнений обратной реакции из кинетики прямой реакции, необходимы некоторые дополнительные условия, определяющие выражения K и Q , рассмотренные в общем виде независимо Г. К. Боресковым [727] и Дз. Горнуги [32, 732, 733].

2. Молекулярность реакции

Г. К. Боресков [727] рассмотрел в общем виде соотношение кинетических уравнений прямой и обратной реакций для случая, когда одна из стадий сложной реакции является лимитирующей.

Представим реакцию (IV.1), отнеся ее к стехиометрическому коэффициенту исходного вещества A_1 , равному единице, т. е. идущей по уравнению (VIII.2):



Константу равновесия (VIII.2) выразим уравнением (VIII.4), учитывая уравнения (I.34) и (VIII.8):

$$K^{1/v_1} = K_0^{1/v_1} e^{\frac{Q}{v_1 RT}} = \frac{[A_1']^{v_1'/v_1} [A_2']^{v_2'/v_1} \dots}{[A_1] [A_2]^{v_2/v_1} \dots}, \quad (\text{VIII.27})$$

где K характеризует равновесие (IV.1) и выражается уравнением (VIII.1).

Кинетика реакции в общем виде может быть выражена уравнением:

$$\omega = \vec{k} \vec{f} - \overleftarrow{k} \overleftarrow{f} = \vec{k} [A_1]^{n_1} [A_2]^{n_2} \dots [A_1']^{m_1} [A_2']^{m_2} \dots - \overleftarrow{k} [A_1]^{r_1} [A_2]^{r_2} \dots [A_1']^{u_1} [A_2']^{u_2} \dots \quad (\text{VIII.28})$$

Здесь предполагается, что кинетическое уравнение выражается степенной зависимостью. Выводы не изменились бы, если уравнение содержало бы знаменатель, состоящий из нескольких слагаемых. В уравнении (VIII.28) показатели степени $n_1, n_2, \dots, m_1, m_2, \dots, r_1, r_2, \dots, u_1, u_2, \dots$ могут быть положительными, отрицательными или равными нулю.

При равновесии $\omega = 0$, поэтому если кинетика и механизм процесса не изменяются с приближением к равновесию, то из уравнений

(VIII.28), (I.4) и (I.25) имеем:

$$\frac{\vec{k}}{\overleftarrow{k}} = \frac{\vec{k}_0}{\overleftarrow{k}_0} e^{-\frac{(\vec{E}-\overleftarrow{E})}{RT}} = \frac{[A'_1]_{eq}^{u_1-m_1} [A'_2]_{eq}^{u_2-m_2} \dots}{[A_1]_{eq}^{n_1-r_1} [A_2]_{eq}^{n_2-r_2} \dots}, \quad (\text{VIII.29})$$

где индекс *eq* указывает, что концентрации $A_1, A_2, \dots, A'_1, A'_2, \dots$ — равновесные. После извлечения корня $(n_1 - r_1)$ — степени из обеих частей уравнения (VIII.29) — получаем:

$$\left(\frac{\vec{k}}{\overleftarrow{k}}\right)^{\frac{1}{n_1-r_1}} = \left(\frac{\vec{k}_0}{\overleftarrow{k}_0}\right)^{\frac{1}{n_1-r_1}} e^{\frac{\vec{E}-\overleftarrow{E}}{(n_1-r_1)RT}} = \frac{[A'_1]_{eq}^{\frac{u_1-m_1}{n_1-r_1}} [A'_2]_{eq}^{\frac{u_2-m_2}{n_1-r_1}} \dots}{[A_1]_{eq} [A_2]_{eq}^{\frac{n_2-r_2}{n_1-r_1}} \dots}. \quad (\text{VIII.30})$$

Так как уравнение (VIII.30) выражает равновесие реакции и в него входит концентрация $[A_1]_{eq}$ в такой же зависимости, как и в уравнение (VIII.27), оба эти выражения эквивалентны и могут быть приравнены, т. е.:

$$\frac{[A'_1]_{eq}^{\frac{u_1-m_1}{n_1-r_1}} [A'_2]_{eq}^{\frac{u_2-m_2}{n_1-r_1}} \dots}{[A_1]_{eq} [A_2]_{eq}^{\frac{n_2-r_2}{n_1-r_1}} \dots} = \frac{[A'_1]_{eq}^{\frac{v'_1}{v_1}} [A'_2]_{eq}^{\frac{v'_2}{v_1}} \dots}{[A_1]_{eq} [A_2]_{eq}^{\frac{v_2}{v_1}} \dots} \quad (\text{VIII.31})$$

и

$$\left(\frac{\vec{k}_0}{\overleftarrow{k}_0}\right)^{\frac{1}{n_1-r_1}} e^{\frac{\vec{E}-\overleftarrow{E}}{(n_1-r_1)RT}} = K_0^{1/v_1} e^{\frac{Q}{v_1 RT}} \quad (\text{VIII.32})$$

или

$$\frac{[A'_1]_{eq}^{u_1-m_1} [A'_2]_{eq}^{u_2-m_2} \dots}{[A_1]_{eq}^{n_1-r_1} [A_2]_{eq}^{n_2-r_2} \dots} = \frac{[A'_1]_{eq}^{v'_1 \frac{(n_1-r_1)}{v_1}} [A'_2]_{eq}^{v'_2 \frac{(n_1-r_1)}{v_1}} \dots}{[A_1]_{eq}^{v_1 \frac{(n_1-r_1)}{v_1}} [A_2]_{eq}^{v_2 \frac{(n_1-r_1)}{v_1}} \dots} \quad (\text{VIII.33})$$

и

$$\frac{\vec{k}}{\overleftarrow{k}} = K^{\frac{n_1-r_1}{v_1}}. \quad (\text{VIII.34})$$

Из уравнений (VIII.31) — (VIII.33) следует:

$$\left. \begin{aligned} \frac{u_1-m_1}{n_1-r_1} &= \frac{v'_1}{v_1}, \\ \frac{u_2-m_2}{n_1-r_1} &= \frac{v'_2}{v_1}, \\ \frac{n_2-r_2}{n_1-r_1} &= \frac{v_2}{v_1} \\ &\dots \dots \dots \end{aligned} \right\} \quad (\text{VIII.35})$$

или

$$\frac{u_1-m_1}{v_1} = \frac{u_2-m_2}{v_2} = \dots = \frac{n_2-r_2}{v_2} = \dots = \frac{\vec{E}-\overleftarrow{E}}{Q} = \dots = \frac{n_1-r_1}{v_1}. \quad (\text{VIII.36})$$

Обозначая

$$\frac{n_1-r_1}{v_1} = M, \quad (\text{VIII.37})$$

получаем из уравнения (VIII.34)

$$\frac{\vec{h}}{\vec{k}} = K^M. \quad (\text{VIII.38})$$

Из уравнений (I.29) и (VIII.38) вытекает:

$$\frac{\vec{i}}{\vec{f}} = K^M \quad (\text{VIII.39})$$

или

$$\vec{f} = K^M \vec{i}. \quad (\text{VIII.40})$$

Из уравнений (VIII.36) и (VIII.37) следует:

$$\vec{E} - \vec{E} = MQ. \quad (\text{VIII.41})$$

Величина M , как указывает Г. К. Боресков, является кажущейся молекулярностью реакции в отношении вещества A_1 . Она равна отнесенной к стехиометрическому коэффициенту ν_1 разности показателей степеней, в которых выражение концентрации этого вещества входит в кинетические уравнения прямой и обратной реакций. Если константу K и тепловой эффект реакции Q отнести к стехиометрическому коэффициенту вещества A_1 , равному единице, то вместо уравнения (VIII.36) будем иметь:

$$\frac{u_1 - m_1}{\nu_1/\nu_1} = \frac{u_2 - m_2}{\nu_2/\nu_1} = \dots = \frac{n_2 - r_2}{\nu_2/\nu_1} = \frac{\vec{E} - \vec{E}}{Q/\nu_1} = n_1 - r_1 = M. \quad (\text{VIII.42})$$

Таким образом, в общем случае кажущаяся молекулярность реакции может быть выражена по отношению к данному компоненту A_1 разностью показателей степеней, в которых концентрация его входит в уравнение прямой и обратной реакций, отнесенной к его стехиометрическому коэффициенту. Если стехиометрический коэффициент при A_1 выбран равным единице, то M равна разности показателей степеней, в которых концентрация (или парциальное давление) этого вещества входит в уравнения скорости прямой и обратной реакции.

В качестве A_1 можно выбрать любой компонент реакции и выразить ее уравнение, принимая стехиометрический коэффициент ν_1 равным единице; для этого целесообразно выбрать вещество, участвующее в образовании активированного комплекса. В уравнении (VIII.42) тепловой эффект Q относится к уравнению реакции, согласно которому подвергается превращению одна частица A_1 . Разность энергий активации обратной и прямой реакции составляет количество тепла, выделяющегося в элементарном акте реакции. Так как в элементарном акте реакции превращается один активированный комплекс лимитирующей стадии, то, как видно из уравнения (VIII.41), если Q относится к превращению одной частицы A_1 , то величина M по Г. К. Борескову показывает, сколько частиц A_1 участвует в превращении одного активированного комплекса лимитирующей стадии, т. е. из скольких частиц A_1 состоит этот активированный комплекс. В общем случае, если уравнение реакции, а следовательно, и тепловой эффект Q и константа равновесия K , отнесены к превращению ν_j частиц A_j , то величину M можно рассматривать как число, показывающее, во сколько раз число

частиц n_j^* вещества A_j , входящих в активированный комплекс, больше v_j :

$$M = \frac{n_j^*}{v_j}. \quad (\text{VIII.42a})$$

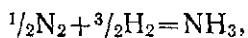
Рассмотрение скорости лимитирующей стадии, показывающее физический смысл величины M , дано в работе [727].

Отметим, что рассматриваемое здесь понятие кажущейся молекулярности не равнозначно обычно применяемому в кинетике термину, означающему стехиометрический порядок реакции (см. главу I). Последний термин применим к элементарным стадиям реакций (показывая сколько частиц данного вещества участвует в образовании активированного комплекса), тогда как кажущаяся молекулярность, по Г. К. Борескову, характеризует и многостадийные процессы. Для одностадийных реакций, очевидно, оба понятия эквивалентны.

Таким образом, по Г. К. Борескову, кажущаяся молекулярность процесса зависит от его механизма, поскольку им определяется состав активированного комплекса; с другой стороны, ее значение определяется выбранными стехиометрическими коэффициентами уравнения реакции. Так, например, если скорость процесса синтеза аммиака лимитируется скоростью адсорбции азота, т. е. стадией



то это означает, что в активированный комплекс лимитирующей стадии реакции входит одна частица N_2 . Следовательно, выражая реакцию уравнением (VIII.12), мы имеем $M=1$, а при выражении реакции уравнением (V.239)



имеем $M=2$ (поскольку в элементарном акте реакции не может превращаться половина молекулы N_2).

Аналогичным образом, если в превращении активированного комплекса лимитирующей стадии реакции окисления сернистого газа участвует одна частица O_2 , то уравнению (VIII.19) отвечает $M=1$, а уравнению (V.229) — величина $M=2$. Точно так же для реакции гидрирования бензола, если скорость процесса определяется скоростью адсорбции бензола, то при выражении его уравнением (VIII.18) $M=1$; уравнению (VIII.17) отвечает $M=3$. Если же скорость реакции лимитируется скоростью адсорбции водорода, то уравнению (VIII.17) отвечает $M=1$, а уравнению (VIII.18) $M=1/3$. Наконец, в случае, когда скорость процесса определяется скоростью поверхностного акта реакции, уравнения (VIII.17) и (VIII.18) отвечают соответственно $M=3$ и $M=1$.

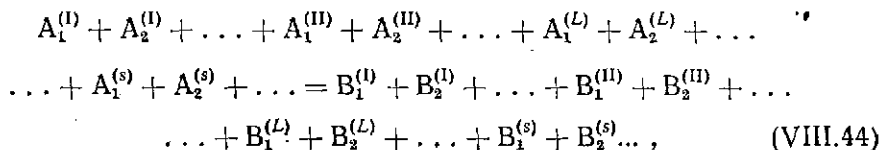
Следовательно, каждому написанию уравнения реакции, какие бы ни были выбраны стехиометрические коэффициенты, при данном механизме процесса отвечает соответствующая этому однозначная величина кажущейся молекулярности M .

Уравнения, аналогичные уравнениям (VIII.38) и (VIII.41), получены затем также в работах [35, 728—730], однако в них не рассматривается физический смысл величины M , а дается общая термодинамическая трактовка.

Прежде чем обсудить возможные следствия, вытекающие из понятия молекулярности реакции и приведенных уравнений, рассмотрим эквивалентную величину — стехиометрическое число лимитирующей стадии реакции.

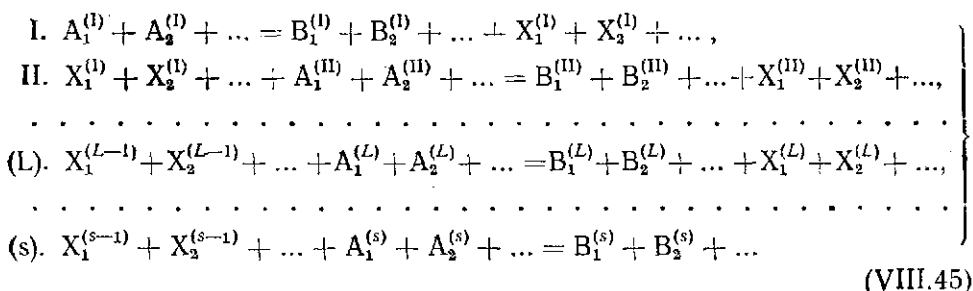
3. Стехиометрическое число лимитирующей стадии реакции

Понятие о стехиометрическом числе было введено Дз. Гориути в 1939 г. для электрохимического процесса разряда ионов водорода [731], а затем в общем виде [32, 732—739]. Оно развито им в ряде работ на примере реакции синтеза аммиака [548, 549]. Для обсуждения смысла этой величины рассмотрим в общем виде стадийную реакцию



где индексы (I), (II), (L), (s) показывают, что данные вещества вступают в реакцию или образуются в I, II, ..., (L), ..., (s) стадиях. В уравнении (VIII.44) опущены для простоты стехиометрические коэффициенты. В нем для учета стехиометрических соотношений принимается, что, например, если $v_1=2$, то $A_1^{(I)}=A_2^{(I)}$ и т. д. (подобно тому, как было сделано при рассмотрении общей двухстадийной схемы, см. главы IV и V).

Реакцию (VIII.44) представим протекающей через стадии по следующей схеме:



В схеме (VIII.45) промежуточные вещества, образующиеся в предыдущей стадии, вступают в реакцию в последующей стадии. Однако возможно, что в данной стадии реагируют вещества, образовавшиеся в более ранних стадиях. Это учитывается, например тем, что тогда $X_1^{(I)} = X_1^{(II)} = \dots$ и т. д.; сама последовательность стадий также может быть условной.

Примером такой схемы может служить схема (V.240), в которой $A_1^{(I)} = N_2$; $X_1^{(I)} = X_2^{(I)} = N_{(\text{адс})}$; $A_1^{(II)} = H_2$; $X_1^{(II)} = X_2^{(II)} = H_{(\text{адс})}$; $X_1^{(III)} = NH_{(\text{адс})}$; $X_1^{(IV)} = NH_{2(\text{адс})}$; $B_1^{(V)} = NH_3$. Для осуществления элементарного акта реакции таким путем необходимо, чтобы все промежуточные вещества, образовавшиеся в одних стадиях, расходовались в других стадиях, причем некоторые стадии схемы (VIII.45) должны повториться несколько раз. Например, для реакции (VIII.12) в схеме (V.240) I стадия должна повториться один раз, II стадия — три раза, остальные стадии — по два раза. Если число повторений каждой стадии будет $n_I, n_{II}, \dots, n_L, \dots, n_s$, то общее изменение свободной энергии реакции выразится уравнением (I.51), а при наличии лимитирующей стадии (L) — приближенным уравнением (I.52) [32]:

$$\Delta G = n_L \Delta G_B.$$

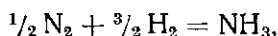
Величину n_L Дз. Гориути называет стехиометрическим числом лимитирующей стадии реакции, а числа n_I, n_{II}, \dots — стехиометрическими числами

соответствующих стадий. Величина n_L показывает число повторений лимитирующей стадии процесса, необходимое для осуществления реакции при данном написании уравнения реакции (в дальнейшем мы будем n_L называть стехиометрическим числом реакции).

В самом деле, если реакция синтеза аммиака идет по схеме (V.240), то уравнению (VIII.12) отвечают стехиометрические числа стадий:

$$n_I = 1, \quad n_{II} = 3, \quad n_{III} = n_{IV} = n_V = 2. \quad (\text{VIII.46})$$

Если для той же реакции написать уравнение (V.239):



то

$$n_I = \frac{1}{2}; \quad n_{II} = \frac{3}{2}; \quad n_{III} = n_{IV} = n_V = 1. \quad (\text{VIII.47})$$

Следовательно, лимитирующей стадии адсорбции азота отвечает стехиометрическое число $n_L = 1$ для уравнения реакции (VIII.12) и $n_L = \frac{1}{2}$ для уравнения реакции (V.239).

Если лимитирующей стадией является III стадия схемы (V.240), то уравнению (VIII.12) отвечает $n_L = 2$, а уравнению (V.239) $n_L = 1$.

Таким образом, стехиометрическое число лимитирующей стадии можно рассматривать как отношение стехиометрического коэффициента v_j , с которым вещество A_j , однократно превращающееся в лимитирующей стадии, входит в уравнение реакции к числу n_j^* , показывающему, сколько частиц данного вещества участвует в образовании одного активированного комплекса лимитирующей стадии, т. е.

$$n_L = \frac{v_j}{n_j^*}. \quad (\text{VIII.47a})$$

Стехиометрическое число реакции — строго определенная величина, зависящая от механизма процесса и формы написания уравнения реакции, т. е. от выбора стехиометрических коэффициентов.

Рассмотрим теперь с точки зрения стехиометрического числа реакции связь между кинетическими и термодинамическими величинами.

Как известно, полное изменение свободной энергии ΔG выражается через стандартное изменение свободной энергии ΔG^0 и отношение концентраций исходных веществ и продуктов реакции следующим образом:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{\prod_j (c_j)^{v_j}}{\prod_j (c_j)^{v_j}}. \quad (\text{VIII.48})$$

Символ \prod_j означает произведение концентраций продуктов реакции и соответственно исходных веществ в степенях, равных соответствующим стехиометрическим коэффициентам. В общем случае вместо концентраций c_j и c_j в уравнение (VIII.48) входят активности компонентов реакции, но для наших выводов это несущественно.

Учитывая соотношение (I.24), мы имеем для лимитирующей стадии процесса, описываемого схемой (VIII.45):

$$\Delta G_L = - RT \ln K_L + RT \ln \frac{[B_1^{(L)}][B_2^{(L)}] \dots [X_1^{(L)}][X_2^{(L)}] \dots}{[A_1^{(L)}][A_2^{(L)}] \dots [X_1^{(L-1)}][X_2^{(L-1)}] \dots}. \quad (\text{VIII.49})$$

Поскольку рассматривается элементарная стадия процесса, для нее должно быть справедливо выражение закона действующих масс и соотношение (I.30). Поэтому из уравнения (VIII.49) получаем:

$$\Delta G_L = RT \ln \frac{\bar{k}_L}{\bar{k}_L} + RT \ln \frac{[B_1^{(L)}][B_2^{(L)}] \dots [X_1^{(L)}][X_2^{(L)}] \dots}{[A_1^{(L)}][A_2^{(L)}] \dots [X_1^{(L-1)}][X_2^{(L-1)}] \dots} \quad (\text{VIII.50})$$

или

$$\Delta G_L = RT \ln \frac{\bar{k}_L}{\bar{k}_L} \frac{[B_1^{(L)}][B_2^{(L)}] \dots [X_1^{(L)}][X_2^{(L)}] \dots}{[A_1^{(L)}][A_2^{(L)}] \dots [X_1^{(L-1)}][X_2^{(L-1)}] \dots} \quad (\text{VIII.51})$$

Выражения, стоящие под знаком логарифма в числителе и знаменателе, очевидно, представляют собой соответственно скорости лимитирующей стадии \bar{v}_L и \vec{v}_L в обратном и прямом направлениях. Поэтому уравнение (VIII.51) можно переписать следующим образом:

$$\Delta G_L = RT \ln \frac{\bar{v}_L}{\vec{v}_L} \quad (\text{VIII.52})$$

Если скорость процесса v определяется скоростью лимитирующей стадии, то

$$\frac{\bar{v}_L}{\vec{v}_L} = \frac{\bar{v}}{\vec{v}}, \quad (\text{VIII.53})$$

откуда

$$\Delta G_L = -RT \ln \frac{\vec{v}}{\bar{v}} \quad (\text{VIII.54})$$

Для изменения свободной энергии всего процесса, протекающего по схеме (VIII.44), из уравнений (VIII.48) и (1.24) имеем:

$$\Delta G = -RT \ln K + RT \ln \frac{[B_1^{(I)}][B_2^{(I)}] \dots [B_1^{(II)}][B_2^{(II)}] \dots [B_1^{(L)}][B_2^{(L)}] \dots [B_1^{(s)}][B_2^{(s)}] \dots}{[A_1^{(I)}][A_2^{(I)}] \dots [A_1^{(II)}][A_2^{(II)}] \dots [A_1^{(L)}][A_2^{(L)}] \dots [A_1^{(s)}][A_2^{(s)}] \dots} \quad (\text{VIII.55})$$

или

$$\Delta G = -RT \ln K \frac{\prod_{j,s} [A_j^{(s)}]}{\prod_{j,s} [B_j^{(s)}]} \quad (\text{VIII.56})$$

В уравнении (VIII.56) величина K — константа равновесия реакции (VIII.44), символы $\prod_{j,s} [B_j^{(s)}]$ и $\prod_{j,s} [A_j^{(s)}]$ — соответствующие произведения, стоящие в уравнении (VIII.55) под знаком логарифма в числителе и знаменателе. Из уравнений (I.52), (VIII.54) и (VIII.56) имеем:

$$\frac{\vec{v}}{\bar{v}} = K^{1/n_L} \left(\frac{\prod_{j,s} [A_j^{(s)}]}{\prod_{j,s} [B_j^{(s)}]} \right)^{1/n_L} \quad (\text{VIII.57})$$

Учитывая уравнения (I.27) и (I.28), так как

$$\frac{\vec{v}}{\overleftarrow{v}} = \frac{\vec{k} \overleftarrow{f}}{\overleftarrow{k} \vec{f}}, \quad (\text{VIII.58})$$

получаем:

$$\frac{\vec{k}}{\overleftarrow{k}} \frac{\overleftarrow{f}}{\vec{f}} = K^{1/n_L} \left(\frac{\prod_{j,s} [A_j^{(s)}]}{\prod_{j,s} [B_j^{(s)}]} \right)^{1/n_L} \quad (\text{VIII.59})$$

В левой части уравнения (VIII.59) имеются постоянный множитель (при данной температуре) $\vec{k}/\overleftarrow{k}$ и переменная величина $\overleftarrow{f}/\vec{f}$, зависящая от концентраций исходных веществ и продуктов реакции. В правой части уравнения также имеется постоянный при данной температуре множи-

тель K^{1/n_L} и переменная часть $\left(\frac{\prod_{j,s} [A_j^{(s)}]}{\prod_{j,s} [B_j^{(s)}]} \right)^{1/n_L}$, зависящая от концентраций

компонентов реакции. Поэтому равенство (VIII.59) может выполняться, если постоянные множители в обеих частях уравнения равны друг другу, и выражения, содержащие переменные величины в обеих частях уравнения, также равны друг другу. Отсюда

$$\frac{\vec{k}}{\overleftarrow{k}} = K^{1/n_L} \quad (\text{VIII.60})$$

и

$$\frac{\overleftarrow{f}}{\vec{f}} = \left(\frac{\prod_{j,s} [B_j^{(s)}]}{\prod_{j,s} [A_j^{(s)}]} \right)^{1/n_L} \quad (\text{VIII.61})$$

Равенство (VIII.61) должно выполняться при любых концентрациях компонентов реакции; следовательно, оно должно быть справедливо и для равновесных концентраций (принимается, что характер кинетических зависимостей \vec{f} и \overleftarrow{f} , а также механизм процесса не изменяются с приближением к равновесию). Поэтому, так как

$$\frac{\prod_{j,s} [B_j^{(s)}]_{eq}}{\prod_{j,s} [A_j^{(s)}]_{eq}} = K, \quad (\text{VIII.62})$$

отсюда следует:

$$\frac{\overleftarrow{f}}{\vec{f}} = K^{1/n_L}, \quad (\text{VIII.63})$$

т. е.

$$\overleftarrow{f} = K^{1/n_L} \vec{f}. \quad (\text{VIII.64})$$

Из соотношения (VIII.60) вытекает:

$$\frac{\vec{k}_0}{\overleftarrow{k}_0} e^{\frac{\overleftarrow{E} - \vec{E}}{RT}} = K_0^{1/n_L} e^{\frac{Q}{n_L RT}} \quad (\text{VIII.65})$$

или

$$\bar{E} - \vec{E} = \frac{Q}{n_L}. \quad (\text{VIII.66})$$

Для одностадийного процесса всегда $n_L = 1$, тогда остаются справедливыми соотношения (I.30), (I.31), (I.33) и (I.35).

Таким образом, мы имеем соотношения (VIII.38)—(VIII.41), (VIII.60), (VIII.63), (VIII.64) и (VIII.66), связывающие кинетические и термодинамические величины. Как видно из этих соотношений, понятия кажущаяся молекулярность M и стехиометрическое число реакции n_L обратны друг другу [если определять величину M соотношением (VIII.42a), а величину n_L — соотношением (VIII.47a)], т. е.

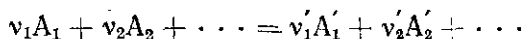
$$n_L = \frac{1}{M} \quad (\text{VIII.67})$$

и

$$M = \frac{1}{n_L}. \quad (\text{VIII.68})$$

Следовательно, достаточно знать стехиометрическое число реакции, чтобы знать ее кажущуюся молекулярность (и наоборот).

В самом деле, если мы имеем реакцию (IV.1)



и в активированный комплекс входит n_1^* частиц A_1 , то кажущаяся молекулярность реакции (IV.1) будет равна n_1^*/v_1 . В то же время, если в одном акте превращения активированного комплекса участвует n_1^* частиц A_1 , то это значит, что в лимитирующей стадии процесса также превращается n_1^* частиц A_1 . Поэтому уравнению реакции (IV.1) отвечает повторение лимитирующей стадии v_1/n_1^* раз. Другими словами, стехиометрический коэффициент, с которым вещество, участвующее в активированном комплексе, входит в уравнение реакции, деленный на число повторений лимитирующей стадии, отвечающих данному написанию реакции, показывает число частиц этого вещества, входящих в активированный комплекс при его однократном превращении; это и выражают соотношения (VIII.42a) и (VIII.47a).

Рассмотрим, не вытекает ли из соотношения (I.52) аналогичное соотношение для теплового эффекта реакции. Очевидно, что тепловой эффект реакции Q не может быть связан аналогичным соотношением с тепловым эффектом лимитирующей стадии, иначе бы Q зависел от механизма процесса и мог бы изменяться при переходе от одного катализатора к другому, в противоречии с требованиями термодинамики.

Нетрудно показать с помощью уравнений (VIII.48), (I.24) и (VIII.27), что уравнению (I.52), в соответствии с требованиями термодинамики, отвечает соотношение:

$$n_L Q_L + \sum n_s Q_s = \text{const} = Q, \quad (\text{VIII.69})$$

где Q_L — тепловой эффект лимитирующей стадии, Q_s — тепловые эффекты каждой из s стадий (кроме лимитирующей), т. е. величина s' указывает на все стадии, кроме лимитирующей.

Понятие стехиометрического числа лимитирующей стадии реакции, как уже видно из самого термина, очевидно, применимо, если в реакции может быть выделена лимитирующая стадия. В случае, когда реакция протекает сложно, без выделения одной лимитирующей стадии,

например, через две или более медленных стадий, изложенная концепция Дз. Гориути уже неприменима. Вопрос о характеристике таких сложных реакций с помощью стехиометрического числа рассмотрен М. И. Темкиным [1145] в его теории стационарных реакций.

Если процесс протекает через s последовательных стадий, ни одну из которых нельзя считать лимитирующей, то он может характеризоваться, согласно Темкину, средним стехиометрическим числом \bar{n} , выражаемым следующим образом

$$\bar{n} = \frac{n_I \Delta G_I + n_{II} \Delta G_{II} + \dots + n_s \Delta G_s}{\Delta G_I + \Delta G_{II} + \dots + \Delta G_s}, \quad (\text{VIII.70})$$

где n_I, n_{II}, \dots, n_s — стехиометрические числа стадий, $\Delta G_I, \Delta G_{II}, \dots, \Delta G_s$ — величины изменений свободной энергии Гиббса в каждой из этих стадий. В общем случае величина \bar{n} не постоянна, а зависит от условий протекания реакции (поскольку от них зависят величины $\Delta G_I, \Delta G_{II}, \dots, \Delta G_{III}$).

Как видно, если все стадии характеризуются одним и тем же стехиометрическим числом, т. е.

$$n_I = n_{II} = \dots = n_s, \quad (\text{VIII.71})$$

то

$$\bar{n} = n_I = n_{II} = \dots = n_s. \quad (\text{VIII.72})$$

Поэтому даже сложная реакция с несколькими медленными стадиями может характеризоваться постоянным средним стехиометрическим числом, подобно реакции, которая протекает через одну медленную стадию. При этом величина \bar{n} в частном случае может быть равна n_L — для реакции, идущей через лимитирующую стадию.

Так, для реакции синтеза аммиака, в соответствии со схемами (V.240) и (V.241), стехиометрическое число первой стадии равно единице [по отношению к уравнению реакции (VIII.12)]. Если при небольшом удалении от равновесия эта стадия определяет скорость реакции, то стехиометрическое число реакции $n_L = 1$. При достаточно большом удалении от равновесия предполагается, что медленными стадиями станут стадия I схемы (V.241) и стадия IIa схемы (V.254) [1152] (см. главу V). Обе эти стадии характеризуются величинами стехиометрических чисел, равными единице, поэтому при удалении от равновесия $\bar{n} = n_L = 1$ (остальные стадии предполагаются быстрыми, для них $\Delta G_s \approx 0$), т. е., стехиометрическое число реакции при этом не изменяется.

Величина среднего стехиометрического числа связана со скоростью реакции (VIII.44) соотношением [1145]:

$$\frac{\vec{v}}{\vec{v}} = \frac{\vec{k} \vec{f}}{\vec{k} \vec{f}} = K^{1/\bar{n}} \left(\frac{\prod [A_i^{(s)}]_{j,s}}{\prod [B_i^{(s)}]_{j,s}} \right)^{1/\bar{n}}. \quad (\text{VIII.73})$$

Соотношение (VIII.73) является обобщением соотношения (VIII.59), которое вытекает из него как частный случай, для процесса с одной лимитирующей стадией, т. е. когда $\bar{n} = n_L$, или при выполнении условия (VIII.72).

Как указывалось, выше условием выбора стехиометрических чисел стадий (n_s) является требование, чтобы концентрации промежуточных продуктов не входили в суммарное уравнение реакции. Однако выполнение такого условия возможно при выборе различных комбинаций чисел n_s , как и при выборе разных промежуточных стадий.

Так, например, реакцию гидрирования бензола (VIII.18) можно представить идущей через стадии:

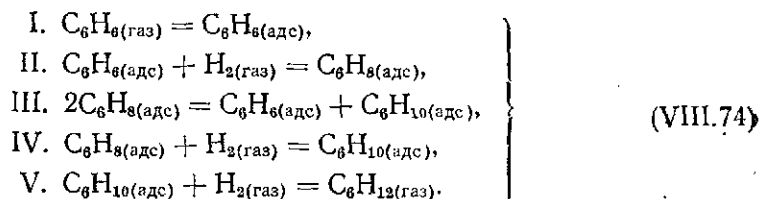


Схема (VIII.74) отвечает суммарному уравнению (VIII.18) при значениях стехиометрических чисел стадий $n_I = n_{II} = n_{IV} = n_V = 1$, $n_{III} = 0$, или $n_{II} = 2$, $n_I = n_{III} = n_V = 1$, $n_{IV} = 0$, или $n_I = n_V = 1$, $n_{IV} = 2$, $n_{II} = 0$, $n_{III} = -1$ и т. д. Следовательно, реакция (VIII.18) может быть равным образом выражена схемой (VIII.74) при указанных наборах стехиометрических чисел: а) 1, 1, 0, 1, 1 или б) 1, 2, 1, 0, 1, или в) 1, 0, -1, 2, 1 и т. д.

Приведенные здесь наборы чисел n_s не являются независимыми, так как, например, набор «в» может быть получен линейной комбинацией наборов «а» и «б», а именно: $n_s^{(в)} = 2n_s^{(а)} - n_s^{(б)}$.

Каждый из таких наборов стехиометрических чисел, согласно Дз. Гориути [32], характеризует «маршрут» реакции. Таким образом, каждый маршрут реакции может характеризовать определенный механизм процесса (в приведенном примере — через гидрирование всех промежуточных продуктов или частичное диспропорционирование их). Умозрительно можно представить сколько угодно механизмов процесса, соответствующих разным маршрутам многостадийной реакции, при которых удовлетворяется условие отсутствия концентраций промежуточных продуктов в суммарном уравнении реакции. Однако нас должны интересовать независимые маршруты, т. е. соответствующие таким наборам стехиометрических чисел, которые не вытекают один из другого. Такие независимые маршруты (число которых обозначим N) указывают число разных независимых вариантов, при которых реакция, описываемая данной схемой, может протекать стационарно.

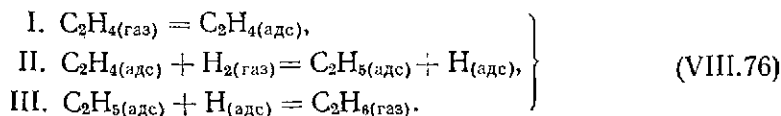
Дз. Гориути [32] дает следующее соотношение:

$$N = N_s - N_J, \quad (\text{VIII.75})$$

где N_s — число предполагаемых стадий процесса и N_J — число образующихся в них независимых промежуточных соединений. Анализируя схему (VIII.74) с помощью условия (VIII.75), мы видим, что в ней $N_s = 5$, $N_J = 3$, т. е. $N = 2$. Действительно, из приведенного примера следовало, что для этой схемы маршрут «в» может быть получен из линейной комбинации маршрутов «а» и «б», т. е. схеме (VIII.74) соответствуют два независимых маршрута.

Для реакции синтеза аммиака, идущей по схеме (V.240), $N_s = 5$, $N_J = 4$, т. е. $N = 1$; следовательно, возможен лишь один независимый маршрут реакции.

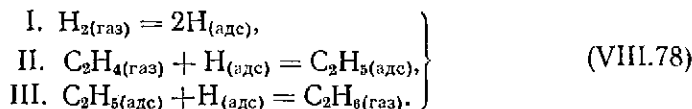
Как отмечает Дз. Гориути, возможен и случай, когда оказывается, что $N = 0$. Так, например, реакция гидрирования этилена могла бы быть представлена следующей схемой:



В этой схеме, близкой к схеме Дж. Твигга [941], $N_s = 3$, и если считать все адсорбированные вещества независимыми, то и $n_L = 3$, т. е. $N = 0$, и процесс не будет идти стационарно по такой схеме. Однако при наличии еще одной стадии



или при замене схемы (VIII.76) схемой



получается $N = 1$, т. е. реакция может протекать стационарно при такой схеме, по одному независимому маршруту.

Поскольку каждому маршруту могут отвечать разные стехиометрические числа стадий, каждая величина стехиометрического числа должна быть, вообще говоря, отнесена к определенному маршруту реакции [32].

В дальнейшем рассмотрении здесь нам достаточно будет исходить из $N = 1$, т. е. рассматривать один конкретный маршрут реакции.

4. Нахождение кинетического уравнения обратной реакции

Как изложено выше, величины n_L или M однозначны и, при любом написании стехиометрических коэффициентов, соответствуют определенному механизму процесса. Зная эти величины, можно с помощью соотношений (VIII.64) и (VIII.68) найти кинетическое уравнение обратной реакции из уравнения кинетики прямой реакции при протекании их через лимитирующую стадию.

Рассмотрим это на примерах.

1. Синтез аммиака.

Лимитирующей стадией при небольшом удалении от равновесия является I стадия схемы (V.240), выраженная уравнением (VIII.43); уравнению реакции (VIII.12) отвечает $n_L = 1$ и $M = 1$, а уравнению (V.239) $n_L = 1/2$ и $M = 2$.

Найдем кинетическое уравнение обратной реакции, исходя из кинетического уравнения (V.7) для прямой реакции. Уравнению (V.7) отвечает выражение (VIII.16):

$$\vec{f} = \frac{P_{\text{N}_2} P_{\text{H}_2}^{1.5}}{P_{\text{NH}_3}}.$$

Подставляя в уравнение (VIII.63) выражения \vec{f} из уравнения (VIII.16), K из уравнения (VIII.14) и $n_L = 1$, получаем

$$\vec{f} = \frac{P_{\text{NH}_3}}{P_{\text{H}_2}^{1.5}}, \quad (\text{VIII.79})$$

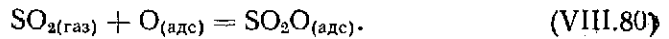
в согласии с уравнением (V.8).

Из уравнений (VIII.63), (VIII.16), (VIII.13) и $n_L = 2$ снова получаем уравнение (VIII.79).

2. Окисление сернистого газа.

Лимитирующей стадией реакции на платиновом катализаторе, идущей по схеме (V.230), принимается взаимодействие сернистого газа с

адсорбированным кислородом [475]:



Уравнению реакции (V.229) отвечает выражение константы равновесия

$$K = \frac{P_{\text{SO}_2}}{P_{\text{SO}_2} P_{\text{O}_2}^{0.5}} \quad (\text{VIII.81})$$

и величины $n_L = 1$ и $M = 1$, а уравнению (VIII.18)

$$K = \frac{P_{\text{SO}_2}^2}{P_{\text{SO}_2}^2 P_{\text{O}_2}} \quad (\text{VIII.82})$$

$n_L = 2$ и $M = 1/2$.

Для кинетики прямой реакции из уравнения (V.10) следует:

$$\vec{j} = \frac{P_{\text{O}_2}^{0.25} P_{\text{SO}_2}}{P_{\text{SO}_2}^{0.5}} \quad (\text{VIII.83})$$

Из уравнений (VIII.40), (VIII.83), (VIII.81) и $M = 1$ получаем выражение:

$$\overleftarrow{j} = \frac{P_{\text{SO}_2}^{0.5}}{P_{\text{O}_2}^{0.25}} \quad (\text{VIII.84})$$

согласующееся с опытным уравнением (V.234).

Аналогичным образом, из уравнений (VIII.40), (VIII.83), (VIII.82) и $M = 1/2$ получается то же уравнение (VIII.84).

Как видно, несмотря на произвольный выбор стехиометрических коэффициентов, при правильном выборе соответствующих величин молекулярности или стехиометрического числа все равно мы находим одно и то же кинетическое уравнение обратной реакции.

3. Гидрирование бутилена



Если процесс на алюмохромовом катализаторе идет по схеме (V.202a), то в уравнении реакции каждая стадия повторяется по одному разу, и $n_L = 1$. Константа равновесия (VIII.85) выразится следующим образом:

$$K = \frac{P_{\text{C}_4\text{H}_{10}}}{P_{\text{C}_4\text{H}_8} P_{\text{H}_2}} \quad (\text{VIII.86})$$

Из опытного уравнения кинетики (V.16) следует, что

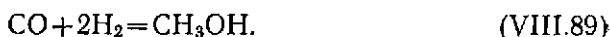
$$\vec{j} = P_{\text{H}_2} P_{\text{C}_4\text{H}_8}^{0.5} \quad (\text{VIII.87})$$

Подставляя в уравнение (VIII.63) величины \vec{j} из уравнения (VIII.87), выражение K из уравнения (VIII.86) и $n_L = 1$, получаем:

$$\overleftarrow{j} = \frac{P_{\text{C}_4\text{H}_{10}}}{P_{\text{C}_4\text{H}_8}^{0.5}} \quad (\text{VIII.88})$$

в согласии с опытным уравнением (V.15).

4. Синтез метанола



Эта реакция на окисном цинк-хромовом катализаторе характеризуется, согласно В. М. Померанцеву [1178], кинетическим уравнением:

$$\vec{v} = \vec{k} \frac{P_{\text{H}_2} P_{\text{CO}}^{0,25}}{P_{\text{CH}_3\text{OH}}^{0,25}}, \quad (\text{VIII.90})$$

т. е.

$$\vec{f} = \frac{P_{\text{H}_2} P_{\text{CO}}^{0,25}}{P_{\text{CH}_3\text{OH}}^{0,25}}. \quad (\text{VIII.91})$$

Уравнению (VIII.89) отвечает выражение константы равновесия

$$K = \frac{P_{\text{CH}_3\text{OH}}}{P_{\text{H}_2}^2 P_{\text{CO}}}. \quad (\text{VIII.92})$$

Если принять $n_L = 2$, что отвечает случаю, когда лимитирующей стадией является адсорбция водорода, то из уравнений (VIII.63), (VIII.91), (VIII.92) следует:

$$\vec{f} = \frac{P_{\text{CH}_3\text{OH}}^{0,25}}{P_{\text{CO}}^{0,25}}. \quad (\text{VIII.93})$$

Предположение, что $n_L = 2$ было сделано в работе [1178], где показано, что вытекающее из него уравнение (VIII.93) согласуется с опытными данными.

Принятию в качестве лимитирующей любой другой стадии отвечает значение $n_L = 1$, которому соответствует другое уравнение:

$$\vec{f} = \frac{P_{\text{CH}_3\text{OH}}^{0,75}}{P_{\text{H}_2} P_{\text{CO}}^{0,75}}. \quad (\text{VIII.94})$$

5. Дегидрирование циклогексана



По данным М. Я. Кагана и Н. А. Щегловой [580], этой реакции на платине отвечает кинетическое уравнение первого порядка, т. е.

$$\vec{f} = P_{\text{C}_6\text{H}_{12}} \quad (\text{VIII.96})$$

[реакцию (VIII.95) считаем обратной, а реакцию гидрирования бензола (VIII.18) — прямой]. Механизм процесса мы рассмотрим дальше, а здесь обсудим, какие кинетические зависимости реакции (VIII.18) отвечают уравнению (VIII.96) при разных значениях n_L .

Уравнению (VIII.18) соответствует выражение константы равновесия

$$K = \frac{P_{\text{C}_6\text{H}_{12}}}{P_{\text{H}_2}^3 P_{\text{C}_6\text{H}_6}}. \quad (\text{VIII.97})$$

При $n_L = 1$ из уравнений (VIII.63), (VIII.96) и (VIII.97) получаем:

$$\vec{f} = P_{\text{C}_6\text{H}_6} P_{\text{H}_2}^3. \quad (\text{VIII.98})$$

При $n_L = 2$ из тех же уравнений следует:

$$\vec{f} = P_{C_2H_4}^{0.5} P_{H_2}^{1.5} P_{C_2H_6}^{0.5}, \quad (\text{VIII.99})$$

которое мало вероятно, поскольку из него вытекает, что продукт реакции (циклогексан) должен ускорить ее. При $n_L = 3$ аналогичным путем получаем выражение

$$\vec{f} = P_{C_2H_4}^{1/3} P_{H_2} P_{C_2H_6}^{2/3}, \quad (\text{VIII.99a})$$

мало вероятное по тем же соображениям, что и предыдущее.

Для реакции (VIII.95) на окисно-хромовом катализаторе, нанесенном на окись алюминия, по данным Р. М. Флида и М. Я. Кагана [736], а также Г. М. Маслянского и Н. Р. Бурсиана [737], справедливо кинетическое уравнение

$$\bar{v} = \bar{k} \frac{P_{C_2H_4}}{P_{H_2}}, \quad (\text{VIII.100})$$

т. е.

$$\vec{f} = \frac{P_{C_2H_4}}{P_{H_2}}. \quad (\text{VIII.101})$$

Отсюда получаем при $n_L = 1$, $n_L = 2$ и $n_L = 3$ соответственно:

$$\vec{f} = P_{C_2H_4} P_{H_2}^2 \quad (\text{VIII.102})$$

$$\vec{f} = P_{C_2H_4}^{0.5} P_{H_2}^{0.5} P_{C_2H_6}^{0.5} \quad (\text{VIII.103})$$

$$\vec{f} = P_{C_2H_4}^{1/3} P_{C_2H_6}^{2/3}. \quad (\text{VIII.104})$$

Уравнения (VIII.103) и (VIII.104) представляются маловероятными, так как при их справедливости реакция должна была бы ускоряться образующимся продуктом.

Наконец, для реакции (VIII.95) на палладиевом катализаторе, согласно М. Я. Кагану и Р. М. Флиду [578],

$$\bar{v} = \bar{k} \frac{P_{C_2H_4}}{P_{C_2H_6}}, \quad (\text{VIII.105})$$

т. е.

$$\vec{f} = \frac{P_{C_2H_4}}{P_{C_2H_6}}. \quad (\text{VIII.106})$$

Уравнению (VIII.106) при $n_L = 1$, $n_L = 2$ и $n_L = 3$ отвечают, соответственно, уравнения:

$$\vec{f} = P_{H_2}^3, \quad (\text{VIII.107})$$

$$\vec{f} = \frac{P_{C_2H_4}^{0.5} P_{H_2}^{1.5}}{P_{C_2H_6}^{0.5}} \quad (\text{VIII.107a})$$

и

$$\vec{f} = \frac{P_{C_2H_4}^{2/3} P_{H_2}}{P_{C_2H_6}^{1/3}}. \quad (\text{VIII.107b})$$

Очевидно, уравнения (VIII.107a) и (VIII.107б) мало вероятны, так как в них исходное вещество тормозит реакцию, а продукт ускоряет ее.

Согласно данным А. А. Андреева и автора [1215], скорости реакции (VIII.95) на никелевом катализаторе при низких давлениях C_6H_{12} вдали от равновесия отвечает уравнение (V.361), т. е.:

$$\bar{f} = P_{C_6H_{12}}^{0.5} \quad (\text{VIII.108})$$

Отсюда, для $n_L=1$ и $n_L=2$, получаем соответственно:

$$\bar{f} = \frac{P_{C_6H_4} P_{H_2}^3}{P_{C_6H_{12}}^{0.5}} \quad (\text{VIII.108a})$$

и

$$\bar{f} = P_{C_6H_4}^{0.5} P_{H_2}^{1.5} \quad (\text{VIII.108б})$$

При более высоких давлениях C_6H_{12} справедливо уравнение нулевого порядка [1215], т. е.:

$$\bar{f} = 1, \quad (\text{VIII.109})$$

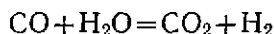
откуда для $n_L=1$ и $n_L=2$, соответственно:

$$\bar{f} = \frac{P_{C_6H_4} P_{H_2}^3}{P_{C_6H_{12}}} \quad (\text{VIII.109a})$$

и

$$\bar{f} = \frac{P_{C_6H_4}^{0.5} P_{H_2}^{1.5}}{P_{C_6H_{12}}} \quad (\text{VIII.109б})$$

6. Реакция окиси углерода с водяным паром (V.220)



(на окисно-железном катализаторе).

Из уравнения (V.13) для этой реакции следует:

$$\bar{f} = P_{CO} \frac{P_{H_2O}^{0.5}}{P_{H_2}^{0.5}} \quad (\text{VIII.110})$$

Константа равновесия (V.220) выражается следующим образом:

$$K = \frac{P_{CO_2} P_{H_2}}{P_{CO} P_{H_2O}} \quad (\text{VIII.111})$$

В работе [32] указывается, что опытная величина для этой реакции $n_L = 1$ [последнее очевидно, так как трудно представить стадию процесса, которая должна повторяться при написании реакции по уравнению (V.220)]. Подставляя в уравнение (VIII.63) выражения (VIII.110) и (VIII.111) и $n_L = 1$, получаем:

$$\bar{f} = P_{CO_2} \frac{P_{H_2}^{0.5}}{P_{H_2O}^{0.5}}, \quad (\text{VIII.112})$$

в соответствии с уравнением (V.226).

Таким образом, располагая значением n_L (или M) и кинетическим уравнением прямой реакции, мы легко находим кинетические уравне-

ния обратной реакции, согласующиеся с опытом. Мы видим также, что стехиометрическое число или молекулярность реакции могут служить критерием правильности кинетического уравнения прямой реакции, т. е. могут указывать на неверный его выбор, если ему должно отвечать маловероятное уравнение для обратной реакции.

Отметим также, что если известны значения n_L , \vec{k} и K , то из уравнения (VIII.60) может быть найдено значение \vec{k} .

5. Вычисление энергии активации обратной реакции

Уравнения (VIII.41) или (VIII.66) позволяют предсказать значение энергии активации обратной реакции, если определено значение энергии активации прямой реакции и известны величины n_L или M . Рассмотрим это на нескольких примерах реакций, кинетика которых уже обсуждалась выше.

1. Реакция синтеза аммиака.

Для этой реакции, идущей по уравнению (V.239), величина $Q = 12\,500 - 13\,000$ кал/моль. Этому уравнению отвечает величина $n_L = 1/2$ (или $M = 2$). Опытное значение энергии активации обратной реакции $\vec{E} = 42\,000$ кал/моль. Подставляя эти величины в уравнение (VIII.41), получаем $\vec{E} = 16\,000 - 17\,000$ кал/моль, в согласии с опытом. Та же величина получается, если исходить из уравнения (VIII.12), которому соответствуют $Q = 25\,000 - 26\,000$ кал/моль и $n_L = M = 1$.

2. Окисление сернистого газа.

Уравнению этой реакции (VIII.19) отвечает значение $Q = 45\,600$ кал/моль [475]. В присутствии платинового катализатора $n_L = 2$ и $M = 1/2$, энергия активации прямой реакции по данным Х. С. Тейлора и Р. Ленера [738], приводимым в монографии Г. К. Борескова [475], составляет в среднем $16\,000$ кал/моль. Отсюда, подставляя значение \vec{E} и M в уравнение (VIII.41), получаем $\vec{E} = 38\,800$ кал/моль, близкое к опытной величине, полученной в работе [738].

3. Дегидрирование бутана в бутилен.

По данным Г. Д. Любарского [508], для этой реакции (считаем ее обратной), $\vec{E} = 40\,000$ кал/моль. Уравнению реакции (VIII.85) отвечает значение $Q \approx 30\,000$ кал/моль [508] и $n_L = 1$. Подставляя эти величины в уравнение (VIII.66), получаем $\vec{E} = 10\,000$ кал/моль, в согласии с опытом [508].

Как видно, уравнения (VIII.41) или (VIII.66) позволяют предсказать значения энергии активации обратной реакции, в согласии с опытом. Из этих уравнений вытекает, что если $\vec{E} < Q$, то должно быть $n_L > 1$ (или $\vec{E} < 0$).

6. Стехиометрическое число и механизм реакции

Как видно из изложенного выше, с помощью стехиометрического числа реакции можно найти точное выражение кинетики обратной реакции, если известно кинетическое уравнение прямой реакции.

Каждому возможному выражению \bar{f} соответствует бесконечное множество выражений \bar{f} , удовлетворяющих требованиям термодинамики, т. е. дающих выражение для константы равновесия. При заданной величине n_L (или M) каждому \bar{f} отвечает одно определенное выражение \bar{f} . Такое однозначное соответствие \bar{f} и \bar{f} при данной величине стехиометрического числа n_L позволяет использовать ее, если она известна, и как критерий правильности полученного кинетического уравнения.

В самом деле, если полученному уравнению прямой реакции при данном, известном n_L , соответствующем определенному механизму процесса, отвечает маловероятное уравнение обратной реакции, то, по-видимому, следует считать неверным или исходное уравнение или величину n_L .

Таким образом, известная величина n_L , если она достоверна, сама может указать также на правильность исходного уравнения, и напротив, опытные данные о кинетике реакции дают основания для суждения о той или иной величине n_L . Примером этого может служить рассмотренная выше кинетика дегидрирования циклогексана. Выражения кинетики прямой реакции, полученные на опыте, лишь при некоторых значениях n_L приводят к приемлемым выражениям кинетики обратной реакции, что позволяет, например, или исключить значение $n_L = 3$, или усомниться в правильности исходного уравнения. Аналогичным образом, получение на опыте значения энергии активации обратной реакции меньшей, чем тепловой эффект реакции, указывает или на значение $n_L > 1$, или на неточность определения E (или же, что в этом интервале $E < 0$).

Если значение n_L отвечает строго определенному механизму процесса, то возникает вопрос: является ли его величина однозначным указанием на тот или иной механизм, или же нет? Это зависит от характера самого процесса. Рассмотрим механизм некоторых реакций с точки зрения соответствия его тем или другим значениям n_L или M .

1. Синтез аммиака.

Если эта реакция протекает по схеме (V.240) и скорость ее определяется скоростью I стадии [см. также уравнение (VIII.43)], то такому механизму отвечает $n_L = 1$ и $M = 1$, для уравнения реакции (VIII.12). В случае, если лимитирующей стадией является адсорбция водорода (II стадия той же схемы), то этому отвечает $n_L = 3$ и $M = 1/3$. Если лимитирующей стадией является гидрирование адсорбированных азота, amino- или имино-радикалов [стадии III—V, схемы (V.240)], то тогда $n_L = 2$ и $M = 1/2$.

Следовательно, в данном случае значения n_L или M позволяют сделать выбор между стадиями процесса, которые могут быть лимитирующими, т. е. на основании значений n_L или M можно решить вопрос о механизме реакции.

Как мы уже упоминали в главе V, значение n_L для реакции синтеза аммиака определено разными исследователями по-разному [32, 548—556], что, по-видимому, обусловлено чисто экспериментальными трудностями получения точных значений n_L . К этому вопросу мы еще вернемся.

2. Окисление сернистого газа.

При протекании реакции (V.229) на платине по схеме (V.230), если лимитирующей стадией является I стадия этой схемы, $n_L = 1/2$; при других лимитирующих стадиях $n_L = 1$. Следовательно, в данном случае значение n_L позволяет судить, является ли I стадия лимитирующей или не является, но не дает возможности выбора между остальными стадиями.

3. Реакция окиси углерода с водяным паром.

Для данной реакции (V.220), если лимитирующей стадией является I стадия схемы (V.221), величина $n_L = 1$, как и в том случае, когда лимитирующей является II стадия. Следовательно, здесь величина n_L не позволяет выбрать лимитирующую стадию процесса.

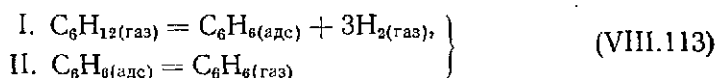
4. Дегидрирование циклогексана и гидрирование бензола.

Согласно мультиплетной теории катализа А. А. Баландина [46—48], эта реакция может осуществляться через плоскостную или реберную ориентацию исходных молекул на поверхности катализатора при одновременном отщеплении всех трех молекул водорода с образованием сразу бензола или же с последовательным отщеплением и образованием промежуточных продуктов дегидрирования.

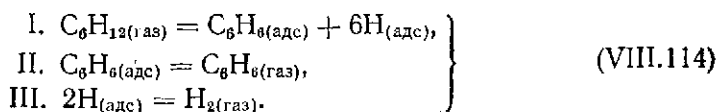
Рассмотрим, какие значения стехиометрического числа соответствуют обоим механизмам.

А. Одновременное отщепление водорода.

Этому случаю могут отвечать схема (V.361a), а также следующие схемы:



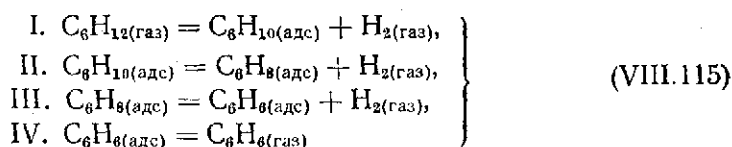
или



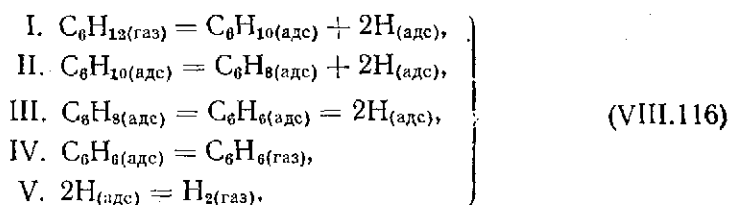
При написании реакции по уравнению (VIII.95) обоим стадиям схемы (VIII.113) отвечает значение $n_L = 1$, как и для I и II стадий схемы (VIII.114). Если лимитирующей является III стадия схемы (VIII.114), то $n_L = 3$.

Б. Последовательное отщепление водорода.

Этому случаю отвечают следующие возможности схемы:



и

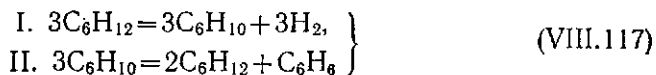


Любой из стадий схемы (VIII.115) и любой из I—IV стадий схемы (VIII.116) отвечает значению $n = 1$. Следовательно, в данном случае стехиометрическое число любой из стадий, которая окажется лимитирующей, или среднее стехиометрическое число вдали от равновесия,

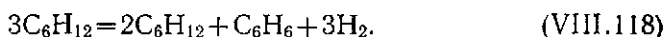
будет равно единице. Если лимитирующей является V стадия схемы (VIII.116), то $n_L = 3^*$.

Таким образом, обоим механизмам соответствует одно и то же значение стехиометрического числа. Случай, когда $n_L = 3$, также возможен для обоих механизмов, но он мало вероятен, поскольку при высоких температурах процесса дегидрирования трудно ожидать, чтобы водород был адсорбирован в значительной степени и медленно десорбировался с поверхности (особенно в случае металлических катализаторов).

В. Рассмотрим с этой точки зрения еще один механизм реакции (VIII.95), постулированный М. Я. Каганом [739]. По его предположению, медленной стадией процесса на платине и на других катализаторах является отщепление молекулы водорода с образованием циклогексена, вступающего в быструю реакцию диспропорционирования, т. е.



или суммарно:

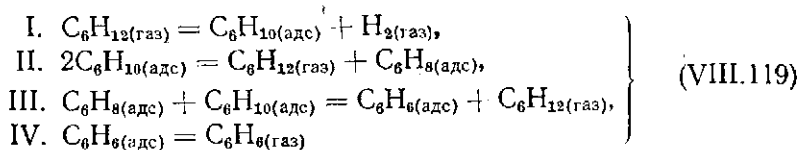


Как показано в работе Н. А. Щегловой и М. Я. Кагана [580], реакция диспропорционирования [стадия II схемы (VIII.117)] на платиновом катализаторе в сравнимых условиях идет примерно в 5000 раз быстрее суммарной реакции (VIII.95), что авторы рассматривают как аргумент в пользу данной концепции. П. Тетени и К. Шехтер [1231], сравнивая скорости реакции (VII.95) и реакции дегидрирования циклогексена

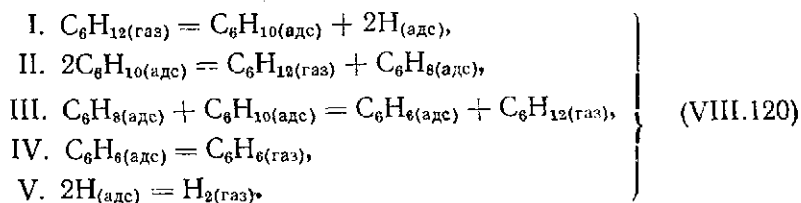


на никелевом катализаторе, показали, что реакция (VIII.118a) протекает быстрее, чем (VIII.95). Последнее показывает возможность того, что в данных условиях I стадия схем (VIII.115) или (VIII.117) является лимитирующей.

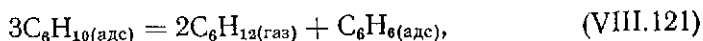
В соответствии с работой [739] представим более подробно схему (VIII.117) следующим образом:



или



В схемах (VIII.119) и (VIII.120) стадия диспропорционирования



принимаемая быстрой, написана подробно, через стадии II и III.

* В схеме (VIII.116) возможны и дополнительные стадии десорбции промежуточных продуктов дегидрирования — циклогексена и циклогексадиена. Однако, как нам представляется, наличие или отсутствие последних в продуктах реакции может свидетельствовать лишь о скорости десорбции C_6H_6 и C_6H_{10} , но не о том или другом характере ориентации исходных молекул на поверхности катализатора.

Отметим, что как реакция (VIII.95), так и суммарная реакция схемы (VIII.120) выражаются константой равновесия

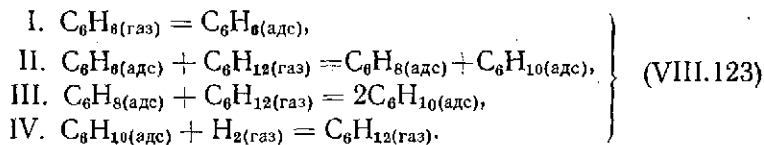
$$K = \frac{P_{C_6H_6} P_{H_2}^3}{P_{C_6H_{12}}} \quad (\text{VIII.122})$$

Предположению о том, что I стадия в схемах (VIII.119) и (VIII.120) является медленной, отвечает значение $n_L = 3$, тогда как другим лимитирующим стадиям соответствует величина $n_L = 1$ [кроме V стадии схемы (VIII.120), для которой $n_L = 3$].

Таким образом, если откинуть маловероятную возможность лимитирующей стадии десорбции водорода, то на справедливость данного механизма должно было бы указывать значение $n_L = 3$; значение $n_L = 1$ отвечало бы механизмам А и В, или, например, лимитирующим стадиям IV схем (VIII.119) и (VIII.120).

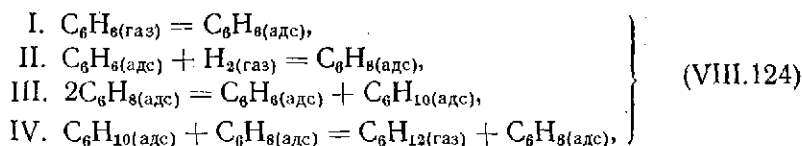
Рассмотрим вопрос о механизме обратной реакции (VIII.18).

Обращение стадий схемы (VIII.117) дает следующее:



В схеме (VIII.116) для краткости объединены в одну две быстрые стадии, причем II стадия является обращением стадии (VIII.121). Из принципа детального равновесия следует, что в условиях, когда справедлива схема (VIII.119), с медленной I стадией, обратная реакция должна протекать по схеме (VIII.123), причем лимитирующей должна быть III стадия. Как видно из схемы (VIII.123), для осуществления процесса необходимо наличие продукта реакции — циклогексана, т. е. необходимо, чтобы в начальных стадиях процесс мог быстро осуществляться по другому механизму для обеспечения дальнейшего автокаталитического его протекания. Следовательно, механизм В реакции (VIII.95) требует того, чтобы в обратном направлении в первоначальной стадии образовывался продукт реакции и по другому механизму.

М. Я. Каган [739] предполагает для реакции (VIII.18) другой механизм:



т. е. что она фактически протекает по суммарному уравнению



причем I стадия принимается лимитирующей.

Как видно, схема (VIII.124) не соответствует схеме (VIII.119), что в принципе возможно, поскольку рассматриваются разные температурные условия протекания прямой и обратной реакций. Схема (VIII.19) при ее обращении также требует наличия продукта реакции. Такому механизму отвечает $n_L = 3$.

Механизмы А и Б для реакции (VIII.18) приводят к величине $n_L = 1$ (если процесс не лимитируется адсорбцией водорода).

В связи с механизмом реакций (VIII.95) и (VIII.18) возникает также вопрос об их энергии активации.

По имеющимся литературным данным, энергия активации реакции (VIII.95) не превышает величину теплового эффекта реакции (VIII.18), равного 51,1 ккал/моль. Г. Ноллер и Э. Хантке [669], приводя величины \bar{E} , высказывают в связи с этим сомнение в справедливости плоскостной ориентации циклогексана на металлических катализаторах, считая более вероятным последовательное отщепление водорода.

Следует отметить однако, что одновременность или последовательность отщепления водорода не обязательно должны зависеть от того или другого характера ориентации. Для объяснения значений $\bar{E} < Q$ названные авторы рассматривают стадийное протекание реакции (VIII.95). Соотношение $\bar{E} < Q$ указывает, по-видимому, на то, что в данном случае значение n_L должно превышать единицу. Однако, если справедливы имеющиеся данные о кинетике реакции (VIII.95), рассмотренные выше, то, как мы видим, значения $n_L > 1$ приводят к мало вероятным выражениям кинетики реакции (VIII.18). По-видимому, данный вопрос может быть решен после более детального изучения механизма процесса, кинетики реакции и более строгих определений величин E . Отметим, кстати, что в работе [1232] отмечается наличие температурного максимума скорости реакции (VIII.95) на никелевом катализаторе вблизи 300°С, в результате изменений активности катализатора. С этой точки зрения малые значения \bar{E} обусловлены проведением реакции вблизи этого максимума и не исключено, что здесь $\bar{E} < 0$.

5. Дегидратация этанола

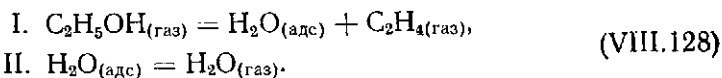


Константа равновесия реакции выразится следующим образом:

$$K = \frac{P_{C_2H_4} \cdot P_{H_2O}}{P_{C_2H_5OH}}. \quad (VIII.127)$$

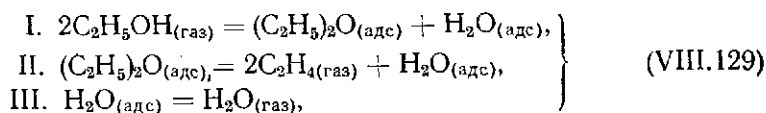
В литературе давно уже дискутируется вопрос о механизме реакции (VIII.126) на окиси алюминия. Как показано в работе А. А. Баландина и Г. В. Исагулянца с сотрудниками [740], в определенных условиях реакция может идти по двум параллельным направлениям: непосредственно через отщепление воды, а также через промежуточное образование диэтилового эфира с преобладанием того или другого направления. Рассмотрим оба эти механизма.

А. В соответствии со схемой (IV.135), можно написать следующую схему реакции (VIII.126):

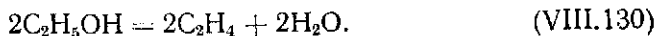


Принятие любой из стадий лимитирующей означает, что $n_L = 1$.

Б. Если реакция идет через образование эфира, она может быть представлена схемой:



или суммарно

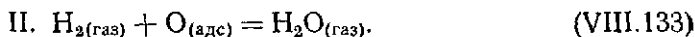


Если константу равновесия в данном случае также выразить уравнением (VIII.127), т. е. рассматривать также уравнение реакции (VIII. 126), то $n_L = 1/2$ для I и II стадий и $n_L = 1$ для III стадии. Поэтому, если скорость процесса определяется скоростью десорбции воды, значение n_L не позволит сделать выбор между механизмами А и Б, если медленной окажется другая стадия, то такой выбор будет возможен.

6. Реакция окисления водорода



Эта реакция на серебряном катализаторе может быть представлена схемой:

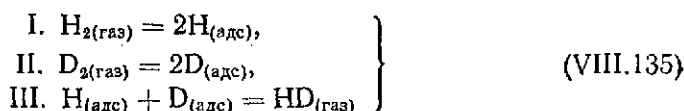


С. Я. Пшежецкий и М. Л. Влодавец [742] предполагают, что скорость процесса определяется скоростью II стадии. Такому предположению отвечает значение $n_L = 1$. Если же скорость реакции определяется скоростью I стадии, то $n_L = 1/2$. Таким образом, в данном случае значение стехиометрического числа указывает на лимитирующую стадию. Для других реакций данного типа (например, реакции окисления окиси углерода или спиртов [294]) возможна аналогичная картина.

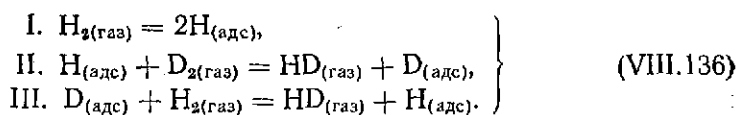
7. Изотопный обмен водорода с дейтерием



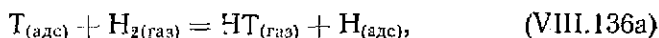
Эта реакция может идти по адсорбционно-десорбционной схеме механизма Бонхоффера — Фаркаса [743]:



или по схеме, отвечающей механизму Эли — Ридиэла [86—88]:

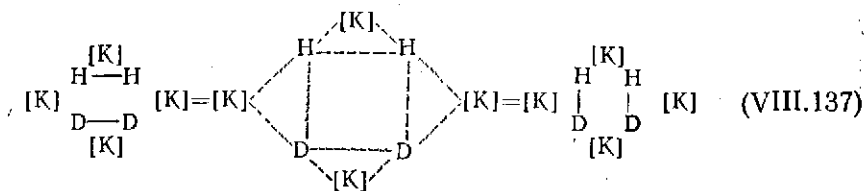


Различие заключается в том, что в схеме (VIII.135) взаимодействуют оба адсорбированных атома, т. е. активированный комплекс содержит две адсорбированные частицы, а в схеме (VIII.136) взаимодействуют адсорбированные атомы с физически адсорбированными молекулами, т. е. в активированный комплекс входит один химически адсорбированный атом. Поэтому для реакции в адсорбированном слое, например:

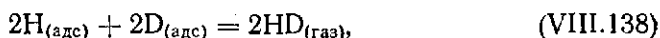


(Т — атомы трития) в первом случае $M = 2$, а во втором $M = 1$. Для изотопного обмена трития с водородом на платине при низких температурах Г. К. Боресков и А. А. Василевич [413] нашли $M = 1$, хотя порядок реакции отвечал схеме (VIII.135). Авторы предполагают, что при низких температурах реакция идет по более сложному пути через своеобразную диффузию отделившегося от поверхности атома водорода,двигающегося по поверхности основного адсорбированного слоя, до достижения участка с малой энергией активации обмена.

Рассмотрим механизм изотопного обмена, отвечающий дублетной схеме мультиплетной теории катализа [46 — 48]:



([K] — атом поверхности катализатора). В данном случае элементарный акт реакции должен выразиться в виде



т. е. $n_L = 1$ [по отношению к уравнению реакции (VIII.134)].

Таким образом, механизм, отвечающий дублетной схеме, характеризуется тем же значением стехиометрического числа, что и механизм Эли-Ридизла.

Аналогичные соотношения должны быть справедливы и для реакции пара-ортоконверсии водорода.

Приведенные примеры показывают, что каждому механизму процесса или каждому предположению о лимитирующей стадии соответствует определенное значение стехиометрического числа и молекулярности. В зависимости от конкретной реакции, значение n_L или M может помочь в выборе лимитирующей стадии, или же его окажется для этой цели недостаточно, если разные предположения о лимитирующей стадии будут отвечать одной и той же величине n_L или M .

Из изложенного видно, что оба понятия стехиометрического числа реакции или кажущейся молекулярности являются весьма полезными в химической кинетике и знание их дает возможность:

- 1) находить кинетическое уравнение обратной реакции из эмпирически найденного уравнения кинетики прямой реакции;
- 2) предсказывать значение энергии активации обратной реакции из полученного значения энергии активации прямой реакции;
- 3) вычислять константу скорости обратной реакции из численной величины k для прямой реакции;
- 4) судить о механизме процесса или по крайней мере исключать механизмы, отвечающие другим значениям n_L .

Следует, конечно, учитывать, что знание механизма процесса само по себе уже позволяет вывести кинетическое уравнение обратной реакции, отвечающее уравнению прямой реакции. Для этого, однако, необходимо исходить из определенных представлений о кинетике реакции и убедиться, что полученное на опыте кинетическое уравнение прямой реакции согласуется с такими представлениями. Поэтому путь нахождения уравнения обратной реакции с помощью стехиометрического числа может оказаться более простым и доступным.

7. Определение величин стехиометрического числа и молекулярности реакции

Для определения величин n_L или M могут быть применены различные приближенные и точные методы.

1. Определение из величин энергии активации прямой и обратной реакции. Если найдены точные величины \bar{E} и \bar{E} для прямой и обратной реакций в близких условиях, то из урав-

нений (VIII.41) или (VIII.66), вместе с известным значением Q , находят значения n_L или M .

Таким путем Г. К. Боресков [475, 727] по уравнению (VIII.41) определил значение $M=1$ для реакции окисления сернистого газа на платине, приняв величины $\bar{E}=40\,000$ кал/моль, $\bar{E}^*=17\,000$ кал/моль [738] и $Q=22\,700$ кал/моль.

Аналогичным образом, имея для реакции синтеза аммиака (V.239) $\bar{E}=16\,000$ кал/моль, $\bar{E}^*=42\,000$ кал/моль, $Q=13\,000$ кал/моль, находим $n_L=1/2$ [или $n_L=1$, если исходить из уравнения реакции (VIII.12)], отвечающее лимитирующей стадии адсорбции азота.

Для реакций, у которых $Q \approx 0$ (например, для изотопного обмена или пара-орто-конверсии водорода), данный путь неприменим.

2. Определение из величин констант скорости прямой и обратной реакции. Если точно определены в одинаковых условиях значения \bar{k} и \bar{k}^* и известны величины константы равновесия K , то, подставляя их в уравнения (VIII.38) или (VIII.60), можно было бы найти величины n_L или M . Этот путь является весьма приближенным, так как ошибки определений могут привести к сильным искажениям искомых величин.

3. Определение из кинетических данных для прямой и обратной реакции. Если известен порядок прямой и обратной реакций по одному из компонентов в области одинакового удаления от равновесия, то с помощью уравнения (VIII.61) можно найти величины n_L или M . В самом деле, пусть

$$\bar{f} = \bar{f}^* P_{B_1}^m \quad (\text{VIII.139})$$

и

$$\bar{f} = \bar{f}^* P_{B_1}^r \quad (\text{VIII.140})$$

где B_1 — продукт реакции (в прямом направлении), \bar{f}^* и \bar{f}^* — части функций \bar{f} и соответственно \bar{f} , не зависящие от P_{B_1} (для простоты полагаем, что кинетические зависимости имеют степенной характер), m и r — показатели степени, с которыми величина P_{B_1} входит в уравнения для прямой и обратной реакции; m и r могут быть положительными, отрицательными или равными нулю. Тогда из уравнений (VIII.61), (VIII.139) и (VIII.140) имеем:

$$\frac{\bar{f}^*}{\bar{f}^*} P_{B_1}^{(r-m)} = \frac{P_{B_1}^{v_1'/n_L} P_{B_2}^{v_2'/n_L} \dots}{P_{A_1}^{v_1/n_L} P_{A_2}^{v_2/n_L} \dots}, \quad (\text{VIII.141})$$

где $v_1, v_2, \dots, v_1', v_2', \dots$ — соответствующие стехиометрические коэффициенты (ранее они учитывались тем, что, например, при $v_1'=2$ считалось $B_1=B_2$ и т. п.).

Уравнение (VIII.141) должно быть справедливо в данной области при любых значениях парциальных давлений $A_1, A_2, \dots, B_1, B_2, \dots$, т. е. является тождеством. Поэтому можно считать, что

$$r - m = \frac{v_1'}{n_L} \quad (\text{VIII.142})$$

или

$$n_L = \frac{v_1'}{r - m}, \quad (\text{VIII.143})$$

в соответствии с соотношениями (VIII.35)—(VIII.37). Отсюда, определяя значения r и m , можно найти величину n_L .

Аналогичный путь был применен Дз. Горниути и Н. Такезава [552] для определения стехиометрического числа реакции синтеза аммиака на железном катализаторе. Исходя из найденного ранее [551] значения $r=1$, авторы, определив $m=0$, сделали вывод, в соответствии с уравнением (VIII.143), что для $v_1'=2$ [т. с. для уравнения реакции (VIII.12)], $n_L=2$. Результаты [552] обсуждаются в работе [1152].

Фактически в работе [552] было найдено, что при достаточном удалении от равновесия (при температурах 301 и 355° С) скорость реакции синтеза аммиака не тормозится аммиаком, т. е. $m=0$, в соответствии с работами [493, 562, 695, 1152]. Такая закономерность характерна для реакции вдали от равновесия, что подтверждают данные [552], поскольку отношение выходов аммиака к равновесным было порядка 10^{-2} . Величина же r для обратной реакции в работе [552] соответствовала области небольшого удаления от равновесия. Поэтому использование совместно величин $r=1$ и $m=0$ было бы неправильно. Для более высоких температур данные [552], как отмечается в статье [1152], в равной степени или лучше отвечали и значению $m=-1$, из которого следует $n_L=1$. Поэтому выводы статьи [552] нельзя считать обоснованными.

4. Из определения скорости реакции вблизи равновесия.

Этот путь, предложенный Дз. Горниути [32], заключается в следующем:

Из уравнений (I.52) и (VIII.54) вытекает уравнение

$$\Delta G = n_L RT \ln \frac{\vec{v}}{\overleftarrow{v}}, \quad (\text{VIII.144})$$

отсюда

$$\frac{\vec{v}}{\overleftarrow{v}} = e^{\frac{\Delta G}{n_L RT}}, \quad (\text{VIII.145})$$

$$\frac{\vec{v} - \overleftarrow{v}}{\overleftarrow{v}} = 1 - e^{-\frac{\Delta G}{n_L RT}}. \quad (\text{VIII.146})$$

Учитывая уравнение (I.11), имеем:

$$\omega = \overleftarrow{v} \left(1 - e^{-\frac{\Delta G}{n_L RT}} \right), \quad (\text{VIII.147})$$

где ω по-прежнему выражает суммарную скорость процесса, равную разности скоростей прямой и обратной реакций.

Вблизи равновесия величина ΔG мала, поэтому экспонент может быть разложен в ряд с ограничением первым членом разложения:

$$e^{\Delta G/n_L RT} \approx 1 + \frac{\Delta G}{n_L RT}.$$

Тогда получается:

$$n_L = - \frac{\vec{v}}{\omega} \frac{\Delta G}{RT}; \quad (\text{VIII.148})$$

дифференцируя уравнение (VIII.147) по ΔG , имеем для равновесия (при $\Delta G=0$):

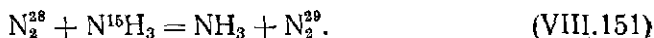
$$n_L = - \left(\frac{\vec{v}}{\frac{\partial \omega}{\partial \Delta G}} \right)_{\Delta G=0}. \quad (\text{VIII.149})$$

Уравнения (VIII.148) и (VIII.149) были использованы для определения n_L . Для этого необходимо знать величины суммарной скорости процесса и скорости реакции в прямом направлении. Очевидно, изучая скорость реакции вблизи равновесия и вводя в реакцию компоненты, меченные соответствующими изотопами, можно отдельно определить ω и \bar{v} .

В самом деле, если взять смесь равновесных концентраций исходных веществ и продуктов реакции, то никакой реакции нельзя будет заметить, так как $\bar{v} = \bar{v}$ и $\omega = 0$. Если же в систему ввести меченое исходное вещество, то по изменению изотопного состава продуктов реакции можно определить \bar{v} . Аналогичным образом можно вблизи равновесия определить ω и \bar{v} .

Величину ΔG , очевидно, нетрудно найти из известного уравнения термодинамики (VIII.48), если даны концентрации компонентов реакции.

Этот путь был применен в работах [548—550, 555] для нахождения стехиометрического числа лимитирующей стадии реакции синтеза аммиака. В реакцию, идущую вблизи равновесия, вводились азот или аммиак, меченные изотопом N^{15} . Благодаря этому можно было определить скорость прямой реакции и провести сравнение скорости ее со скоростью реакций изотопного обмена в тех же условиях:



Хотя метод исследования в цитированных работах был фактически одним и тем же, результаты получились противоположными: одни авторы [548—550] получили значение $n_L = 2$, [относительно уравнения (VIII.12)], другие — значение $n_L = 1$ [555].

Хотя результаты [555] критикуются в работе [552, 553] с точки зрения расчетов констант скорости реакции (на что дается ответ в статье [556], оспариваемый в статье [554]), по-видимому, колебания активности и трудности кинетических измерений вблизи равновесия и приводят к неопределенным и противоречивым результатам. Более правильным, вероятно, является значение $n_L = 1$, как следует из совокупности опытных данных по кинетике и механизму синтеза и разложения аммиака.

Аналогичным путем в работе [744] определена для реакции окисления сернистого газа (V.229) на ванадиевом катализаторе величина $n_L = 1$.

Вопрос о закономерностях кинетики реакций вблизи равновесия рассматривается в работах [744, 745].

Уравнение (VIII.149) представляет частный случай более общего уравнения, справедливого для среднего стехиометрического числа (\bar{n}) реакций, идущих через несколько медленных стадий [1145]:

$$\bar{n} = - \left(\frac{\bar{v}}{\frac{\partial \omega}{\partial \Delta G}} \right)_{\Delta G=0}. \quad (\text{VIII.151a})$$

5. Сравнение термодинамического и кинетического изотопных эффектов.

Этот метод, предложенный Г. К. Боресковым [746], заключается в следующем. Как известно, всякое изменение свойств системы или характера протекания процесса при замене одного или нескольких атомов на их изотопы называют изотопным эффектом. Для реакции



изменение ее скорости при замене одного из атомов его изотопом, например



называют кинетическим изотопным эффектом, появляющимся в результате изменения нулевой энергии молекул. При этом существенно, что замена на более тяжелый изотоп ведет к уменьшению скорости реакции (нулевая энергия у более тяжелых молекул меньше, чем у соответствующих молекул, содержащих более легкие изотопы). Теория термодинамического и кинетического изотопных эффектов в катализе развита С. З. Рогинским [416, 417, 747]. Кинетический изотопный эффект β может быть выражен как отношение скоростей или констант скоростей реакций (VIII.152) и (VIII.153), т. е. для прямой реакции:

$$\vec{\beta} = \frac{\vec{k}}{k^*} \quad (\text{VIII.154})$$

и для обратной реакции

$$\overleftarrow{\beta} = \frac{\overleftarrow{k}}{k^*} \quad (\text{VIII.155})$$

(предполагается, что при замене атомов на их изотопы характер кинетической зависимости реакции не изменяется, т. е. $\vec{f} = \vec{f}^*$ и $\overleftarrow{f} = \overleftarrow{f}^*$).

При этом, если замена производится на более тяжелый изотоп, $\vec{\beta} > 1$ и $\overleftarrow{\beta} > 1$.

Введение меченого атома может также сдвигать равновесие реакции (VIII.151) вследствие изменения статистической суммы состояний и за счет разности нулевых энергий, что приводит к термодинамическому изотопному эффекту α :

$$\alpha = \frac{K}{K^*}, \quad (\text{VIII.156})$$

где K и K^* — соответственно константы равновесий (VIII.152) и (VIII.153).

Отношение α представляет собой коэффициент изотопного разделения между исходным веществом и продуктом реакции. В самом деле, вычитая уравнение (VIII.153) из (VIII.152), получаем:



причем α есть константа равновесия (VIII.157). Действительно, из выражений

$$K = \frac{[A_1'] [A_2']}{[A_1] [A_2]}, \quad (\text{VIII.158})$$

$$K^* = \frac{[A_1^{**}] [A_2']}{[A_1^*] [A_2]} \quad (\text{VIII.159})$$

и отношения (VIII.154) вытекает, что

$$\alpha = \frac{[A_1^*] [A_1']}{[A_1] [A_1^{**}]}. \quad (\text{VIII.160})$$

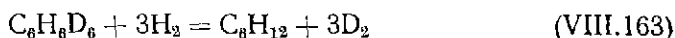
Так, например, для реакции гидрирования бензола (VIII.18) замена водорода на дейтерий:



или бензола на дейтеробензол:



дает термодинамический изотопный эффект, выражаемый коэффициентом разделения в реакции



или



Из соотношения (VIII.38) для реакций (VIII.152) и (VIII.153) следует:

$$\left(\frac{\vec{k}}{\bar{k}}\right) / \left(\frac{\vec{k}_*}{\bar{k}_*}\right) = \left(\frac{K}{K^*}\right)^M. \quad (\text{VIII.165})$$

Отсюда, с учетом соотношений (VIII.154) — (VIII.156), получается:

$$\frac{\vec{\beta}}{\bar{\beta}} = \alpha^M \quad (\text{VIII.166})$$

или

$$\frac{\vec{\beta}}{\bar{\beta}} = \alpha^{1/n_L}. \quad (\text{VIII.167})$$

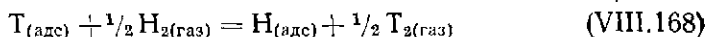
Таким образом, если на опыте определены кинетические изотопные эффекты прямой и обратной реакций, то, используя величину α из справочников или рассчитав ее по имеющимся в литературе формулам [417, 748—751], из уравнений (VIII.166) и (VIII.167) можно вычислить величины n_L и M .

Следует иметь в виду, что данный метод применим только при условии, что величина α достаточно отличается от единицы. Это условие соблюдается только для самых легких элементов, у которых относительное различие весов изотопов может достигать 300% (H_2 и T_2). Уже для углерода, азота и кислорода термодинамический изотопный эффект составляет не более 1,1 [417, 751].

Таким образом, этот метод применим в основном для реакций, в которых возможно участие изотопов водорода.

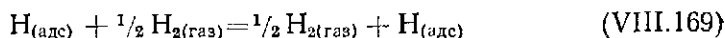
Для вычисления величин β в уравнения (VIII.154) и (VIII.155) вместо констант скорости могут быть подставлены непосредственно скорости реакции в одинаковых единицах.

С помощью уравнения (VIII.166) Г. К. Боресков и А. А. Василевич [413] вычислили величину M для изотопного обмена адсорбированного трития с молекулярным водородом:

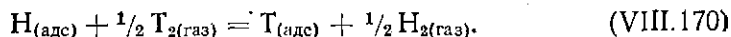


на платине при температуре — 196° С.

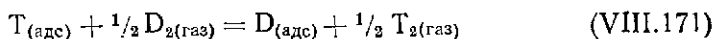
Кинетический изотопный эффект в данном случае представляет собой отношение скоростей реакций



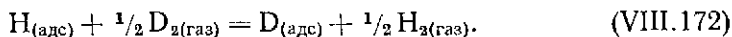
(переход адсорбированного водорода в газовую фазу) и реакции (VIII.168). Термодинамический изотопный эффект α , как видно, если вычесть уравнение (VIII.168) из уравнения (VIII.169), есть константа равновесия



Оказалось, что $\alpha \approx 6$ и $\beta \approx 7$, что получено из сравнения скорости реакций (VIII.168) со скоростями реакций



и



Отсюда после подстановки этих величин в уравнение (VIII.166) получается:

$$\frac{7}{\beta} \approx 6^M. \quad (\text{VIII.173})$$

В данном случае кинетический изотопный эффект β должен быть больше единицы (тяжелый тритий заменяется на более легкий водород, поэтому скорость реакции $\bar{k} > \bar{k}^*$, т. е. $\beta > 1$). Следовательно, величина M не может быть больше единицы, иначе равенство (VIII.173) не будет выполнено. Таким образом, в работе [413] было получено $M=1$; следовательно, и $n_L=1$.

Этот расчет был подробно приведен для иллюстрации того, что при использовании уравнений (VIII.166), (VIII.167) не обязательно иметь значения $\bar{\beta}$ и $\bar{\beta}$; в некоторых случаях может оказаться достаточным одно из них.

Как видно, метод Г. К. Борескова обладает преимуществами по сравнению с методом Дз. Гориути — нет необходимости осуществления реакции вблизи равновесия, что исключает обусловленные этим неточности. Однако этот метод применим в основном для реакций, которые можно исследовать с помощью изотопов водорода.

Выбор метода определения n_L и M зависит от поставленной задачи экспериментальных возможностей и особенностей данной реакции. Если например, целью определения n_L является нахождение уравнения обратной реакции и значения \bar{E} , то, очевидно, первые три метода для этого непригодны. Напротив, если поставлена задача найти n_L для уточнения механизма процесса, целесообразно проведение точных кинетических измерений с участием изотопов (если это возможно в данных условиях) или вычисление n_L и M из величин \bar{E} и \bar{E} .

Глава IX

ИНТЕГРИРОВАНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ УРАВНЕНИЙ

1. Выражение скорости реакции

Рассматривая до сих пор кинетические уравнения, мы не касались вопроса о конкретных выражениях скорости реакции (если не считать общих определений, данных в I главе).

Кинетические уравнения характеризуют зависимость скорости процесса от концентраций (или парциальных давлений) компонентов реакции. Эти величины непрерывно изменяются во времени (в статической системе) или вдоль слоя катализатора (в проточной системе) и потому выражение скорости реакции должно относиться к некоторому бесконечно-малому отрезку времени или бесконечно-малой длине слоя катализатора и изменениям концентраций также не более чем на бесконечно-малую величину. Следовательно, при подстановке в кинетическое уравнение скорости реакции, выраженной через измеряемые опытные величины, эти кинетические уравнения принимают, как правило, форму дифференциальных уравнений.

Если процесс протекает в системе при постоянном объеме (обычно такую систему с замкнутым объемом называют статической), то скорость реакции v характеризуется производной количества одного из компонентов реакции (исходных веществ N_j или продуктов N'_j) по времени t .

Указанная производная зависит от количества катализатора; согласно определению скорости реакции (см. главу I), эту производную относят к единице поверхности катализатора.

Таким образом, скорость реакции в системе при постоянном объеме может быть выражена следующим образом:

$$v = \frac{dN'_j}{Sdt} \quad (\text{IX.1})$$

или

$$v = - \frac{dN_j}{Sdt} \quad (\text{IX.2})$$

(поскольку количество исходных веществ в ходе реакции убывает).

Для удобства сравнения или при отсутствии данных о величине поверхности катализатора пользуются также выражениями:

$$v_w = \frac{1}{W} \frac{dN'_j}{dt} \quad (\text{IX.3})$$

и

$$v_G = \frac{1}{G} \frac{dN'_j}{dt}, \quad (\text{IX.4})$$

где W и G — соответственно объем и вес катализатора, которым пропорциональна величина его поверхности:

$$S = W s \rho \quad (\text{IX.5})$$

и

$$S = G s, \quad (\text{IX.6})$$

где ρ — удельный вес, s — удельная поверхность катализатора. В выражениях (IX.3) и (IX.4) производные $\frac{dN'_j}{dt}$ могут быть заменены на $-\frac{dN_j}{dt}$, как и в уравнении (IX.1).

Для перехода к выражению скорости реакции через концентрации компонентов реакции c_j и c'_j следует учесть равенства:

$$N_j = U c_j \quad (\text{IX.7})$$

(U — объем реакционного пространства в статической системе при постоянном объеме) и

$$N'_j = U c'_j. \quad (\text{IX.8})$$

Тогда

$$v = \frac{U}{S} \frac{dc'_j}{dt}. \quad (\text{IX.9})$$

Если ввести величину времени контакта, определяемую выражением:

$$\tau = \frac{W}{U} t, \quad (\text{IX.10})$$

то из равенств (IX.9) и (IX.10), учитывая, что

$$dt = \frac{U}{W} d\tau, \quad (\text{IX.11})$$

будем иметь:

$$v = \frac{W}{S} \frac{dc'_j}{d\tau} \quad (\text{IX.12})$$

или из уравнений (IX.5) и (IX.12):

$$v = \frac{1}{s\rho} \frac{dc'_j}{d\tau}. \quad (\text{IX.13})$$

Аналогичным образом из равенств (IX.3) — (IX.8) и (IX.11) имеем:

$$v_W = \frac{dc'_j}{d\tau} \quad (\text{IX.14})$$

и

$$v_G = \frac{dc'_j}{\rho d\tau}. \quad (\text{IX.15})$$

В выражениях (IX.13) — (IX.15) производные $\frac{dc'_j}{d\tau}$ могут быть заменены на производные $-\frac{dc_j}{d\tau}$.

Величины, входящие в выражение скорости реакции, могут быть представлены в любых единицах (весовых, объемных, молярных).

единицах давления), что вместе с выбором выражения (IX.13) (или соответствующих ему других выражений) будет сказываться на размерности константы в правой части кинетического уравнения. Так, при выражении скорости реакции через соответствующие парциальные давления P_j' вместо уравнения (IX.13) имеем:

$$v = \frac{1}{sp RT} \frac{dP_j'}{dt} \quad (\text{IX.16})$$

или

$$v = - \frac{1}{sp RT} \frac{dP_j}{dt} \quad (\text{IX.16a})$$

(P_j — парциальное давление одного из исходных веществ) и т. д.

Для процесса, протекающего при постоянном давлении, при прохождении реакционной смеси через слой катализатора в незамкнутом пространстве, количества продуктов реакции будут непрерывно изменяться вдоль слоя катализатора от исходных значений $(N_j)_0$ до некоторых значений N_j' на выходе с катализатора. Соответственно этому будут уменьшаться количества исходных веществ от значений $(N_j)_0$ до некоторых значений N_j на выходе с катализатора. Разумеется, эти изменения должны происходить до образования равновесной смеси; после достижения равновесия движение реакционной смеси вдоль слоя катализатора не будет приводить к изменению ее состава (в отсутствие вторичных реакций).

Если реакция протекает без изменения числа молекул (в объемной фазе), то в каждом сечении слоя катализатора общее число молекул реакционной смеси и ее объем сохраняются одинаковыми. Рассмотрим сначала этот случай.

Величину Sdt в уравнении (IX.1) можно представить себе как поверхность dS бесконечно-тонкого слоя катализатора, через который реакционная смесь проходит за время dt . Уравнение (IX.1) может быть в данном случае переписано в виде:

$$v = \frac{dN_j'}{dS} \quad (\text{IX.17})$$

Это уравнение можно рассматривать как основное выражение скорости реакции в системе при постоянном давлении.

С учетом равенств (IX.5) и (IX.8) оно переходит в следующее:

$$v = \frac{U}{\rho s} \frac{dc_j}{dW} \quad (\text{IX.18})$$

Здесь величина U — объем реакционной смеси, проходящей через слой катализатора в единицу времени. В соответствии с указанным выше предположением о неизменности числа молекул в ходе реакции (т. е. идущей без изменения объема), величина U также не изменяется, поэтому в уравнении (IX.18) она могла быть вынесена за знак производной. Это выражение справедливо и в случае, когда объем реакционной смеси изменяется незначительно и таким изменением можно пренебречь.

Введем величину времени контакта τ для системы при постоянном давлении (если реакция идет без изменения объема):

$$\tau = \frac{W}{U} \quad (\text{IX.19})$$

Здесь время контакта показывает отношение объема катализатора к объему реакционной смеси, прошедшей через слой катализатора при условиях опыта в единицу времени.

В некоторых работах вместо объема катализатора W в выражении (IX.19) вводилась величина свободного объема ϕW , т. е. пространство между гранулами катализатора и объем его пор; доля такого объема характеризуется множителем ϕ . В введении такого множителя нет необходимости, поскольку сама величина времени контакта является условной. Она должна характеризовать время контакта реакционной смеси с поверхностью катализатора, на которой и происходит реакция, а следовательно, величина τ не должна зависеть от свободного объема катализатора. Г. К. Боресков [475], определяя время контакта также уравнением (IX.19), называет эту величину «фиктивным временем контакта», вводя ее для удобства технологических расчетов. В дальнейшем, по указанным здесь причинам, мы не будем делать различий между временем контакта и «фиктивным временем контакта», определяя величину τ соотношением (IX.19).

Из равенства (IX.19) следует:

$$d\tau = \frac{dW}{U}, \quad (\text{IX.20})$$

откуда вновь получаем уравнение (IX.13), применительно к системе при постоянном давлении, когда реакция протекает без изменения объема (или когда изменением объема можно пренебречь, например вдали от равновесия или если равновесные выходы продуктов очень малы).

Если реакционная смесь проходит через слой катализатора цилиндрической формы, то

$$W = \sigma l, \quad (\text{IX.21})$$

где σ — площадь поперечного сечения, l — длина слоя. Тогда из уравнений (IX.18) и (IX.21) имеем:

$$v = \frac{U}{\rho \sigma s} \frac{dc'_i}{dl}, \quad (\text{IX.22})$$

а дифференциал времени контакта выразится зависимостью:

$$d\tau = \frac{\sigma dl}{U} \quad (\text{IX.23})$$

или

$$d\tau = \frac{dl}{U_l}, \quad (\text{IX.24})$$

где U_l — линейная скорость потока:

$$U_l = \frac{U}{\sigma}. \quad (\text{IX.24a})$$

Введем объемную скорость V :

$$V = \frac{U^0}{W}, \quad (\text{IX.25})$$

где U^0 — объем реакционной смеси, приведенный к нормальным условиям, прошедший через слой катализатора в единицу времени. Учитывая, что при справедливости законов идеальных газов

$$U^0 = \frac{273PU}{T}, \quad (\text{IX.26})$$

где U — объем реакционной смеси, прошедшей через слой катализатора в единицу времени в условиях опыта — давлении P (в атмосферах) и температуре T (в градусах Кельвина), имеем:

$$V = \frac{273PU}{TW}, \quad (\text{IX.27})$$

$$\frac{dW}{U} = \frac{273P}{T} d\left(\frac{1}{V}\right). \quad (\text{IX.28})$$

Из соотношений (IX.19) и (IX.27) следует:

$$\tau = \frac{273 P}{TV} \quad (\text{IX.29})$$

и

$$d\tau = \frac{273 P}{T} d\left(\frac{1}{V}\right), \quad (\text{IX.30})$$

откуда из уравнений (IX.18), (IX.20), (IX.28) или (IX.30) имеем:

$$v = \frac{T}{273 P_{sp}} \frac{dc_j'}{d\left(\frac{1}{V}\right)} \quad (\text{IX.31})$$

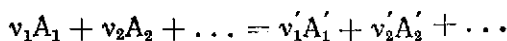
или

$$v = \frac{R}{273 P_{sp}} \frac{dP_j'}{d\left(\frac{1}{V}\right)}. \quad (\text{IX.32})$$

Рассмотрим случай, когда реакция протекает в системе при постоянном давлении с изменением объема реакционной смеси, причем этим изменением пренебречь нельзя. Тогда общее число молекул реакционной смеси в каждом сечении слоя катализатора будет различным, а концентрации исходных веществ и продуктов реакции будут изменяться как за счет превращений их в результате реакции, так и из-за изменения объема. Поскольку объем реакционной смеси будет непрерывно изменяться вдоль слоя катализатора, понятие времени контакта, в том виде, в каком оно было введено выше, строго говоря, уже неприменимо. Нецелесообразность использования в данном случае величины τ отмечает А. А. Баландин [482]. Однако нас должна интересовать не величина времени контакта τ , а величина $d\tau$, характеризующая изменение этой величины на бесконечно-тонком слое катализатора длиной dl , поэтому соотношение (IX.30) здесь сохраняется справедливым, причем каждому бесконечно-тонкому слою соответствует своя величина $d\tau$. При этом следует учитывать, что величина объемной скорости также будет изменяться вдоль слоя катализатора — от значения ее на входе в слой катализатора V_0 до значения V на выходе с катализатора.

Рассмотрим бесконечно-тонкий слой катализатора, ограниченный двумя плоскостями, перпендикулярными к его длине. Поверхность такого бесконечно-тонкого слоя длиной dl составит dS ; в единицу времени в него будет входить реакционная смесь, содержащая N_j' молей продукта реакции, а из него будет выходить смесь, содержащая $N_j' + dN_j'$ молей этого продукта. Соответственно будут изменяться и количества других продуктов от N_2' до $N_2' + dN_2'$ и уменьшаться концентрации исходных веществ. Скорость реакции может быть выражена уравнением (IX.17).

Пусть для реакции (IV.1):



количество молей исходных веществ и продуктов реакции, вступающих на катализатор, равно соответственно $(N_1)_0, (N_2)_0, \dots, (N_1')_0, (N_2')_0, \dots$, количество молей исходных веществ и продуктов реакции, выходящих с катализатора, выразится через $N_1, N_2, \dots, N_1', N_2', \dots$. Обозначим суммарную

долю образующихся продуктов через y . Тогда молярные доли продуктов A_1, A_2, \dots выразятся так:

$$y_1' = \frac{v_1'}{v_1' + v_2'} y, \quad (\text{IX.33})$$

$$y_2' = \frac{v_2'}{v_1' + v_2'} y \quad (\text{IX.34})$$

и т. д. Если N — общее число молей компонентов реакционной смеси, то

$$y_1' = \frac{N_1'}{N}, \quad (\text{IX.35})$$

а так как

$$PU = NRT, \quad (\text{IX.36})$$

то

$$N_1' = y_1' \frac{PU}{RT} = \frac{v_1'}{(v_1' + v_2')} \frac{P}{RT} Uy. \quad (\text{IX.37})$$

Подставляя это выражение в соотношение (IX.17), имеем:

$$v = \frac{v_1'}{(v_1' + v_2')} \frac{P}{RT} \frac{d(yU)}{dS}. \quad (\text{IX.38})$$

Для реакции, идущей с увеличением объема ($\Delta v > 0$), объем реакционной смеси, проходящей в единицу времени, отвечающий доле образовавшихся в ней продуктов, равной y , выразится через исходный объем U следующим образом:

$$U = U_0(1 + \Delta v y). \quad (\text{IX.39})$$

Величина U характеризует объем реакционной смеси в сечении слоя катализатора, в котором доля продуктов изменяется от y до $y + dy$.

Отсюда

$$v = \frac{v_1'}{(v_1' + v_2')} \frac{U_0 P}{RT} \frac{d[y(1 + \Delta v y)]}{dS}. \quad (\text{IX.40})$$

Объемная скорость, очевидно, выразится соотношением, аналогичным соотношению (IX.39):

$$V = V_0(1 + \Delta v y). \quad (\text{IX.41})$$

Тогда из уравнений (IX.5), (IX.27) (IX.41) получаем:

$$v = \frac{v_1' P}{(v_1' + v_2') RT_{sp}} \frac{d[y(1 + \Delta v y)]}{d\left(\frac{1}{V_0}\right)}. \quad (\text{IX.42})$$

Это выражение преобразуется в следующее:

$$v = \frac{v_1' P (1 + 2\Delta v y)}{(v_1' + v_2') RT_{sp}} \frac{dy}{d\left(\frac{1}{V_0}\right)}. \quad (\text{IX.43})$$

и может быть подставлено в соответствующее кинетическое уравнение. Оно справедливо для любого бесконечно-тонкого слоя катализатора длиной dl , вдоль которого доля продуктов изменяется от y до $y + dy$ в случае реакции, идущей с увеличением объема. Вместо выражения (IX.43) может быть использовано и выражение, получаемое из уравне-

ний (IX.5) и (IX.41):

$$v = \frac{v_1'}{v_1' + v_2'} \frac{U_0 P (1 + 2\Delta v y)}{RT_{sp}} \frac{dy}{dW}, \quad (\text{IX.44})$$

или эквивалентное ему:

$$v = \frac{v_1' U_0 P (1 + 2\Delta v y)}{(v_1' + v_2') RT_{sp\sigma}} \frac{dy}{dl}. \quad (\text{IX.45})$$

Для реакции, идущей с уменьшением числа молекул ($\Delta v < 0$), т. е. с уменьшением объема реакционной смеси, могут быть получены аналогичные выражения. В этом случае объем реакционной смеси, проходящей в единицу времени, отвечающей доле образовавшихся продуктов y , выразится следующим образом:

$$U = \frac{U_0}{1 - \Delta v y}. \quad (\text{IX.46})$$

Величина U_0 представляет собой объем смеси, который получился бы в каждом сечении, если бы образующиеся продукты полностью разложились; он одинаков для всех сечений слоя катализатора. Аналогичное выражение может быть написано и для объемной скорости:

$$V = \frac{V_0}{1 - \Delta v y}. \quad (\text{IX.47})$$

Из уравнений (IX.38) и (IX.46) получается:

$$v = \frac{v_1' U_0 P}{(v_1' + v_2') RT} \frac{d\left(\frac{y}{1 - \Delta v y}\right)}{dS}, \quad (\text{IX.48})$$

а с учетом соотношения (IX.5)

$$v = \frac{v_1' U_0 P}{(v_1' + v_2') RT_{sp}} \frac{d\left(\frac{y}{1 - \Delta v y}\right)}{dW}. \quad (\text{IX.49})$$

Эти уравнения преобразуются в следующие:

$$v = \frac{v_1' U_0 P}{(v_1' + v_2') RT (1 - \Delta v y)} \frac{dy}{dS}, \quad (\text{IX.50})$$

$$v = \frac{v_1' U_0 P}{(v_1' + v_2') RT_{sp} (1 - \Delta v y)} \frac{dy}{dW} \quad (\text{IX.51})$$

и

$$v = \frac{v_1' P}{(v_1' + v_2') RT_{sp} (1 - \Delta v y)} \frac{dy}{d\left(\frac{1}{v_0'}\right)}. \quad (\text{IX.52})$$

Выражения скорости реакции, в зависимости от размерности входящих в них величин, будут также иметь разную размерность, что скажется на размерности констант. Очевидно, что величины, входящие в правую часть кинетического уравнения (концентрации, давления и т. п.), должны быть выражены в тех же единицах, что и входящие в выражение скорости реакции. Выражение времени контакта для некоторых случаев реакций, идущих с изменением объема, рассматривает С. Бринкли [752].

2. Необходимость интегрирования кинетических уравнений

Приведенные в предыдущем параграфе выражения, являющиеся дифференциальными уравнениями, характеризуют скорость реакции как бесконечно-малое изменение количества вещества на слое катализатора бесконечно-малой длины (объема, веса, поверхности) или за бесконечно-малый промежуток времени. Очевидно, что при переходе от одного бесконечно-малого слоя катализатора к другому скорость реакции в общем случае будет изменяться. Поэтому такие выражения не могут характеризовать суммарную скорость реакции на слое катализатора конечной длины (в проточной системе) или за суммарное время протекания реакции (в статической системе).

Получаемые непосредственно на опыте величины, характеризующие скорость реакции, обычно относят к слою катализатора конечной длины или к конечным отрезкам времени. Следовательно, для перехода от дифференциальных величин скорости реакции к выражениям, доступным непосредственной опытной проверке, необходимо суммирование выражений скорости реакции по всему слою катализатора или по всему отрезку времени, т. е. интегрирование кинетического уравнения.

Реактор, в котором концентрации компонентов реакции непрерывно изменяются вдоль слоя катализатора или в течение времени протекания процесса, называют интегральным реактором.

Кинетические данные, получаемые на опыте, могут быть выражены графической зависимостью количества одного из образующихся продуктов (или степени превращения) от времени (в системе при постоянном объеме) или обратной объемной скорости $1/V$ (в системе при постоянном давлении), отвечающих аналитическим зависимостям

$$N'_j = \Phi(t) \quad (\text{IX.53})$$

или

$$N'_j = \Psi(V). \quad (\text{IX.54})$$

Для трактовки полученных результатов необходимо сопоставление с предполагаемым кинетическим уравнением или же анализ, показывающий, какому уравнению отвечают эти результаты.

В случае интегрального реактора для такого сопоставления необходимо интегрирование предполагаемых кинетических уравнений, позволяющее перейти от дифференциальных выражений скорости реакции к выражениям, показывающим конечное изменение концентраций на слое катализатора конечной длины или в конечный отрезок времени. Такое интегрирование должно приводить к зависимостям (IX.53) и (IX.54).

Другим путем анализа результатов, полученных в интегральном реакторе, является графическое дифференцирование опытных данных, позволяющее получить дифференциальное выражение скорости реакции, выражающей зависимость выхода продукта реакции от времени контакта (или объемной скорости) в виде производной, т. е. определить наклон касательной в данной точке кривой. Однако такое определение предъявляет высокие требования к точности опытных данных, так как из-за резких изменений наклона кривых при уже небольших неточностях опытов графическое дифференцирование часто дает недостаточно точные величины скорости реакции. Поэтому при работе в интегральном реакторе, как правило, возникает необходимость интегрирования кинетических уравнений.

Интегрирование оказывается излишним при работе в безградиентном реакторе, т. е. в условиях, когда концентрации продуктов реакции

по всему слою катализатора и во времени практически не изменяются. В этом случае отпадает необходимость интегрирования кинетического уравнения и становится возможным непосредственное сопоставление его с зависимостями, получаемыми на опыте*.

Вопрос о безградиентных реакторах подробно рассмотрен отдельно (в главе XIII), здесь же мы обсудим проблемы, связанные с интегрированием кинетических уравнений, т. е. будем предполагать, что процесс проводится в интегральном реакторе. Тогда интегрирование кинетических уравнений необходимо для сопоставления предполагаемого уравнения с опытными данными (если заранее сделано предположение о кинетике реакции) или же для сопоставления опытных данных с разными уравнениями и выбора того из них, которое даст наилучшее совпадение с опытом (если заранее не делается предположения о кинетике реакции).

При интегрировании кинетических уравнений должно быть обращено внимание на следующее:

1) необходимо учитывать изменение объема реакционной системы, если процесс протекает с изменением числа молекул (когда этим нельзя пренебречь); поэтому интегрирование уравнений для процесса при постоянном давлении (в проточной системе) может оказаться более сложным, чем в системе при постоянном объеме;

2) необходимо учитывать влияние обратной реакции (если оно достаточно велико), что вызывает усложнение операции интегрирования;

3) всякие упрощения, вносимые в уравнения в ходе их интегрирования, должны отвечать опыту и быть в согласии с исходными предпосылками;

4) интегрирование уравнений имеет смысл, если оно доводится до выражений, доступных опытной проверке; проверка обычно заключается в варьировании переменных (τ или V , c_i , P и T), т. е. сопоставление опытных интегральных зависимостей со следующими из проинтегрированных уравнений;

5) существенно, чтобы получаемые уравнения были чувствительны к опытной проверке, что часто зависит от исходной дифференциальной формы уравнения; чем больше постоянных в уравнении — тем труднее решить вопрос альтернативно о его соответствии опыту; поэтому желательно, варьируя условия опыта, приводить уравнения к формам, содержащим наименьшее число постоянных (если это возможно).

3. Интегрирование уравнений кинетики реакций при постоянном объеме

В этом случае интегрирование уравнений не требует учета изменения объема реакционной системы, и потому оно оказывается несложным для простых кинетических зависимостей.

При интегрировании выражений для скорости реакции в системе при постоянном объеме (статической системе) обычно принимается упрощающее предположение об осуществлении «квазистационарного состояния» в каждой точке реакционного пространства [487]. Для гетерогенной каталитической реакции это означает, что состояние поверхности катализатора в каждый данный момент времени практически не отличается от состояния ее при сохранении неизменными неопределенно долгое время

* В зарубежной литературе часто используют термин «дифференциальный реактор» для обозначения реактора, при проведении процесса, в котором можно обойтись без интегрирования кинетических зависимостей. Однако применяемые для такой цели реакторы фактически не являются безградиентными, потому мы не будем пользоваться этим термином.

соответствующих мгновенных концентраций компонентов реакции [299, 753]. В частности, при этом отсутствует воздействие реакционной смеси на катализатор и его активность сохраняется постоянной.

Рассмотрим для примера реакцию, кинетика которой выражается уравнением:

$$v = kP_A^n, \quad (\text{IX.55})$$

где P_A — парциальное давление исходного вещества. Этому уравнению отвечает кинетика ряда реакций, рассмотренных в главе V (разложение сурьмянистого водорода, закиси азота и др.). Скорость реакции в рассматриваемом случае может быть выражена уравнением (IX.16a), откуда:

$$-\frac{dP_A}{d\tau} = k'P_A^n \quad (\text{IX.56})$$

(постоянные включены в константу скорости).

При изменении времени контакта от $\tau=0$ до τ давление исходного вещества изменяется от P_A^0 до P_A , т. е.

$$-\int_{P_A^0}^{P_A} \frac{dP_A}{P_A^n} = k' \int_0^\tau d\tau. \quad (\text{IX.57})$$

В результате интегрирования уравнения (IX.57) получаем зависимость

$$\frac{1}{(1-n)} [(P_A^0)^{(1-n)} - P_A^{1-n}] = k\tau \quad (\text{IX.58})$$

или

$$P_A = [(P_A^0)^{(1-n)} - k'\tau]^{1/(1-n)} \quad (\text{IX.59})$$

[множитель $(1-n)$ включен в константу k'].

Уравнение (IX.59) представляет собой интегральную форму уравнения (IX.56), позволяющую сравнить его с опытом. Оно является конкретным выражением общей интегральной зависимости (IX.53) при

$$\Phi(\tau) = [(P_A^0)^{(1-n)} - k'\tau]^{1/(1-n)}.$$

Если выразить давление исходного вещества через степень превращения x , т. е.

$$P_A = P_A^0(1-x), \quad (\text{IX.60})$$

то уравнение (IX.59) может быть переписано в виде:

$$k = \frac{1}{(n-1)\tau} [(1-x)^{(1-n)} - 1]. \quad (\text{IX.61})$$

В табл. 14 даны выражения уравнений в интегральной форме, отвечающих исходному уравнению (IX.56) для разных порядков реакции n [9].

От интегральной формы кинетических зависимостей легко перейти к выражениям, связывающим время протекания реакции до определенной степени превращения, например до $x = 1/2$ («полупериод реакции» $\tau_{1/2}$), с исходным давлением или концентрацией. Эти выражения приведены в табл. 15. Как видно, если реакция протекает по уравнению I порядка, величина полупериода ее не должна зависеть от исходного давления. Зависимость $\tau_{1/2}$ от P_0 обусловлена порядком реакции и о нем можно

Кинетические уравнения в интегральной форме для разных порядков реакций (n), идущих при постоянном объеме

n	Уравнение	Размерность константы скорости
0	$k = x/\tau$	$\frac{[\text{концентрация}]}{[\text{время}]}$
0,5	$k = \frac{2}{\tau} [1 - (1-x)^{1/2}]$	$\frac{[\text{концентрация}]^{1/2}}{[\text{время}]}$
1	$k = \frac{1}{\tau} \lg \frac{1}{1-x}$	$[\text{время}]^{-1}$
1,5	$k = \frac{2}{\tau} \left[\frac{1}{(1-x)^{1/2}} - 1 \right]$	$\frac{[\text{концентрация}]^{-1/2}}{[\text{время}]}$
2	$k = \frac{1}{\tau} \frac{x}{1-x}$	$[\text{концентрация}]^{-1} \cdot [\text{время}]^{-1}$
3	$k = \frac{1}{2\tau} x \frac{(2-x)}{1-x}$	$[\text{концентрация}]^{-2} \cdot [\text{время}]^{-1}$
n	$k = \frac{1}{(n-1)\tau} [(1-x)^{1-n} - 1]$	$[\text{концентрация}]^{-(n-1)} \cdot [\text{время}]^{-1}$

судить по характеру этой зависимости. Графические приемы определения порядка реакции для некоторых случаев описаны в работе [754].

Вен Шуан-чан [755] дает выражение, связывающее время протекания реакции до степеней превращения x' и x'' с порядком реакции:

Таблица 15

Выражения полупериода реакции ($\tau_{1/2}$) при постоянном объеме для разных порядков реакции (n)

n	$\tau_{1/2}$
0	$\frac{1}{2} \frac{P_0}{k}$
1	$\frac{\ln 2}{k}$
2	$\frac{1}{k} P_0^{-1}$
n	$\frac{1}{(1-n)k} P_0^{1-n} \left(1 - \frac{1}{2^{1-n}} \right)$

$$\frac{\tau_{x'}}{\tau_{x''}} = \frac{(1-x')^{1-n} - 1}{(1-x'')^{1-n} - 1} \quad (\text{IX.62})$$

Соотношение (IX.62) позволяет определить порядок реакции из опыта при одном исходном давлении, если измерены величины $\tau_{x'}$ и $\tau_{x''}$. При $n=1$ уравнение (IX.62) приводит к неопределенности и после ее раскрытия заменяется соотношением:

$$\frac{\ln [1/(1-x')]}{\ln [1/(1-x'')]} = \frac{\tau_{x'}}{\tau_{x''}} \quad (\text{IX.63})$$

Как видно из этих соотношений, порядок реакции зависит не от абсолютных значений $\tau_{x'}$ и $\tau_{x''}$, а от их отношения. В табл. 16 приведены вычисленные в работе [755] величины n , отвечающие разным значениям $\tau_{x'}/\tau_{x''}$. Простой графический метод определения n предложен Р. Вилькинсоном [1251].

Таким образом, если кинетическое уравнение реакции можно свести к уравнению вида (IX.56), то его интегрирование производится достаточно просто при разных значениях порядка реакции.

Сложнее случаи, когда, например, кинетика реакции $A_1 + A_2 = A_3$ выражается в общем виде уравнением:

$$\omega = \vec{k} P_1^{n_1} P_2^{n_2} P_3^{n_3} - \overleftarrow{k} P_1^{n'_1} P_2^{n'_2} P_3^{n'_3} \quad (\text{IX.64})$$

Величины порядка реакции (n) в системе при постоянном объеме, при разных значениях $\tau x'/\tau x''$

n	$\frac{\tau_{1/2}}{\tau_{2/3}}$	$\frac{\tau_{1/2}}{\tau_{3/4}}$	$\frac{\tau_{1/4}}{\tau_{1/2}}$	$\frac{\tau_{1/3}}{\tau_{1/2}}$	$\frac{\tau_{1/3}}{\tau_{2/3}}$
-1,0	0,844	0,800	0,584	0,741	0,625
-0,5	0,800	0,739	0,542	0,705	0,564
0	0,750	0,667	0,500	0,667	0,500
0,5	0,693	0,587	0,457	0,628	0,435
1,0	0,630	0,500	0,415	0,585	0,369
1,5	0,566	0,414	0,374	0,543	0,307
2,0	0,500	0,333	0,334	0,500	0,250
2,5	0,436	0,261	0,295	0,456	0,199
3,0	0,375	0,200	0,269	0,417	0,156
4,0	0,269	0,111	0,196	0,339	0,130

Скорость реакции выразим уравнением, аналогичным (IX.16):

$$\omega = \frac{1}{spRT} \frac{dP_3}{d\tau} \quad (\text{IX.65})$$

Если общее начальное давление равно P_0 и доли веществ A_1 и A_2 в исходной смеси соответственно γ и $(1-\gamma)$, то их парциальные давления в любой момент протекания реакции равны:

$$P_1 = \gamma P_0 - P_3, \quad (\text{IX.66})$$

$$P_2 = (1-\gamma) P_0 - P_3 \quad (\text{IX.67})$$

(в исходный момент $P_3=0$).

Подставляя выражения (IX.65)—(IX.67) в уравнение (IX.39), получаем:

$$\begin{aligned} \frac{dP_3}{d\tau} = & \vec{k}' (\gamma P_0 - P_3)^{n_1} [(1-\gamma) P_0 - P_3]^{n_2} P_3^{n_3} - \\ & - \vec{k}' (\gamma P_0 - P_3)^{n_1'} [(1-\gamma) P_0 - P_3]^{n_2'} P_3^{n_3'} \end{aligned} \quad (\text{IX.68})$$

или

$$\begin{aligned} \frac{dP_3}{d\tau} = & \vec{k}' P_3^{n_3} (\gamma P_0 - P_3)^{n_1} [(1-\gamma) P_0 - P_3]^{n_2} \times \\ & \times \left[1 - \frac{(\gamma P_0 - P_3)^{n_1' - n_1} [(1-\gamma) P_0 - P_3]^{n_2' - n_2} P_3^{n_3' - n_3}}{K^{1/n_L}} \right], \end{aligned} \quad (\text{IX.69})$$

где K — константа равновесия, n_L — стехиометрическое число. Отсюда:

$$\begin{aligned} & \vec{k}' \tau = \\ = & \int_0^{P_3} \frac{dP_3}{P_3^{n_3} (\gamma P_0 - P_3)^{n_1} [(1-\gamma) P_0 - P_3]^{n_2} \left[1 - \frac{(\gamma P_0 - P_3)^{n_1' - n_1} [(1-\gamma) P_0 - P_3]^{n_2' - n_2} P_3^{n_3' - n_3}}{K^{1/n_L}} \right]} \end{aligned} \quad (\text{IX.70})$$

В зависимости от значений показателей степеней интеграл в уравнении (IX.70) берется в простых квадратурах, или это уравнение решается путем численного интегрирования для разных τ и P_3 .

При $n_1 = n_2 = n_3 = 1$ и $n_1' = n_2' = n_3' = 0$,

т. е. если кинетика реакции отвечает уравнению

$$\omega = \vec{k}P_1P_2 - \bar{k}P_3, \quad (\text{IX.71})$$

интегрирование приводит к выражению:

$$k = \frac{1}{\tau} \lg \frac{1 + k' P_3}{1 + k'' P_3}, \quad (\text{IX.72})$$

где k' и k'' — постоянные, зависящие от \vec{k} , K , P_0 и γ .

Для реакции $A_1 = A_2 + A_3$, кинетика которой (если можно пренебречь влиянием обратной реакции) отвечает уравнению

$$v = k \frac{P_1}{P_3}, \quad (\text{IX.73})$$

имеем, так как

$$P_1 = (1-x)P_0, \quad (\text{IX.74})$$

$$P_3 = xP_0, \quad (\text{IX.75})$$

$$v = \frac{P_0}{RT_{sp}} \frac{dx}{d\tau}, \quad (\text{IX.76})$$

где x — степень превращения,

$$\frac{dx}{d\tau} = k \frac{(1-x)}{x} \quad (\text{IX.77})$$

(начальное давление и другие постоянные включены в константу).

Интегрирование этого уравнения приводит к выражению:

$$k = \frac{1}{\tau} \lg \frac{1}{1-x} - \frac{x}{\tau}. \quad (\text{IX.78})$$

Если кинетика той же реакции отвечает уравнению:

$$v = \frac{k_1 P_1}{1 + k'_1 P_3}, \quad (\text{IX.79})$$

то

$$\frac{dx}{d\tau} = k' \frac{(1-x)}{1 + k'x}, \quad (\text{IX.80})$$

где

$$\left. \begin{aligned} k' &= k_1 P_0, \\ k'' &= k'_1 P_0. \end{aligned} \right\} \quad (\text{IX.81})$$

Отсюда после интегрирования получается [1]:

$$k' = \frac{1 + k''}{\tau} \lg \frac{1}{1-x} - \frac{k'_1}{\tau} x. \quad (\text{IX.82})$$

Итак, мы видим, что интегрирование уравнений для реакций, идущих при постоянном объеме, осуществляется относительно просто, хотя конечные выражения в достаточно простой форме могут быть получены лишь в немногих случаях. Учет обратной реакции приводит иногда к сложным выражениям. Поэтому для первоначальной проверки справедливости предполагаемого уравнения целесообразно его сравнивать с опытом вдали от равновесия, в более простой форме, когда влиянием обратной реакции можно пренебречь.

Различные формы выражений кинетических уравнений реакций в системе при постоянном объеме приведены в монографии С. Воласа [15].

4. Интегрирование кинетических уравнений реакций при постоянном давлении

Как указывалось выше, интегрирование кинетических уравнений реакций при постоянном давлении требует учета изменения объема реакционной системы, если процесс идет с изменением числа молекул (в объемной фазе) и в уравнение входят величины, связанные с объемом компонентов реакции.

При интегрировании уравнений кинетики реакции, идущих при постоянном давлении в проточной системе предполагается, что в стационарных условиях при постоянных объемной скорости, температуре и исходном составе смеси в каждом сечении катализатора, характеризующем слой бесконечно-малой длины, концентрации компонентов реакции и скорость реакции не изменяются во времени. Это означает, что в каждом сечении должно быть выполнено условие:

$$\left(\frac{\partial \omega}{\partial t}\right)_l = 0, \quad (\text{IX.83})$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial t}\right)_l = 0. \quad (\text{IX.84})$$

При составлении выражений для скорости реакции в проточной системе и интегрировании кинетических уравнений предполагается осуществление процесса в режиме «идеального вытеснения» [756] (по принципу «поршневого потока»). Это означает, что движущиеся в реакторе частицы непрерывно заменяются вновь поступающими без заметного влияния продольной диффузии, «стеночного эффекта» — изменения профиля скоростей потока вдоль сечения реактора, перпендикулярно к потоку и т. п. Такое предположение является определенной идеализацией условий протекания процесса в проточной системе; в действительности может быть только приближение к режиму идеального вытеснения. Условия его осуществления рассмотрены в главе XIII.

Для рассмотрения интегрирования при постоянном давлении возьмем в качестве примера реакцию $A_1 + A_2 = A_3$, скорость которой примем отвечающей уравнению (IX.64).

Состав исходной смеси задается соотношением

$$P_1 : P_2 = \delta \quad (\text{IX.85})$$

(при отсутствии продукта реакции). Тогда парциальные давления компонентов реакции определяются выражениями:

$$\left. \begin{aligned} P_1 &= \frac{\delta}{1+\delta}(1-y)P, \\ P_2 &= \frac{1}{1+\delta}(1-y)P, \\ P_3 &= yP, \end{aligned} \right\} \quad (\text{IX.86})$$

где P — общее давление, y — молярная доля A_3 .

В соответствии с уравнением (IX.47), в данном случае

$$U = \frac{U_0}{1+y} \quad (\text{IX.87})$$

(U — скорость потока на выходе с катализатора).

Скорость реакции, в соответствии с уравнением (IX.52), выразим следующим образом:

$$v = \frac{P}{RT_{sp}(1+y)} \frac{dy}{d(1/V_0)}, \quad (\text{IX.88})$$

где V_0 — объемная скорость на входе в слой катализатора при $y=0$.

Отсюда из уравнений (IX.64), (IX.86) и (IX.88) следует:

$$\frac{dy}{d\left(\frac{1}{V_0}\right)} = \frac{\bar{k} \delta^{n_1} P^{\Sigma n} (1-y)^{n_1+n_2-1} y^{n_3} (1-y^2)}{(1+\delta)^{n_1+n_2}} - \frac{\bar{k} P^{\Sigma n'} (1-y)^{n'_1+n'_2-1} \delta^{n'_1} y^{n'_3} (1-y^2)}{(1+\delta)^{n'_1+n'_2}}, \quad (\text{IX.89})$$

где

$$\left. \begin{aligned} \Sigma n &= n_1 + n_2 + n_3, \\ \Sigma n' &= n'_1 + n'_2 + n'_3. \end{aligned} \right\} \quad (\text{IX.89a})$$

Постоянные RT , ρ , s и численные множители включены в константы \bar{k} и \bar{k}' . Преобразование уравнения (IX.89) дает:

$$\frac{dy}{d\left(\frac{1}{V_0}\right)} = \frac{\bar{k} \delta^{n'_1} P^{\Sigma n'}}{(1+\delta)^{n'_1+n'_2}} (1-y)^2 \left[K^{1/n_L} \frac{P^{\Sigma n - \Sigma n'} \delta^{n_1 - n'_1} (1-y)^{n_1+n_2-1} y^{n_3}}{(1+\delta)^{n_1+n_2-n'_1-n'_2}} - (1-y)^{n'_1+n'_2-1} y^{n'_3} \right] \quad (\text{IX.90})$$

(K — константа равновесия, n_L — стехиометрическое число реакции). Отсюда:

$$V_0 \int_0^y \frac{dy}{[k^* (1-y)^{n_1+n_2-n'_1-n'_2} y^{n_3-n'_3} - 1] (1-y^2) (1-y)^{n'_1+n'_2-1} y^{n'_3}} = k \quad (\text{IX.90a})$$

(постоянные величины включены в константы k^* и k).

Как видно из уравнений (IX.90) и (IX.90a), константа скорости k при данном методе разделения переменных пропорциональна константе скорости обратной реакции \bar{k} .

Таким образом, мы получаем зависимость между степенью превращения и объемной скоростью, определяемую характером исходного кинетического уравнения.

Интеграл в уравнении (IX.90a) может быть взят точно или приближенно в зависимости от значений показателей степеней.

При малых степенях превращения (или когда равновесные выходы малы) $y \ll 1$ и уравнение (IX.90a) упрощается:

$$V_0 \int_0^y \frac{dy}{(k^* - y^{n'_3-n_3}) y^{n_3}} = k. \quad (\text{IX.91})$$

Если $y^{n'_3-n_3} \ll k^*$, то тогда:

$$V_0 y^{1-n_3} = k, \quad (\text{IX.91a})$$

или

$$y = k_1 V_0^{-1/(1-n_3)}. \quad (\text{IX.92})$$

Таким путем находится показатель степени n_3 . Аналогичным образом могут быть определены и другие показатели степени.

Приведенный пример показывает путь интегрирования кинетических уравнений реакций, изучаемых в проточной системе. Некоторые общие вопросы интегрирования кинетических уравнений реакций, идущих с изменением объема, рассматривает К. Лейдлер [660].

Для реакции синтеза аммиака при давлениях, близких к атмосферному, равновесный выход аммиака очень мал (при температуре 450°C и 1 атм он равен 0,21%) и тогда необходимость учета изменения объема реакционной системы отпадает. Интегрирование кинетического уравнения (V.247) при $\alpha' = 0,5$ (с учетом обратной реакции) приводит в данном случае к выражению [104]:

$$k = -0,5\gamma^{1,5}P^{0,5}V \ln(1-x^2), \quad (\text{IX.93})$$

где V — объемная скорость, при малых равновесных выходах практически не зависящая от степени превращения, x — степень достижения равновесия (относительный выход), т. е.

$$x = \frac{c_{\text{NH}_3}}{(c_{\text{NH}_3})_{\text{равновесн}}}, \quad (\text{IX.93a})$$

(c_{NH_3} — концентрация аммиака в смеси), коэффициент γ показывает отклонение исходного состава азото-водородной смеси от стехиометрического, т. е.

$$\gamma = \frac{P_{\text{H}_2}}{0,75P}, \quad (\text{IX.93b})$$

а величина k связана с константой скорости обратной реакции \bar{k} соотношением:

$$k = \frac{273\bar{k}}{0,75^{1,5}T} [\text{атм}]^{1,5} [\text{час}]^{-1}. \quad (\text{IX.94})$$

Для этой же реакции при высоких давлениях (когда равновесные выходы велики и изменением объема пренебречь нельзя) и стехиометрическом составе исходной смеси получается выражение [104, 757]:

$$k = P^{0,5}V_0 \int_{y'}^{y''} \frac{y(1-y)^{1,5} dy}{(1+y)^2 [L^2(1-y)^4 - y^2]}, \quad (\text{IX.94a})$$

где y — молярная доля аммиака в смеси,

$$L = \frac{y^*}{(1-y^*)^2}, \quad (\text{IX.94b})$$

(y^* — равновесное значение y).

При этом величины y' и y'' отвечают значениям молярной доли аммиака соответственно на входе и на выходе с катализатора. Интеграл в уравнении (IX.94a) может быть представлен разностью:

$$\int_{y'}^{y''} \frac{y(1-y)^{1,5} dy}{(1+y)^2 [L^2(1-y)^4 - y^2]} = I(y'') - I(y'), \quad (\text{IX.95})$$

где

$$I(y) = \int_0^y \frac{y(1-y)^{1.5} dy}{(1+y)^2 [L^2(1-y)^4 - y^2]}. \quad (\text{IX.95a})$$

Величины $I(y)$ вычисляются приближенно с помощью формулы [757]:

$$I(y) = -\frac{1}{2}(1-y)^{3.5} \ln \left[1 - \frac{y^2}{L^2(1-y)^4} \right], \quad (\text{IX.96})$$

или, при небольших y :

$$I(y) = \frac{1}{2} \left(\frac{y}{L} \right)^2. \quad (\text{IX.96a})$$

Точное вычисление значений $I(y)$ с помощью электронной машины выполнено О. А. Стрельцовым, Е. Л. Ющенко и Л. Н. Иваненко [758].

Аналогичным образом могут быть проинтегрированы кинетические уравнения реакций, идущих с увеличением объема, например реакции $A_1 = A_2 + A_3$.

М. Я. Каган и Н. А. Щеглова [580] показали, что скорость дегидрирования циклогексана в бензол на платиновом катализаторе характеризуется уравнением реакции I порядка, которое авторы записывают следующим образом:

$$(1 + 3x)c_1^0 \frac{dx}{d\tau'} = kc_1^0(1-x) \quad (\text{IX.97})$$

(x — степень превращения, c_1^0 — начальная концентрация C_6H_{12} , множитель 3 появляется потому, что здесь $\Delta\nu=3$).

В уравнении (IX.97) величина τ' означает условное время контакта которое в работе [580] выражается уравнением, аналогичным уравнению (IX.19). Учет изменения объема при реакции здесь осуществляется путем введения множителя $(1+3x)$. Интегрирование уравнения (IX.97) приводит к выражению [580]:

$$k = \frac{1}{\tau'} \left(4 \ln \frac{1}{1-x} - 3x \right). \quad (\text{IX.97a})$$

Таким образом, основная задача, возникающая при интегрировании кинетических уравнений при постоянном давлении, — правильное написание выражения скорости реакции, с учетом ее особенностей.

Указанный вопрос был поставлен в общей форме Г. М. Панченковым [21, 759], который дает выражение скорости реакции в виде:

$$v = \frac{c_{A_j}^0 dx}{S_0 dl}, \quad (\text{IX.98})$$

где $c_{A_j}^0$ — исходная концентрация компонента A_j (в молях), x — степень превращения на расстоянии l от начала слоя катализатора, S_0 — поверхность, приходящаяся на единицу длины слоя катализатора.

Подставляя выражение (IX.98) в соответствующие кинетические уравнения и интегрируя их, Г. М. Панченков получает разные уравнения в интегральной форме.

О. Хоуген и К. Вотсон [8], а также С. Волас [15] и Дж. Смит [12] выражают скорость реакции в проточной системе следующим образом:

$$\frac{W}{U^*} = \int_0^x \frac{dx}{f(x)}. \quad (\text{IX.99})$$

Это выражение получается из рассмотрения материального баланса реакционной смеси, проходящей через бесконечно-тонкий слой катализатора.

затора. Подставляя различные кинетические зависимости $f(x)$ и интегрируя, авторы получают разные выражения в интегральной форме, примеры которых приведены в указанных монографиях [8, 12, 15] (здесь U^* — вссовая скорость; см. следующий параграф).

Если реакция идет без изменения числа молекул или в условиях, когда изменением объема можно пренебречь (при малых степенях превращения), то интегрирование кинетических уравнений может быть произведено аналогично интегрированию их для реакций при постоянном объеме.

Итак, интегрирование уравнений кинетики реакции при постоянном давлении (в проточной системе) сводится к следующему:

1) составляется выражение для скорости реакции в дифференциальной форме, с учетом возможного изменения числа молекул в ходе реакции;

2) составляются выражения для концентраций (или парциальных давлений) компонентов реакции, содержащие одну переменную (степень превращения, молярную долю продукта, относительный выход и т. п.), входящую в выражение скорости реакции;

3) указанные выражения подставляются в соответствующее кинетическое уравнение в дифференциальной форме, в общем случае, с учетом обратной реакции;

4) производятся разделение переменных и соответствующие упрощения;

5) производится интегрирование в пределах степеней превращения от 0 до x или от x_1 до x_2 и поверхности, объема, веса или длины слоя катализатора соответственно от 0 до S , W , G или l ;

6) в случае сложных выражений, которые невозможно проинтегрировать обычным путем, производится численное или графическое интегрирование (или с помощью счетно-решающих машин).

В результате получается зависимость между степенью превращения (долей продукта, относительным выходом и т. п.) и объемной скоростью, дающая возможность вычислить значения констант скорости и проверить, сохраняется ли их постоянство при изменении параметров процесса (объемной скорости, исходного состава смеси, давления).

Некоторые общие и частные вопросы кинетики реакций в проточной системе рассматривают многие исследователи (например, А. А. Баладин [482, 672], А. В. Фрост [647, 760], Г. М. Панченков [21, 759], Х. Хольборт [761], А. А. Введенский [762], С. Я. Пшежецкий и Р. Н. Рубинштейн [763], М. Ф. Нагиев [484]. В работах С. З. Рогинского и О. М. Тодеса [593, 594, 764] дается анализ динамики каталитического процесса на длинном слое катализатора в условиях постоянства его активности, а также в ходе старения катализатора и его отравления. Авторы рассматривают условия установления стационарного состояния потока для разных кинетических зависимостей, распределение концентраций вдоль слоя катализатора, зависимости их от разных параметров, в основном ограничиваясь случаем малых концентраций, когда можно пренебречь изменением объема при реакции.

5. Некоторые частные методы интегрирования кинетических уравнений в проточной системе

Здесь мы кратко рассмотрим основные характерные особенности некоторых популярных методов подхода к составлению и интегрированию кинетических уравнений в проточной системе, а также особенности получаемых таким путем уравнений в интегральной форме. Эти методы

широко освещены в литературе, потому мы не будем касаться приемлемых в них математических приемов и этапов интегрирования.

1. Метод А. А. Баландина [482, 672].

А. А. Баландин впервые рассмотрел в общем виде вопрос о том, какое кинетическое уравнение должно отвечать мономолекулярной реакции на поверхности (т. е. реакции, в элементарном акте которой преращается одна адсорбированная молекула, например при дегидрировании, дегидратации, крекинге), идущей с увеличением числа молекул проточной системе, с возможным вытеснением исходного вещества прдуктами реакции и посторонними веществами. Общее уравнение, соответствующее этому случаю, дается в дифференциальной и интегральных формах. Здесь мы только резюмируем основные особенности этого метода (учитывая, что он подробно описан [482, 483, 672]) и исходные предположения:

1) Рассматриваются реакции типа $A_1 = \sum \nu_j A_j$, а именно реакции дегидрирования, дегидратации, крекинга.

2) Реакция протекает в идеальном адсорбированном слое или в квазиоднородной поверхности катализатора [398].

3) Скорость процесса определяется скоростью поверхностного акта реакции; такое обобщение делается на основании результатов опыта по отравлению осмиевого катализатора при дегидрировании декалина [765], а также изучения дегидрирования бутана и бутилена с помощью меченого углерода [473].

4) В общем случае все компоненты реакции адсорбируются на активных участках поверхности катализатора и каждый занимает одно место.

5) Скорость реакции пропорциональна доле поверхности, занятой исходным веществом:

$$v = k\theta_{A_1}. \quad (\text{IX.10})$$

Это формально означает, что опускается множитель $\theta_0^{\Delta\nu}$ в выражении закона действующих поверхностей (IV.20), согласно которому, как указывалось в главе IV, скорость реакции в данном случае должна была бы быть выражена следующим образом:

$$v = k\theta_{A_1}\theta_0^{\Delta\nu}. \quad (\text{IX.100})$$

Последнее может указывать на применимость уравнения (IX.100) лишь при малых степенях покрытия поверхности, когда множитель $\theta_0^{\Delta\nu}$ близок к единице и когда обратной реакцией можно пренебречь, или же, что одно из продуктов реакции выделяется непосредственно в газовую фазу (что противоречило бы исходным предпосылкам)*. Это возможно также и при таком геометрическом расположении, когда образующиеся продукты в сумме занимают ту же поверхность, что и исходное вещество, т. е. $\sum \nu_j' = \nu_1$ и $\Delta\nu = 0$.

6) Обратная реакция не учитывается. Поэтому исходное уравнение в дифференциальной форме записывается следующим образом:

$$\frac{dm}{dt} = kS_1\sigma \frac{a_1 P_1}{1 + \sum a_j P_j}, \quad (\text{IX.101})$$

где m — число молей прореагировавшего вещества A_1 на слое катализатора.

* Множитель $\theta_0^{\Delta\nu}$ можно считать фактически учитываемым в уравнении (IX.100) косвенно тем, что в соответствии с теорией гидрогенизации [426] принимается активация водорода и органической молекулы на разных местах поверхности. С этой точки зрения величина θ_{A_1} относится к местам, активирующим органические молекулы. Тогда уравнение (IX.100) применимо и при больших заполнениях поверхности (личное сообщение А. А. Баландина автору).

длиной l , S_1 — величина активной поверхности, приходящаяся на единицу длины слоя катализатора и единицу его сечения σ .

После разделения переменных, соответствующих подстановок и интегрирования получается следующее общее уравнение в интегральной форме:

$$(\mu + \lambda M_1) \ln \frac{M_1}{M_1 - m} - \lambda m = \kappa l, \quad (\text{IX.102})$$

где M_1 — число молей исходного вещества, подаваемых на катализатор в единицу времени. Постоянные κ , μ , λ имеют следующий смысл:

$$\left. \begin{aligned} \kappa &= k S_1 P \sigma a_1, \\ \mu &= \sum M_j + P \sum a_j M_j, \\ \lambda &= \sum v_j + P \sum a_j v_j \end{aligned} \right\} \quad (\text{IX.103})$$

($\sum M_j$ — число молей всех веществ, в том числе исходного вещества, продуктов реакции и посторонних веществ, вводимых в единицу времени в систему, P — общее давление).

Как видно, постоянные, входящие в уравнение (IX.102), зависят от общего давления в системе, от исходной скорости потока и от величин адсорбционных коэффициентов. Постоянные не зависят от исходного разбавления смеси. Отсюда следует, что при данной форме написания уравнения (IX.102) и приведенных выше значениях постоянных основной формой проверки уравнения является варьирование исходного состава смеси. Проверка уравнения варьированием исходной объемной скорости требует другой формы разделения переменных.

При $m \ll M_1$, т. е. при малых степенях превращения, уравнение (IX.102) переходит в уравнение нулевого порядка. Такой переход возможен только в том случае, когда знаменатель исходного уравнения (IX.101) представляет собой сумму слагаемых, включая исходное вещество или единицу.

Уравнения (IX.102) — (IX.103) упрощаются тем, что пренебрегается находящимися в постоянных слагаемыми, которые не зависят от давления P (по сравнению со слагаемыми, зависящими от P). Тогда слагаемые, содержащие P , сокращаются, и постоянные уже не зависят от давления, а выражаются вместо уравнений (IX.103) следующим образом:

$$\left. \begin{aligned} \kappa &= k S_1 \sigma a_1, \\ \mu &= \sum a_j M_j, \\ \lambda &= \sum a_j v_j. \end{aligned} \right\} \quad (\text{IX.104})$$

Возможность такого упрощения А. А. Баландин обосновывает экспериментальными данными [766, 767], согласно которым для реакций дегидрирования метилциклогексана на платине и циклогексанола на меди выход продуктов не зависит от давления, начиная от атмосферного и до нескольких миллиметров ртутного столба. Независимость выхода продуктов дегидратации спирта на окиси алюминия от давления наблюдалась также в работе А. Х. Борка и С. В. Кирилловой [768] при использовании того же метода, что и в работах [766, 767].

Это упрощение эквивалентно пренебрежению в знаменателе уравнения (IX.101) единицей по сравнению с другими членами. Такое пренебрежение, как указывалось, возможно в области больших заполнений поверхности.

Если реакция протекает в области малых покрытий поверхности, уравнения (IX.101) и (IX.102) переходят в уравнения реакции I порядка. Рассматриваемый метод предусматривает разбавление исходного вещества другими адсорбирующимися веществами, поэтому суммарная

область средних заполнений поверхности может сохраняться и при малых покрытиях ее данным исходным веществом.

Приведенные выше уравнения были использованы А. А. Баландиным для вычисления адсорбционных коэффициентов (см. следующий параграф).

Метод, близкий к описанному, применен для процессов крекинга, с учетом обратной реакции [771].

Анализ некоторых вопросов, связанных с применением уравнения (IX.102), дан в статье В. Х. Матюшенко [1190].

В работах А. Х. Борка [495—498, 768—770], начатых им совместно с А. А. Баландиным [495], для реакций дегидрирования и дегидратации спиртов используется уравнение (IX.101), которое после пренебрежения единицей в знаменателе приводится к виду:

$$v = k' \frac{a_1(M_1 - m)}{a_1(M_1 - m) + a_2m + a_3m + a_4M_4} \quad (\text{IX.105})$$

Последнее слагаемое в уравнении (IX.105) относится к постороннему веществу, присутствующему в системе.

При

$$\frac{a_2}{a_1} + \frac{a_3}{a_1} = 1 \quad (\text{IX.106})$$

уравнение (IX.105) переходит в уравнение

$$v = k' \frac{(M_1 - m)}{M_1 + a_4M_4}, \quad (\text{IX.107})$$

т. е. в уравнение реакции I порядка:

$$v = k''(M_1 - m) \quad (\text{IX.108})$$

(исходная скорость потока постоянна).

Интегрирование этого уравнения после разложения в ряд и ограничения первым членом разложения приводит к выражениям:

$$k = \frac{M_1m}{M_1 - \frac{m}{2}} \quad (\text{IX.109})$$

(в отсутствие постороннего вещества) и

$$k = \left[M_1 + \frac{a_4}{a_1} M_4 \right] \frac{m}{M_1 - \frac{m}{2}} \quad (\text{IX.110})$$

(при наличии постороннего вещества в системе).

Таким образом, уравнения (IX.109) и (IX.110) являются приближенной интегральной формой обычного уравнения реакции I порядка. А. Х. Борк, однако, рассматривает выполнимость уравнений (IX.109) и (IX.110) как доказательство справедливости соотношения (IX.106). Как уже отмечалось в главах IV и V, уравнение реакции I порядка, как и другие кинетические уравнения, могут отвечать различным механизмам процесса. Поэтому факт выполнения уравнения I порядка сам по себе еще не указывает на наличие соотношения (IX.106) в области больших заполнений поверхности.

А. В. Фрост [647, 760, 772—774, 1235], рассматривая вслед за А. А. Баландиным кинетику реакций $A_1 = \sum v_j A_j$, исходил в основном из тех же предпосылок. В работах Фроста с сотрудниками:

1) рассматривается реакция в идеальном адсорбированном слое

2) предполагается, что лимитирующей стадией является поверхностный акт реакции;

3) не учитывается множитель θ_0 в исходном уравнении закона действующих поверхностей*;

4) предполагается, что адсорбируются в общем случае все компоненты реакции, причем каждый из них занимает на поверхности одно место;

5) пренебрегается обратной реакцией.

Скорость реакции в этих работах выражается в виде:

$$v = \frac{\partial^2 x}{\partial S \partial \tau} \quad (\text{IX.111})$$

или

$$v = \frac{U_0 dx}{S_0 dt}, \quad (\text{IX.112})$$

где S_0 — величина поверхности катализатора, приходящаяся на единицу длины слоя.

Исходя из уравнения (IX.101) и интегрируя его, А. В. Фрост получает уравнение в интегральной форме:

$$U_0 \ln \frac{1}{1-x} = k' + k'' U_0 x, \quad (\text{IX.113})$$

где U_0 — исходная скорость потока, x — степень превращения,

$$k' = \frac{a_1 k S_0}{1 + \Delta v + P \sum_2^i a_j + \delta \left(1 + \frac{a_j P}{v_j}\right)}, \quad (\text{IX.114})$$

$$k'' = \frac{\Delta v - a_1 P + P \sum_2^i a_j}{1 + \Delta v + P \sum_2^i a_j + \delta \left(1 + \frac{a_j P}{v_j}\right)}. \quad (\text{IX.115})$$

В уравнениях (IX.114) и (IX.115) величина δ — степень разбавления исходного вещества другими веществами. В отсутствие разбавления, т. е. когда $\delta = 0$, последнее слагаемое в знаменателе выпадает.

Как видно, уравнение (IX.113) аналогично уравнению (IX.102), отличаясь от него способом группировки постоянных. Постоянные в уравнении (IX.113) не содержат величин, зависящих от скорости потока. Поэтому основным путем проверки является в данном случае варьирование времени контакта, т. е. скорости потока.

Постоянные уравнения (IX.113) содержат величину давления; зависимость их от давления может быть найдена из соотношения [775]:

$$\frac{1 + k''}{k'} = \frac{1}{k S_0 l} + \frac{1}{a_1 k S_0 l P}. \quad (\text{IX.116})$$

Для проверки уравнения (IX.113) рекомендуется графический метод — нанесение величин $U_0 \ln \frac{1}{1-x}$ против $U_0 x$. Если при этом точки ложатся на прямую, то тогда делают вывод о выполнимости уравнения (IX.113) и находят величины постоянных из наклона прямой и отрезка, отсекаемого на оси ординат. Разумеется, такая проверка невозможна при малых значениях x , так как тогда благодаря тому, что $\ln \frac{1}{1-x} \approx x$, точки всегда будут ложиться на прямую (независимо от характера уравнения) с наклоном, равным единице.

* См. примечание на стр. 370.

Величина k'' , как видно из уравнения (IX.115), может быть написана следующим образом (для $\delta = 0$):

$$k'' = 1 - \frac{1 + a_1 P}{1 + \Delta v + P \sum_{j=2}^l v_j a_j}, \quad (\text{IX.11})$$

т. е. может изменяться в пределах $-\infty \leq k'' \leq 1$. Предельные случаи характеризуют бесконечно-большую адсорбцию исходного вещества или соответственно продуктов реакции, что представляется мало вероятным.

При малых значениях степеней превращения x разложение левой части уравнения (IX.113) в ряд с ограничением первым членом разложения приводит к уравнению реакции нулевого порядка, как и в случае уравнения (IX.102):

$$U_0 x = \frac{k'}{1 - k''}. \quad (\text{IX.11})$$

Как видно из соотношения (IX.118), при $k'' = 1$, правая часть его обращается в бесконечность; величинам $k'' > 1$ отвечали бы отрицательные значения $U_0 x$. Поэтому значения $k'' \geq 1$, если они и получаются при анализе опытных данных, должны указывать на неприменимость уравнения (IX.113), по крайней мере в области малых x .

Если в уравнении (IX.113) член $k'' U_0 x$ мал по сравнению с $U_0 \ln \frac{1}{1-x}$ то оно переходит в уравнение реакции 1 порядка

$$U_0 \ln \frac{1}{1-x} = k'. \quad (\text{IX.11})$$

Таким образом, в уравнении (IX.113) слагаемое $U_0 k'' x$ показывает отклонение закономерности скорости реакции от уравнения 1 порядка, а слагаемое $\ln \frac{1}{1-x}$ — отклонения от уравнения нулевого (порядка). Поэтому уравнение (IX.113) в полном виде справедливо при некоторых, не очень малых степенях превращения, когда уже нельзя ограничиться первым членом разложения в ряд $\ln \frac{1}{1-x}$ и нельзя пренебречь величиной $k'' x$ по сравнению с $\ln \frac{1}{1-x}$. При больших степенях превращения оно не может быть применено из-за влияния обратной реакции.

Если кинетика реакций отвечает уравнениям (IX.102) или (IX.113) то различия могут быть сведены к разным значениям постоянных, обусловленных той или иной адсорбционной способностью компонентов реакции. Изменения величин k'' не должны быть значительными, поскольку они не могут превышать единицу, а при малых k'' реализуется переход к уравнению 1 порядка.

В работе А. А. Войтехова [877] аналогичным образом рассматривается кинетика обратимой реакции, идущей в прямом и обратном направлениях по уравнению (X.100). Оно применяется для дегидрирования циклогексана, что неточно.

Таким образом, рассмотренные варианты различаются лишь способом группировки постоянных при интегрировании уравнения (IX.101) и рекомендациями проверки справедливости этого уравнения — варьированием исходного состава или скорости потока. Интегральные формы уравнения (IX.101), т. е. уравнения (IX.102) и (IX.113), фактически совпадают, на что было указано в работах [482, 776].

Как видно из изложенного, уравнения (IX.102) и (IX.113) в полном их виде могут быть справедливы в некоторой узкой области, при выполнении указанных исходных предпосылок. Они являются полезными общими формулами, однако логарифмическая форма часто делает их недостаточно чувствительными к опытной проверке.

В обзоре Ч. Претэра и Р. Лего [777] на примере реакции крекинга кумола отмечается, что кинстические уравнения в интегральной форме вообще часто не дают возможности их альтернативного выбора, ввиду малой чувствительности логарифмической формы уравнения. Как показали эти авторы, ряд кинетических зависимостей разных порядков в интегральной форме (например, уравнение нулевого, половинного, первого, второго порядков для степеней превращения, не превышающих 0,5), при варьировании времени контакта и графической проверке трудно отличить от уравнения (IX.113). Так, скорость реакции $A_1 = A_2 + A_3$, идущей с увеличением объема ($\Delta v = 1$), если кинетика ее отвечает уравнению I порядка, авторы выражают следующим образом:

$$v = (1 + x) P U_0 \frac{dx}{dW} = kP(1-x), \quad (\text{IX.120})$$

т. е.

$$\frac{dx}{dW} = k_1 \frac{U_0(1+x)}{1+x}. \quad (\text{IX.121})$$

После интегрирования это приводит к выражению:

$$U_0 \ln \frac{1}{1-x} - \frac{U_0 x}{2} = k'. \quad (\text{IX.122})$$

Уравнение (IX.122), как видно, также формально отвечает уравнению (IX.113) при $k'' = 1/2$, откуда могли бы быть даже сделаны выводы о значениях постоянных, входящих в константу k'' , и о торможении реакции ее продуктом.

Поэтому выводы, сделанные в ряде работ о том, что кинетика реакции отвечает уравнению (IX.113), не всегда оказываются достаточно обоснованными и не дают возможности судить об истинной форме кинетической зависимости в дифференциальной форме. Уравнение (IX.113) может аппроксимировать разные кинетические зависимости, в том числе и уравнения с дробными показателями степеней [777].

В некоторых работах, например [778], в уравнение (IX.113) подставляется сумма степеней превращения реакции в различных параллельных направлениях и делается вывод о выполнении в данном случае этого уравнения. Такой вывод нельзя считать обоснованным. Получение значений $k'' \approx 1$ (как, например, в той же работе [778]) может указывать на неприменимость данного уравнения.

Уравнение (IX.113), даже если достаточно убедительно показана его выполнимость, необязательно должно отвечать исходному уравнению (IX.101) и значениям постоянных, выражаемым уравнениями (IX.114) и (IX.115). Так, А. Я. Розовский и В. В. Щекин [779] показали, что кинетика реакции, протекающей во внутренне-диффузионной области (см. следующую главу), также может описываться уравнением (IX.113), но с другим смыслом постоянных:

$$k' = \frac{S \sqrt{krD^*}}{L \sqrt{2}(1 + \Delta v + \delta)}, \quad (\text{IX.123})$$

$$k'' = \frac{\Delta v - \frac{1}{4} B^*}{1 + \Delta v + \delta}, \quad (\text{IX.124})$$

где k — наблюдаемая константа скорости, V^* — параметр, зависящий от наблюдаемого порядка реакции, L и r — соответственно средняя длина и радиус пор катализатора, D^* — эффективный коэффициент диффузии. В работе В. Б. Романовского [780] отмечается, что это же уравнение (IX.113) описывает скорость реакции во внешне-диффузионной области.

Случаи, когда уравнение (X.113) характеризует протекание реакции в диффузионной области, можно отличить от других случаев постановкой специальных опытов (см. следующую главу).

Таким образом, результаты кинетических опытов, указывающие на справедливость уравнения (IX.113), еще не могут свидетельствовать о справедливости исходного уравнения (IX.101) (без дополнительных следований). При этом существенно, что исходная кинетическая зависимость в дифференциальной форме может отличаться от уравнения (IX.101), но приводит после интегрирования к тому же уравнению (IX.113). А. Я. Розовский [781] показал, что такое же уравнение получается и при других предположениях о лимитирующей стадии или в случае протекания реакции без лимитирующей стадии.

В работах П. Шнейдера и П. Мичка [782], П. Шнейдера и А. Я. Розовского [783] отмечается, что отсутствие линейной зависимости на графике $U_0 \ln \frac{1}{1-x} - U_0 x$ необязательно указывает, по мнению авторов, на невыполнение уравнения (IX.113), вследствие очень больших относительных ошибок определений значений констант этого уравнения. Следует иметь в виду и обратный случай, когда наличие линейной зависимости отнюдь не свидетельствует о выполнении исходных предпосылок уравнений (IX.101) и (IX.113). В то же время, авторы [783] указывают, что неточность в определении величин констант уравнения (IX.113) сказывается на значении энергии активации. Последнее возможно, если относительные ошибки определений констант при разных температурах одинаковы.

Аналогичный метод был применен Ю. П. Лапиным и А. В. Фростовым [785], и А. Я. Розовским, и А. В. Фростом [784] для интегрирования уравнений кинетики реакций, в которых на поверхности катализатора действуют два компонента, т. е. реакции $A_1 + \nu_2 A_2 = \sum \nu_j A_j'$. На основании тех же предпосылок, что и при постулировании уравнения (IX.101) было получено [785] уравнение в интегральной форме:

$$\frac{Sk'}{U_0} = D^2 x + \frac{(1+D)}{\delta-1} \ln \frac{1}{1-x} - \frac{(1+D\delta')^2}{\delta'-1} \ln \frac{\delta'}{\delta'-x}, \quad (\text{IX.114})$$

где S — поверхность катализатора, δ' — отношение скорости потока вещества A_2 к скорости потока вещества A_1 ($\delta \neq 1$). Постоянные k' и D определяются выражениями:

$$k' = \frac{ka_1 a_2 P^2}{(1 + \delta' + \delta'' + a_1 P + a_2 P \delta' + a_3 P \delta'')^2}, \quad (\text{IX.115})$$

$$D = \frac{\Delta \nu - a_1 P - a_2 P + P \sum_{j=3}^i a_j}{1 + \delta' + \delta'' + a_1 P + a_2 P \delta' + a_3 P \delta''}. \quad (\text{IX.116})$$

причем δ'' — степень разбавления вещества A_1 другими веществами, k — константа скорости в исходном дифференциальном уравнении.

К уравнению (IX.125) относятся в основном все замечания, сделанные выше в отношении уравнения (IX.113).

В работе И. М. Колесникова [786] на основании тех же предпосылок, что и в цитированных выше работах, получено кинетическое уравнение в интегральной форме для реакции гидрирования бензола, близкое к уравнению (IX.125).

В работах Г. М. Панченкова [468, 759, 787] были в общем виде проинтегрированы кинетические уравнения, составленные для разных случаев реакций и различной адсорбционной способности компонентов реакции. Г. М. Панченков исходит из следующих предпосылок:

- 1) реакция протекает в идеальном адсорбированном слое,
- 2) лимитирующей стадией является поверхностный акт реакции,
- 3) в выражении закона действующих поверхностей пренебрегается множителем $\theta_0^{\Delta v}$,
- 4) в большинстве случаев пренебрегается обратной реакцией.

Полученные конечные выражения, как уже отмечали А. Я. Розовский и В. В. Шекин [776], близки к приведенным выше. Проинтегрированные уравнения применены в основном к реакциям крекинга. В этих работах специально поставлен и рассмотрен вопрос о выражениях скорости реакции в потоке. Аналогичный вопрос рассматривается также в работах [22, 762, 1234].

Таким образом, варианты метода А. А. Баландина, различающиеся в основном способами группировки постоянных в интегральных выражениях, приводят к общим формулам, которые в ряде случаев могут оказаться полезными. Поскольку конечные выражения получаются в логарифмической форме, чувствительность их к изменениям соответствующих параметров оказывается невысокой. Эти выражения являются частными подходами и не могут быть универсальными. Выводы о выполнимости таких уравнений в интегральной форме, как и о смысле исходных постоянных, могут быть достаточно надежны при широком диапазоне варьирования параметров и детальном анализе механизма процесса.

2. Метод О. Хоугена и К. Вотсона [8, 789].

Эти авторы рассматривают кинетические уравнения в общем виде, исходя из разных предположений о лимитирующей стадии — характере адсорбции. Их подход характеризуется следующими основными особенностями:

- 1) рассматриваются реакции в идеальных адсорбированных слоях;
- 2) интегрируются уравнения, отвечающие разным возможным лимитирующим стадиям;
- 3) учитываются разные возможности адсорбции — адсорбция всех или некоторых компонентов реакции (т. е., в частности, взаимодействие одних компонентов в адсорбированном состоянии с другими, непосредственно из газовой фазы), адсорбция с диссоциацией и т. п.;
- 4) принимается во внимание множитель $\theta_0^{\Delta v}$ в выражении закона действующих поверхностей;
- 5) учитывается влияние обратной реакции;
- 6) уравнения скорости реакции могут содержать величины весовых скоростей потока, т. е. вес пропущенной смеси в единицу времени; тогда это дает возможность не учитывать изменение объема в ходе реакции, поскольку общий вес смеси не изменяется вдоль слоя катализатора, независимо от изменения числа молекул при реакции;
- 7) основным методом проверки рекомендуется варьирование скоростей потока.

Так, если скорость газового потока равна U^* (в весовых единицах), скорость реакции, отнесенная к единице объема катализатора, — ω' , доля превращенного вещества, отнесенная к единице веса потока, — x' , то в элементарном объеме катализатора dW в единицу времени образуется $\omega' dW$ вещества, равное $U^* dx'$, т. е.

$$\omega' dW = U^* dx' \quad (\text{IX.128})$$

или

$$\frac{dW}{U^*} = \frac{dx'}{\omega'}, \quad (\text{IX.12})$$

откуда получается уравнение

$$\frac{W}{U^*} = \int_0^{x'} \frac{dx'}{\omega'}, \quad (\text{IX.130})$$

аналогичное приведенному выше уравнению (IX.99).

Из выражения (IX.130) авторы получают для разных функциональных зависимостей $\omega'(x')$ различные уравнения в интегральной форме. Так, например, для обратимой реакции $A_1 = A_2$, когда лимитирующей стадией является поверхностный акт реакции, если кинетическое уравнение в дифференциальной форме отвечает выражению:

$$\omega = \overset{\leftarrow}{k} \frac{a_1 P_1}{1 + a_1 P_1 + a_2 P_2} - \overset{\leftarrow}{k} \frac{a_2 P_2}{1 + a_1 P_1 + a_2 P_2} \quad (\text{IX.131})$$

или

$$\omega = \frac{\overset{\leftarrow}{k} a_1}{1 + a_1 P_1 + a_2 P_2} \left(P_1 - \frac{a_1}{a_2} K \right), \quad (\text{IX.132})$$

(K — константа равновесия; P_1 и P_2 — соответственно парциальные давления веществ A_1 и A_2) получается конечное интегральное выражение:

$$\frac{W}{U} = \left[\frac{\left(\frac{1}{P} + a_1 \right) \left(1 + \frac{1}{K} \right) + (a_2 - a_1)}{K \left(1 + \frac{1}{K} \right)^2} \right] \left[\ln \frac{1}{1 + \left(1 + \frac{1}{K} \right) x'} - \frac{(a_2 - a_1) x'}{K \left(1 + \frac{1}{K} \right)} \right] \quad (\text{IX.133})$$

Для нахождения постоянных рекомендуются в основном графические методы и номограммы. Метод Хоугена и Вотсона нашел широкое применение в работах зарубежных авторов.

Анализ чувствительности определяемых этим методом величин постоянных был дан П. Мичкой и П. Шнейдером [792].

При использовании рассмотренных методов следует установить, достаточна ли чувствительность общих уравнений для альтернативного выбора исходного уравнения в дифференциальной форме и насколько соответствуют их исходные предпосылки реальной картине протекания процесса. Очевидно, чем больше постоянных в уравнении, тем менее оно окажется чувствительным к передаче опытных закономерностей.

Наличие нескольких постоянных в уравнениях, получаемых указанными методами, требует для выяснения вопроса об их справедливости возможно более широкого варьирования параметров. Вопрос об этом рассматривается в последней главе.

Резюмируя изложенное, можно отметить, что обычно уравнения в интегральной форме менее чувствительны к опытной проверке, чем уравнения в дифференциальной форме. Изучение кинетики реакции в безградиентном реакторе должно быть предпочтительнее, чем работа в интегральном реакторе.

6. 0 вычислении адсорбционных коэффициентов из кинетических данных

Если постоянные кинетических уравнений имеют смысл адсорбционных коэффициентов, нахождение их значений позволяет судить об адсорбции компонентов реакции в ходе каталитического процесса.

Очевидно, что величины адсорбционных коэффициентов могут быть определены и непосредственно из адсорбционных данных. Так, для идеального адсорбированного слоя обратная величина равновесного давления $p_{1/2}$, отвечающая половинному заполнению поверхности, в соответствии с уравнением (11.6), определяет значение адсорбционного коэффициента.

Для реального адсорбированного слоя (например, в случае равномерно-неоднородной поверхности адсорбента) графический анализ логарифмической или квазилогарифмической изотерм адсорбции дает возможность определения величин a , относящихся к местам поверхности с наибольшей и наименьшей адсорбционной способностью [153].

Относительные адсорбционные коэффициенты (т. е. отношение $z_i = a_i/a_1$) могут быть определены из данных по адсорбционному равновесию соответствующих бинарных смесей. Г. В. Исагулянц, А. А. Баландин и Е. И. Попов [793] предложили для определения величин относительных адсорбционных коэффициентов простой метод изотопного разбавления. Этот метод может быть справедлив лишь для идеального адсорбированного слоя. Нахождение значений адсорбционных коэффициентов из кинетических данных в принципе должно иметь преимущества перед их определением из изотерм адсорбции, поскольку величины, полученные из кинетических уравнений, могут характеризовать адсорбцию компонентов реакции непосредственно в ходе каталитического процесса. Однако следует учитывать, что характер этих величин зависит от вида кинетического уравнения. Так, в уравнения кинетики реакций на неоднородных поверхностях, как отмечалось в главе VII, могут входить величины, характеризующие места поверхности с наибольшей адсорбционной способностью (на которых скорость реакции мала), а не места с наибольшей каталитической активностью.

Определение величин адсорбционных коэффициентов из кинетических данных, очевидно, возможно при следующих условиях:

1) если кинетическое уравнение содержит величины a в доступной определению форме;

2) если механизм реакции таков, что постоянные кинетических уравнений по смыслу действительно являются адсорбционными коэффициентами;

3) если ставится задача определения величин относительных адсорбционных коэффициентов, то, очевидно, необходимо, чтобы в ходе реакции адсорбировалось по крайней мере два компонента. Если исходное вещество при адсорбции диссоциирует на конечные продукты [например, C_2H_6 (газ) $\rightleftharpoons C_2H_4$ (адс) + H_2 (газ)], то определение относительного адсорбционного коэффициента этого продукта, очевидно, невозможно (этот случай формально может восприниматься как $z=1$).

Таким образом, нахождение адсорбционных коэффициентов из кинетических данных не является универсальной задачей, а может быть осуществлено лишь при определенном характере кинетической зависимости и адсорбируемости компонентов реакции.

Методы определения адсорбционных коэффициентов подробно описаны в литературе [482, 775], и мы коснемся лишь их основных особенностей. Эти методы в основном исходят из справедливости кинетического уравнения (IX.101) для рассматриваемых реакций.

Если в знаменателе уравнения (IX.101) можно пренебречь единицей по сравнению с другими членами, то это означает протекание реакции в области насыщения поверхности, а следовательно, скорость ее и выходы продуктов не должны зависеть от давления. Тогда, при наличии условий, при которых справедливо уравнение (IX.101), должно быть справедливо уравнение (IX.105). Последнее эквивалентно следующему:

$$v = k' \frac{(M - m)}{(M - m) + z_2 m + z_3 m + z_4 M_4} \quad (\text{IX.134})$$

Это означает, что сама форма уравнения (IX.101) в области больших заполнений поверхности позволяет определить не величины a_j , а их отношение, т. е. относительные адсорбционные коэффициенты z_j [156, 775].

В общем случае, если при проведении процесса в интегральном реакторе уравнение скорости реакции в интегральной форме содержит n раздельно определяемых постоянных, для их вычисления необходимо варьирование n значений параметров процесса, т. е. составление n уравнений с n неизвестными. Этот путь применительно к вычислению относительных адсорбционных коэффициентов предложен и детально рассмотрен А. А. Баландиным [482, 1156]. Аналогичным образом в принципе могут быть вычислены и величины абсолютных адсорбционных коэффициентов a_j , если форма кинетического уравнения позволяет отличить их от величины z_j . При этом следует иметь в виду, что в случае достаточно больших различий величин z_j или a_j совместное определение их для разных компонентов реакционной смеси становится затруднительным. В самом деле, если, например, величина $z_2 \approx 1$ и $z_3 \approx 1000$, то члены, содержащие z_2 , окажутся малыми по сравнению со слагаемыми, содержащими z_3 , и форма кинетического уравнения упростится, так как величина z_3 войдет в общую константу скорости.

Данное обстоятельство весьма существенно, поскольку нас интересуют в первую очередь именно значительные различия в величинах адсорбционных коэффициентов компонентов данной реакционной системы. Если значения предэкспонентов A_0 адсорбционных коэффициентов не очень отличаются друг от друга (см. главу VII), то различие величин теплот адсорбции исходного вещества и продукта реакции (например, на 10 ккал/моль при температуре реакции 250°С) приведет к величинам z_j порядка 10^3 — 10^4 . Из часто вычисляемых по опытным данным значений относительных адсорбционных коэффициентов, находящихся в пределах одного порядка [482], вытекает, что различие величин теплот адсорбции не превышало бы 2—3 ккал/моль для разных компонентов реакции. Последнее было бы удивительно, поскольку соседние места поверхности катализатора по своей адсорбционной способности в отношении одного и того же вещества могут отличаться на значительно большие величины.

А. А. Баландин [482, 794] предложил приближенный метод нахождения величин относительных адсорбционных коэффициентов для случая, когда кинетическое уравнение (IX.101) при независимости скорости реакции от давления и области малых степеней превращения может быть сведено к уравнению нулевого порядка. Тогда из уравнений (IX.102) и (IX.104) после разложения в ряд следует:

$$\sum z_j (M_j + v_j M_1) \frac{m}{M_1} - m \sum z_j v_j = k' \quad (\text{IX.135})$$

или

$$m \sum z_j M_j = k' M_1 \quad (\text{IX.136})$$

Для определения величин z_j А. А. Баландин рекомендует исходить из бинарных смесей разного состава исходного вещества с продуктами реакции или с посторонними веществами при постоянном суммарном числе молей пропускаемой смеси. Тогда из уравнения (IX.136) получается соотношение:

$$z_j = \frac{\frac{m_0}{m} - 1}{\frac{1}{\gamma} - 1}, \quad (\text{IX.137})$$

где γ — молярная доля исходного вещества, m_0 — величина m при $\gamma=1$.

Таким образом, при постановке опытов необходимо варьировать состав бинарных смесей исходного вещества и смешивать их с продуктами реакции или посторонними веществами при неизменной общей скорости потока (постоянном суммарном числе молей компонентов исходной смеси) и степенях превращения, для которых скорость реакции отвечает уравнению нулевого порядка.

Данный метод использован в работах А. А. Баландина с сотрудниками (сводку см. в [482]) для определений величин z большого количества систем. При этом величины z для органических продуктов различных реакций дегидрирования обычно близки к единице или отличаются от нее в подавляющем большинстве случаев не более чем в несколько раз. Аналогичная картина наблюдается и в более поздних работах, не вошедших в указанную сводку, например, в работах [718, 719, 795—797, 800—802, 1184]. Лишь в единичных случаях различие величин z_j составляет примерно один порядок или несколько больше.

В некоторых случаях, приведенных в сводке [482], значения разностей теплот адсорбции, вычисленные из температурной зависимости z_j , оказываются велики — до 28 000 кал/моль, что при малых значениях z_j должно было бы указывать на величины предэкспонентов z_0 порядка 10^5 — 10^7 или 10^{-5} — 10^{-7} . Такие значения предэкспонентов представляются мало вероятными (см. главу VII и примечание на стр. 315); они, по-видимому, указывают на несоответствие в этих случаях экспериментальных условий исходным предпосылкам метода (например, из-за другой кинетической зависимости).

Для нахождения величин абсолютных адсорбционных коэффициентов А. А. Баландин [482] рекомендует варьирование общего давления при постоянной скорости потока. При этом разложение в ряд:

$$\ln \frac{M_1}{M_1 - m} \approx \frac{m}{M_1 - \frac{m}{2}} \quad (\text{IX.138})$$

приводит уравнение (IX.102) для случая чистого исходного вещества (без разбавления) к виду:

$$m = \frac{k_1 P a_1 M_1}{M_1 + \left(M_1 + \frac{k_1}{2} \right) a_1 P}, \quad (\text{IX.139})$$

где $k_1 = k S_1 \sigma l$. (I.140)

Из уравнения (IX.139) следует:

$$\frac{1}{m} - \frac{1}{2M_1} = \frac{1}{a_1 k_1 P} + \frac{1}{k_1}, \quad (\text{I.141})$$

т. е. если скорость реакции зависит от давления, то при нанесении на график величин $\frac{1}{m} - \frac{1}{2M_1}$ против $1/P$ и справедливости исходного урав-

нения, точки должны лечь на прямую, наклон которой равен $\frac{1}{a_1 k_1}$ и отрезок, отсекаемый на оси ординат, равен $1/k_1$. Отсюда могут быть вычислены значения a_1 и k_1 . Аналогичный путь рекомендует А. В. Фрост [647, 803], причем варьирование давления заменяется разбавлением исходного вещества инертным, неадсорбирующимся газом. При этом для нахождения величин адсорбционных коэффициентов используется соотношение:

$$\frac{1}{(k')_{\text{разб}}} = \frac{1}{k'} + \delta D, \quad (\text{IX.142})$$

где значение k' дается уравнением (IX.114), $(k')_{\text{разб}}$ — величина k' при разбавлении исходного вещества инертным газом, если степень разбавления равна δ . Величина D выражается следующим образом:

$$D = \frac{1 + \frac{a_j}{v_j}}{k S l a_j}. \quad (\text{IX.143})$$

Варьируя степень разбавления δ исходного вещества и откладывая величины δ против отвечающих им значений $1/(k')_{\text{разб}}$, находят соответствующие значения D .

Тогда адсорбционный коэффициент вычисляется из соотношения:

$$a_j = v_j \left(\frac{D - D_0}{D} \right), \quad (\text{IX.144})$$

где D_0 — значение D в отсутствие разбавления, a_j — адсорбционный коэффициент любого вещества (в том числе и не участвующего в реакции), присутствующего в системе. В работе [775] адсорбционный коэффициент исходного вещества рекомендуется вычислять тем же методом из зависимости:

$$\frac{1 + k''}{k'} = \frac{1}{k S l} + \frac{1}{k S l a_j P} (1 + \delta), \quad (\text{IX.145})$$

где значения k' и k'' определяются уравнениями (IX.114) и (IX.115).

Таким путем в работах Т. В. Антипиной и А. В. Фроста [774, 803], а также К. В. Топчиевой и Б. В. Романовского [775, 805] были вычислены значения адсорбционных коэффициентов компонентов реакции дегидратации спирта на окиси алюминия.

П. Тетени [804] для вычисления адсорбционных коэффициентов использует уравнение кинетики дегидрирования спиртов, полученное А. А. Баландиным и автором [488] при рассмотрении реакции без предположения о лимитирующей стадии (см. главу V). При этом он исходит из промежуточного уравнения с величинами постоянных, справедливыми только для группы одинаковых мест неоднородной поверхности катализатора или для однородной поверхности. Это уравнение П. Тетени, не проводя интегрирования по всей поверхности (как это делается в нашей работе [488]), интегрирует по всему слою катализатора. С помощью такого уравнения, применяя разбавление инертным газом, П. Тетени вычислил величины адсорбционных коэффициентов для реакции дегидратации спирта на окиси алюминия. Далее, П. Тетени с соавторами применяет [806, 807] то же уравнение в дифференциальной форме для вычисления величины a_j компонентов реакции дегидрирования циклогексана на никеле. Работая при очень малых степенях превращения проточным методом, авторы [806, 807] считают, что реакция протекает в дифференциальном реакторе (т. е. предполагают, что вы-

полняется режим безградиентного реактора), позволяющем избежать интегрирования кинетического уравнения.

Таким образом, в этих работах при расчетах величин a_j авторы не ограничиваются случаем, когда лимитирующей стадией является поверхностный акт реакции. Однако использование промежуточного кинетического уравнения без его интегрирования по всей поверхности (а не по слою) катализатора фактически означает ограничение протеканием реакции в идеальном адсорбированном слое.

Г. Рэйз и Р. Кирк [808] вычисляют адсорбционные коэффициенты компонентов реакции крекинга алкилбензолов, пользуясь уравнениями кинетики [8] для разных лимитирующих стадий. Варьируя скорости потока и интегрируя кинетическое уравнение в предположении, что в начальной стадии реакция протекает по уравнению I порядка, авторы получили значение a_j для разных алкилбензолов.

Уравнения О. Хоугена и К. Вотсона [8] используются в работе Дж. Перона и Тодос [809] для расчетов величин a_j вторичного бутилового спирта на цинк-медном катализаторе.

Ч. Претэр с сотрудниками [777, 810, 811] вычислили величины, характеризующие адсорбционную способность различных ингибиторов процесса крекинга кумола. Авторы использовали данные, полученные в дифференциальном (т. е. со слоем катализатора малой длины и малыми степенями превращения) и интегральном реакторах, обрабатывая результаты с помощью кинетического уравнения, выведенного методом стационарных концентраций для идеального адсорбированного слоя.

Величины адсорбционных коэффициентов, вычисленные в работе [810], найдены в пределах от $a = 0$ для циклогексана (360°C) до $a_j = 1,2 \cdot 10^6 \text{ атм}^{-1}$ для хинолина (420°C).

В ряде работ обсуждается вопрос о вычислении адсорбционных коэффициентов компонентов реакций дегидрирования, гидрирования и дегидратации, осуществляемых в статической системе в жидкой фазе.

В работах И. Юнгера с сотрудниками [10, 812—817] было постулировано для этих реакций кинетическое уравнение

$$v = k \frac{a_1 c_1}{\sum a_j c_j}, \quad (\text{IX.146})$$

где c_1 — концентрация исходного адсорбирующегося вещества, c_j — концентрации каждого из компонентов реакции и вводимых в систему веществ.

Принимая, что в начальной стадии скорость реакции отвечает уравнению нулевого порядка, т. е.

$$v_{\text{нач}} = k, \quad (\text{IX.147})$$

из уравнений (IX.146) и (IX.147) авторы получают выражение

$$z_j = \frac{c_1}{c_j} \left(\frac{v_{\text{нач}}}{v} - 1 \right), \quad (\text{IX.148})$$

позволяющее вычислить величины z_j , если измеряется скорость реакции в начальный и в последующие моменты времени.

Как видно, данный метод аналогичен методу А. А. Баландина для реакций в проточной системе. Однако он страдает существенными недостатками. В нем заранее принимается справедливость уравнения (IX.146) и смысл его постоянных; при экспериментальном осуществлении метода не учитывается возможность наложения диффузионных факторов, что было показано в работе Н. В. Николаевой, И. Р. Давыдовой и автора [480, 818].

Д. В. Сокольский и С. Т. Безверхова [819] также исходят из справедливости кинетического уравнения (IX.146) для реакций гидрирования в жидкой фазе. Они принимают, что сильно адсорбирующийся продукт реакции, при проведении на данной навеске катализатора серии опытов, удерживается на поверхности, за счет чего скорость реакции снижается.

Тогда скорость реакции в двух последовательных опытах, согласно этим авторам, выразится следующим образом:

$$v_I = k \frac{a_1 c_1}{a_1 c_1 + a_2 c_2}, \quad (\text{IX.149})$$

$$v_{II} = k \frac{a_1 c_1}{a_1 c_1 + a_2 c_2'} \quad (\text{IX.150})$$

(принимается, что водород практически не адсорбируется), причем $c_2' > c_2$ за счет остающегося продукта в предыдущем опыте. Из уравнений (IX.149) и (IX.150) следует:

$$z_2 = \frac{1 - \frac{v_{II}}{v_I}}{\frac{v_{II}}{v_I} c_2' - c_2} c_1. \quad (\text{IX.151})$$

Для использования данного метода необходимо обоснование его исходных предпосылок, которые постулируются.

Как видно из изложенного, рекомендуемые в литературе методы нахождения величин адсорбционных коэффициентов из кинетических данных исходят из представлений о протекании реакции в идеальном адсорбированном слое или на квазиоднородной поверхности катализатора. Эти вычисления возможны при определенном виде кинетической зависимости и характере адсорбируемости компонентов реакции, т. е. в частных случаях.

Следует при этом учитывать, что на разных местах одной и той же неоднородной поверхности катализатора величины адсорбционных коэффициентов могут очень сильно отличаться — даже в 10^{20} раз (например, если предельные значения теплот адсорбции равны $q_0 = 60$ ккал/моль и $q_1 = 10$ ккал/моль). Решение вопроса о том, какие именно места поверхности характеризуют получаемые на опыте величины, зависит от тех или иных исходных предпосылок, используемых при составлении кинетического уравнения. Однако одна лишь такая средняя величина не может исчерпывающе характеризовать адсорбционную способность данной поверхности катализатора. Так, например, если в кинетическое уравнение входят величины, характеризующие места поверхности с максимальной адсорбционной способностью, то вычисляемые из таких уравнений значения адсорбционных коэффициентов относятся к этим, а не к оптимальным местам.

Поскольку процесс, как правило, должен идти на местах поверхности, характеризующихся не очень узким интервалом величин адсорбционной способности (см. дальше), величины a_i , полученные с помощью представлений об идеальном адсорбированном слое, вряд ли могут служить характеристикой всей реакционноспособной части поверхности.

Глава X

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ДИФФУЗИОННЫХ СТАДИЙ

1. Общие закономерности и особенности диффузии

Реальные каталитические процессы осуществляются в условиях, в которых наряду с закономерностями кинетики существенную, а иногда и преобладающую роль могут играть некоторые физические факторы, связанные с явлениями переноса. Такими факторами являются передача массы (диффузия) и тепла (теплопередача), зависящие, в частности, от гидродинамических условий осуществления процесса — характера движения реакционной системы, а также от свойств самого катализатора.

Влияние этих факторов на закономерности протекания химических процессов рассматривается в специальной области — макрокинетике. Основные вопросы диффузии подробно излагаются в ряде монографий (например в [820—824]), поэтому мы здесь эти вопросы только напомним.

Процессы молекулярной диффузии характеризуются следующими закономерностями:

1. Величина потока Φ вещества (т. е. его количество, проходящее в данном направлении через воображаемую перпендикулярную к потоку поверхность S на расстоянии l в единицу времени) в стационарных условиях пропорциональна градиенту концентраций c (первый закон Фика):

$$\Phi = -DS \frac{dc}{dl}, \quad (\text{X.1})$$

где D — коэффициент диффузии. В уравнении (X.1) отрицательный знак показывает, что поток диффузии осуществляется в направлении уменьшения концентрации. Как видно, это уравнение выражает закономерности диффузии в пространстве в данный момент времени. Уравнение (X.1) не относится к конвективной диффузии.

2. Скорость накопления вещества в данной точке пространства выражается уравнением:

$$\left(\frac{\partial c}{\partial t}\right)_l = D \frac{\partial^2 c}{\partial l^2} \quad (\text{X.2})$$

(второй закон Фика), характеризующим накопление вещества во времени, при диффузии в одном направлении, в отсутствие реакции. Для диффузии в трех измерениях (l, m, n) этот закон выражается следующим образом:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \nabla^2 c = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial l^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial m^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial n^2} \right). \quad (\text{X.2a})$$

Предполагается, что в небольших интервалах изменений концентраций величина D не зависит от c .

Смысл коэффициента диффузии виден из закона Эйнштейна, связывающего средний квадрат смещения частицы со временем диффузии:

$$\bar{l}^2 = 2Dt. \quad (\text{X.3})$$

Размерность D — [длина]² [время]⁻¹.

Для диффузии смеси газов с близкими величинами масс молекул и их диаметров кинетическая теория дает следующее приближенное выражение D :

$$D \approx \frac{1}{3} \bar{v} \lambda, \quad (\text{X.4})$$

где λ — средняя длина свободного пробега, \bar{v} — средняя скорость движения молекул.

Величина коэффициента диффузии в жидких растворах связана с вязкостью среды η и радиусом R' диффундирующих молекул и может быть приближенно вычислена по уравнению Эйнштейна (обоснованному для коллоидных частиц):

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta R'}. \quad (\text{X.5})$$

k — константа Больцмана.

Для приближенной оценки величин коэффициентов диффузии используется [825] соотношение:

$$\frac{D_A}{D_B} \approx \sqrt{\frac{M_A}{M_B}}, \quad (\text{X.6})$$

где D_A и D_B — коэффициенты диффузии веществ А и В, молекулярные веса которых M_A и M_B .

Значения D имеют обычно порядок величины: для газов — 10^{-1} см²/сек, для растворов в воде и подобных ей жидкостях — 10^{-5} — 10^{-6} см²/сек, для диффузии в твердых телах они могут быть значительно меньше.

Процессы диффузии и теплопередачи подчиняются аналогичным законам явлений переноса, и вследствие их подобия закономерности одних явлений могут быть найдены из закономерностей других. Такое подобие позволяет моделировать одни процессы другими [826].

Аналогами уравнения (X.1) в других процессах переноса является уравнение, связывающее поток тепла Q с градиентом температур $\frac{dT}{dl}$ (закон Фурье):

$$Q = -\lambda^* S \frac{dT}{dl} \quad (\text{X.7})$$

(λ^* — коэффициент теплопроводности) и уравнение, связывающее обусловленный вязкостью поток количества движения F_η с градиентом скоростей $\frac{dv}{dl}$:

$$F_\eta = -\eta \frac{dv}{dl}, \quad (\text{X.7a})$$

где η — коэффициент вязкости.

Таким образом, необходимым фактором, обуславливающим явления переноса, оказывается перепад концентраций, температур или скоростей.

Если поток диффузии относят к единице поверхности, то вместо уравнения (X.1) может быть написано уравнение:

$$\Phi' = -D \frac{dc}{dl}, \quad (\text{X.8})$$

(Φ' — поток к единице поверхности).

Из уравнения (X.1) вытекает уравнение массопередачи:

$$\Phi' \approx \kappa \Delta c, \quad (\text{X.9})$$

где Δc — изменение концентрации на расстоянии Δl . Уравнение (X.6) получается из уравнения (X.8) при замене

$$\frac{dc}{dt} \approx - \frac{\Delta c}{\Delta t}. \quad (\text{X.9a})$$

Коэффициент κ , входящий в уравнение (X.9), называют константой скорости диффузии или коэффициентом массопередачи. Он связан с коэффициентом диффузии соотношением:

$$\kappa \approx \frac{D}{\Delta l}. \quad (\text{X.10})$$

Коэффициент массопередачи для диффузии в слое зерненного материала, как показано Я. А. Забежинским [827], может превышать значение κ при диффузии к одному зерну на 20% (см. также [1236]).

Из изложенного ясно, что диффузионные стадии являются необходимыми этапами каталитического процесса, часто накладывающими свою специфику на его закономерности.

При протекании каталитической реакции расходуются исходные вещества и возрастает концентрация продуктов реакции, т. е. происходит непрерывное изменение состава реакционной смеси у поверхности катализатора. Поэтому для стационарного протекания процесса необходимо непрерывное пополнение убыли исходных веществ у поверхности катализатора и удаление от нее образующихся продуктов. Такие процессы могут осуществляться вследствие диффузии, которая может идти только при наличии перепада концентрации. Очевидно, чем быстрее идет реакция, тем больше должна быть скорость диффузии, чтобы процесс не тормозился последней. Как следует из закона Фика, для того чтобы скорость диффузии были велика, необходимо, чтобы был велик градиент концентраций. Следовательно, чем больше скорость реакции, тем больше должен быть градиент концентраций у поверхности катализатора, чтобы реакция не тормозилась диффузией.

Напротив, при малой скорости реакции достаточно небольшого перепада концентраций, чтобы процесс не тормозился диффузией.

Обычно, рассматривая твердый катализатор, окруженный движущейся или стационарной реакционной смесью, считают, что перепад концентрации возникает в том же диффузионном слое вокруг катализатора (аналогичным пограничному слою в гидродинамике). Очевидно, чем меньше толщина диффузионного слоя, в которой имеет место основной перепад концентраций, тем больше градиент концентраций, тем больше скорость диффузии и тем меньше ее тормозящая роль. Входящую в уравнение (X.10) величину Δl можно рассматривать как эффективную толщину диффузионного слоя [820].

Таким образом, существенным фактором протекания реакции являются величины концентраций у поверхности катализатора.

Рассматривая кинетические уравнения $v = kf(c_i)$, мы обычно подразумеваем под величинами c_i концентрации у поверхности катализатора, в свою очередь, связанные с величинами концентраций на поверхности соответствующими адсорбционными зависимостями.

На опыте можно определить концентрации в объеме газа или жидкости C_i . Поэтому рассматриваемые уравнения могут сравниваться как таковые

с опытом, если

$$C_j \approx c_j, \quad (\text{X.11})$$

т. е. когда успевают выравниваться концентрации в объеме и у поверхности при достаточно быстром протекании диффузионных процессов.

Тогда, если φ и f — соответственно, функции, выражающие определяемую кинетическую зависимость от объемных концентраций и от концентраций у поверхности, то

$$\varphi(C_j) \approx f(c_j) \quad (\text{X.12})$$

и

$$\varphi \approx f, \quad (\text{X.12a})$$

т. е. наблюдаемые кинетические закономерности являются истинными, не искаженными диффузионными факторами.

В других случаях

$$C_j \neq c_j, \quad (\text{X.13})$$

тогда, кроме различия C_j и c_j , возможно, что

$$\varphi \neq f, \quad (\text{X.14})$$

т. е. наблюдаемые на опыте кинетические закономерности могут отличаться от истинных кинетических закономерностей. В таком случае необходимо выяснение взаимосвязи между C_j и c_j ; что и составляет одну из задач макрокинетики.

Таким образом, при рассмотрении кинетики каталитических процессов изучение влияния диффузионных факторов необходимо:

1) для выяснения характера и степени влияния диффузии в данных условиях;

2) для выявления условий, в которых эти факторы не влияют или влияют в незначительной степени на закономерности кинетики реакции;

3) для построения кинетических зависимостей, учитывающих влияние этих факторов, если избавиться от последних в требуемых условиях невозможно или нежелательно.

Если процесс протекает в условиях, когда диффузионные факторы не оказывают заметного влияния на его закономерности, определяемые закономерностями реакционной или адсорбционных стадий, то реакцию считают идущей в кинетической области. Кинетическая область — это режим протекания реакции, при котором скорость диффузионных стадий $v_{\text{диффуз}}$ значительно превышает скорость v_s всех других стадий процесса, т. е. когда выполняется условие:

$$v_{\text{диффуз}} \gg v_s. \quad (\text{X.15})$$

Если закономерности протекания процесса определяются закономерностями диффузии, то реакцию считают идущей в диффузионной области.

Диффузионная область — это режим протекания реакции, при котором скорость диффузии исходных веществ или продуктов реакции оказывается значительно меньшей, чем скорости всех других стадий процесса, т. е. когда выполняется условие:

$$v_{\text{диффуз}} \ll v_s \quad (\text{X.16})$$

($v_{\text{диффуз}}$ — здесь выражает скорость какой-либо из диффузионных стадий). В таких условиях диффузия — лимитирующая стадия, и потому ее закономерности могут определять закономерности всего каталитического процесса.

Если диффузионные факторы не являются преобладающими, но играют заметную роль, то считают, что процесс протекает в одной из переходных областей. В переходных областях скорость диффузии ока-

зывается сравнимой со скоростями других стадий. Наличие ощутимых диффузионных факторов может вносить свои специфические особенности в закономерности протекания процесса, маскируя действительные кинетические закономерности реакции, и может искажать некоторые его характеристики. В результате этого могут возникнуть изменения:

- 1) локализации преимущественного протекания реакции на внешней или внутренней поверхности катализатора;
- 2) кинетических зависимостей (наблюдаемого порядка реакции, значения измеряемой на опыте кажущейся энергии активации, влияния обратной реакции);
- 3) температурного режима реакции;
- 4) влияния отравления и спекания на скорость процесса;
- 5) селективности процесса.

Таким образом, наложение диффузионных факторов может кардинально изменить картину каталитического процесса.

В зависимости от характера и режима диффузии различают внешне-диффузионную и внутренне-диффузионную области, а также внешнюю, внутреннюю и внешне-кинетическую переходные области, которые охарактеризованы дальше. Протекание реакции в той или иной области определяется характеристиками реакционной смеси, катализатора и всей реакционной системы в целом.

Вопросы диффузионной кинетики, применительно к гетерогенному катализу, и адсорбции рассматриваются в ряде статей и обзоров (например, в [8, 12, 326, 475, 587, 763, 820, 823, 828, 831—837, 1132]).

2. Основные закономерности реакций во внешне-диффузионной области

1) Характеристика внешне-диффузионной области

Внешне-диффузионной областью называют режим протекания реакции, в границах которого скорость диффузии исходных веществ к внешней поверхности катализатора или скорость диффузии продуктов реакции от внешней поверхности катализатора оказывается значительно меньшей, чем скорости других стадий процесса.

Во внешне-диффузионной области стационарные концентрации у внешней поверхности катализатора и в объеме резко различаются, т. е.

$$c_j \ll C_j \quad (\text{X.17})$$

или

$$c'_j \gg C'_j \quad (\text{X.18})$$

(c_j и C_j — исходные вещества, c'_j и C'_j — продукты реакции).

Концентрации исходных веществ у поверхности катализатора в пределе могут быть близкими к нулю:

$$c_j \approx 0. \quad (\text{X.19})$$

Внешне-диффузионная область может осуществляться как и в условиях движущегося потока газа или жидкости, омывающих твердый катализатор, так и в условиях статической системы. В обоих случаях, как указывалось выше, изменение концентраций от C_j до c_j осуществляется в диффузионном слое, от эффективной толщины которого зависят величина перепада концентраций и скорость диффузии.

При трактовке внешне-диффузионных явлений обычно упрощенно считают, что все участки поверхности одинаково доступны для диффузии, а скорость реакции на них такова, что всюду сохраняются неравенства (X.17) и (X.18). На основе этого метода равнодоступной поверхности [837] делается допущение, что возможные различия в скорости диффузии к внутренней поверхности катализатора и в активности ее различных частей не влияют на неравенства (X.17) и (X.18), причем концентрации у поверхности на всем ее протяжении считаются одинаковыми.

Очевидно, влияние внешне-диффузионных факторов и степень этого влияния должны зависеть:

- 1) от характера движения реакционной смеси в объеме вокруг катализатора;
- 2) от условий ведения процесса (температура, давление и т. п.);
- 3) от свойств катализатора.

2) Гидродинамические характеристики

При рассмотрении внешне-диффузионных явлений весьма существенны вопросы гидродинамики потока газа или жидкости. Как известно, поток газа или жидкости может быть ламинарным или турбулентным.

Ламинарный поток — это однородное упорядоченное движение всех частиц с неизменяющейся во времени линейной скоростью. Перенос частиц потока из любой точки к омываемому им твердому телу осуществляется с помощью диффузии. Ламинарный поток в его поперечном сечении условно может рассматриваться как неподвижная среда.

Турбулентный поток — неупорядоченное движение частиц в потоке с нестационарной, незакономерно изменяющейся скоростью. При этом линейная скорость в разных частях потока может быть различной, частицы движутся не параллельно, возможны вихревые токи, перемешивающие весь поток. Движение частиц к твердому телу, омываемому потоком, осуществляется диффузией сквозь окружающий его тонкий слой. Чем меньше эффективная толщина этого слоя, тем быстрее диффузия в нем частиц. Чем больше турбулизация потока, тем меньше при прочих равных условиях эффективная толщина диффузионного слоя.

Движение потока обычно характеризуют безразмерным параметром, называемым критерием Рейнольдса Re :

$$Re = \frac{U_l a \rho}{\eta}, \quad (X.20)$$

где U_l — линейная скорость потока, т. е. отношение объемного расхода газа или жидкости в единицу времени к сечению трубки (в случае потока в трубке), a — определяющий линейный размер (например, диаметр трубки), ρ — плотность, η — коэффициент вязкости. Отношение

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \quad (X.20a)$$

называют кинематической вязкостью.

В ламинарном режиме коэффициент массопередачи κ связан с коэффициентом диффузии соотношением [826]:

$$\kappa = \frac{NuD}{a} \quad (X.21)$$

(безразмерный коэффициент Nu называют критерием Нуссельта). Для турбулентного режима величина κ связана со скоростью потока соотно-

шением:

$$\alpha = MU_1 \quad (\text{X.21a})$$

(M — безразмерный коэффициент, критерий Маргулиса).

Чем больше линейная скорость потока и чем меньше вязкость, тем больше перемешивание его и тем больше вероятность вихревых и конвекционных движений. Поэтому ламинарному потоку отвечают малые значения критерия Рейнольдса, а турбулентному — большие величины Re . Таким образом, чем больше величина Re , тем более вероятен турбулентный режим потока.

Для жидкостей или газов, движущихся по трубам, обычно переход от ламинарного к турбулентному режиму осуществляется при значениях $Re \approx 2300$.

При переходе к внешне-диффузионным явлениям в каталитических процессах оказывается существенным вопрос о движении реакционной смеси между зернами катализатора.

Для зернистых материалов, критерий Рейнольдса выражают следующим образом [475, 838]

$$Re = \frac{4U_1\varphi}{\nu S^*}, \quad (\text{X.22})$$

где φ — свободный объем зернистого материала, S^* — его внешняя поверхность, приходящаяся на единицу объема, зависящая от формы и плотности упаковки.

Для потока, омывающего зернистые материалы, турбулентный режим достигается при значительно меньших величинах Re , чем для движения по длинным трубам, хотя этот переход в данном случае оказывается менее резким. Область перехода в разных случаях находится в пределах значений Re от 40 до 350; в некоторых случаях переход достигается уже при $Re \approx 10$ [8, 475].

В промышленных установках обычно величины критериев Рейнольдса отвечают турбулентному режиму или переходной области, а в лабораторных установках значения Re могут быть низкими, характеризующими ламинарный режим.

Таким образом, для суждения о характере потока необходимы опытные данные о величинах линейной скорости и внешней поверхности слоя катализатора, приходящейся на единицу объема. Суждения о ламинарном или турбулентном режиме потока недостаточно для выяснения влияния внешне-диффузионных факторов, поскольку они зависят не только от режима течения.

Для течения в трубах, как правило, скорость массопередачи не зависит от величины Re при ламинарном режиме, но зависит от нее при турбулентном режиме и мало зависит в переходной области.

Однако аналогия с движением в трубах при рассмотрении потока между зернами катализатора оказывается несостоятельной [326]. Причиной этого является то, что нормальный гидродинамический режим при движении в трубах устанавливается лишь на расстояниях, значительно превышающих диаметр этих труб.

Для зернистого слоя катализатора промежутки между зернами могут условно рассматриваться как трубки, длина и диаметр которых одного порядка. Поэтому режим течения между зернами катализатора должен отличаться от нормального режима в трубах. Отсюда следует, что даже при общем ламинарном режиме эффективная толщина диффузионного слоя вокруг зерен катализатора может зависеть от критерия Рейнольдса, т. е. от линейной скорости потока.

Поэтому целесообразно рассматривать внешне-диффузионные явления с точки зрения обтекания как бы независимых отдельных зерен

катализатора [326]. Эффективная толщина диффузионного слоя δ при ламинарном потоке связана с критерием Рейнольдса (при $Re \gg 1$) соотношением [821]:

$$\delta = \frac{ma}{Re^{0,5}}, \quad (X.23)$$

где a — размер зерна, m — множитель порядка единицы (зависит от формы зерна). Величина δ может быть различной у разных частей поверхности, но в соответствии с методом равнодоступной поверхности обычно рассматривается средняя эффективная толщина.

Для ламинарного движения жидкости эта величина δ связана со значениями коэффициента диффузии D , кинематической вязкости ν , скорости набегающего потока U_0 и расстояния l соотношением [821]:

$$\delta \approx D^{1/3} \nu^{1/6} \sqrt{\frac{l}{U_0}}. \quad (X.23a)$$

Как видно из соотношения (X.23a), увеличение скорости движения жидкости должно приводить к уменьшению величины δ .

Для того же случая отношение констант скорости диффузии двух веществ А и В может быть приближенно выражено соотношением [821, 825]:

$$\frac{\kappa_A}{\kappa_B} \approx \left(\frac{D_A}{D_B} \right)^{2/3}. \quad (X.236)$$

Таким образом, степень влияния внешне-диффузионных факторов существенно зависит от гидродинамического режима потока реакционной смеси. Это относится и к статической системе с замкнутым объемом газа или жидкости, окружающим твердый катализатор. Скорость массопередачи здесь должна зависеть от интенсивности перемешивания реакционной смеси, что будет влиять на эффективную толщину диффузионного слоя.

3) Зависимость скорости диффузии от свойств реакционной системы

Рассмотрим качественно, как должна зависеть скорость внешней диффузии от свойств катализатора.

1. Активность катализатора — чем больше активность, тем больше скорость реакционных стадий и тем более может проявляться диффузионное торможение. При протекании реакции во внешне-диффузионной области увеличение активности катализатора поэтому не должно сказываться на суммарной скорости процесса, определяемой скоростью диффузионных стадий. При увеличении активности катализатора усиливаются неравенства (X.17) и (X.18), т. е. как бы «углубляется» внешне-диффузионная область. Изменение количества катализатора может сказываться так же, как изменение активности, однако здесь зависимость может быть более сложной.

2. Пористость катализатора — несущественна, так как размеры пор определяют внутреннюю поверхность катализатора, а скорость процесса здесь определяется переносом к внешней поверхности.

3. Размеры зерен катализатора — существенный фактор, так как чем меньше размер зерна, тем больше возможность выравнивания объемных и поверхностных концентраций.

Сначала рассмотрим качественно влияние условий протекания реакции (т. е. свойств реакционной системы в целом) на скорость ее во внешне-диффузионной области.

Температура. Чем выше температура, тем больше скорости всех стадий. Однако скорость диффузии (в газах и жидкостях), как правило, возрастает с повышением температуры очень медленно, что обусловлено относительно слабой температурной зависимостью коэффициента диффузии:

$$\frac{D_{T_1}}{D_{T_2}} = \left(\frac{T_1}{T_2} \right)^n, \quad (\text{X.24})$$

где $n \approx 1,50-1,75$. Поэтому скорость реакционных и адсорбционных стадий увеличивается с ростом температуры быстрее, чем скорость диффузионных стадий, а следовательно, повышение температуры благоприятствует переходу реакции в диффузионную область. Снижение температуры может вести к переходу в кинетическую область.

Давление. Как видно из уравнения (X.4), с уменьшением давления P коэффициент диффузии должен возрастать благодаря увеличению λ . Поэтому скорость диффузии также должна возрастать за счет D . Однако в целом зависимость от P может быть более сложной, в частности, следует учитывать изменение линейной скорости потока.

4) Количественные соотношения

Количественные выражения скорости реакции, протекающей во внешне-диффузионной области ($\omega_{\text{дифф}}$), вытекают из закона Фика. Из уравнения (X.9) следует:

$$\omega_{\text{дифф}} = \kappa S(C - c). \quad (\text{X.25})$$

Так как при протекании реакции во внешне-диффузионной области должно быть справедливо неравенство (X.17), то

$$\omega_{\text{дифф}} \approx \kappa S C, \quad (\text{X.26})$$

т. е. скорость процесса во внешне-диффузионной области должна выражаться уравнением скорости реакции I порядка.

Г. К. Боресков [475, 830] дает следующее выражение для скорости практически необратимой реакции во внешне-диффузионной области:

$$v = \frac{\gamma D^{0,67} U_i^{0,7} P(1 - \varphi)^{0,3} P_i}{T P_{\text{ин}} d_0^{1,3} \varphi^{0,7} v^{0,87}}, \quad (\text{X.27})$$

где P — общее давление, P_i — парциальное давление данного компонента, $P_{\text{ин}}$ — давление инертного газа, γ — постоянная, содержащая численные переводные множители, φ — свободный объем катализатора, d_0 — приведенный размер частиц катализатора, т. е. размер, не зависящий от плотности заправки слоя:

$$d_0 = \frac{4v_0}{S_0} \quad (\text{X.28})$$

[v_0 и S_0 — соответственно, объем и поверхность гранулы, т. е. для сферической формы $d_0 = \frac{4}{3}R'$, для цилиндрической — $d_0 = 2R'H/(R'+H)$, где R' — радиус, H — высота гранулы]. Здесь $\gamma = 320$, причем соответствующие величины в уравнении (X.27) — P_0 , $P_{\text{ин}}$ и P_i , выражены в атм, D в м²/час, U в м/сек, d_0 в м, скорость реакции в кг-моль/час·м³.

Величину коэффициента диффузии D , если она неизвестна для данной газовой бинарной смеси, Г. К. Боресков [475] и Дж. Смит [12] рекомендуют вычислять по формуле Э. Джилильянда [839]:

$$D = \frac{0,00437 T^{1,5}}{P (W_A^{1/3} + W_B^{1/3})^2} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{1/2}, \quad (\text{X.29})$$

где W_A и W_B — молярные объемы веществ А и В, M_A и M_B — их молекулярные веса; величина D выражена в $см^2/сек$.

Как видно из уравнения (X.27), скорость диффузии возрастает с увеличением коэффициента диффузии, линейной скорости, парциального давления данного компонента и с уменьшением давления инертного газа, а также с уменьшением размеров зерен катализатора. Следовательно, выгодно, чтобы размеры зерен катализатора были малы. Однако с уменьшением размеров зерен возрастает гидравлическое сопротивление, причем также пропорционально $(1/d_0)^{1,3}$ [829], поэтому, как отмечает Г. К. Боресков, при уменьшении размеров зерен катализатора во внешне-диффузионной области выгодно сохранять его активность на прежнем уровне, уменьшая соответственно высоту слоя для снижения гидравлического сопротивления [829]. Чем больше доля свободного объема слоя катализатора, тем меньше гидравлическое сопротивление.

Для расчета концентраций диффундирующего вещества в случае катализатора в виде металлических сеток, в работе [840], на основе аналогии процессов диффузии и теплопередачи получено уравнение (применительно к процессу окисления аммиака):

$$\lg \frac{C_0}{C_1} = 0,951 \frac{S'n}{U_l d} [0,45 + 0,288 (U_l d)^{0,56}], \quad (X.30)$$

где C_0 и C_1 — концентрации диффундирующего вещества до и после катализатора, S' — геометрическая поверхность 1 $см^2$ сетки, n — число сеток, U_l — линейная скорость, d — диаметр нити (в сантиметрах).

Для катализатора в виде таблеток вместо уравнения (X.30) в работе [841] дается уравнение

$$\lg \frac{C_0}{C_1} = \frac{AH'}{U_l^{0,5} d^{1,5}}, \quad (X.31)$$

где H' — толщина слоя катализатора, d — размер гранул, A — постоянная, зависящая от формы гранул; для сферических гранул катализатора диаметром d $см$, при выражении U_l в $см/сек$, $A=2,5$; для цилиндрической формы гранул с диаметром, равным высоте их, $A=4,2$.

В общем случае, при достижении стационарного состояния, скорость диффузии к внешней поверхности может быть приравнена скорости дальнейшего превращения вещества. Тогда из уравнения (X.25) следует:

$$kf(c) = \kappa S(C - c). \quad (X.32)$$

Для уравнения реакции I порядка, т. е. если $f(c) = c$, из равенства (X.32) следует:

$$c = \frac{\kappa S}{k + \kappa S} C \quad (X.33)$$

или, с учетом соотношения (X.10) [841],

$$c = \frac{DS}{\delta \left(k + \frac{DS}{\delta} \right)} C \quad (X.34)$$

(δ — толщина диффузионного слоя).

Отсюда скорость реакции выразится так:

$$v = k^* C, \quad (X.35)$$

где

$$k^* = \frac{\kappa S}{1 + \frac{\kappa}{k} S} \quad (\text{X.36})$$

или

$$k^* = \frac{\frac{D}{\delta} S k}{k + \frac{D}{\delta} S} \quad (\text{X.37})$$

При

$$\kappa \ll k, \quad (\text{X.38})$$

когда скорость массопередачи значительно меньше скорости реакции,

$$v = \kappa S C, \quad (\text{X.39})$$

т. е. реакция протекает во внешне-диффузионной области и реализуется неравенство (X.17).

При

$$\kappa \gg k \quad (\text{X.40})$$

$$v = k C, \quad (\text{X.41})$$

т. е. осуществляется кинетическая область с выполнением условия (X.11).

В переходной области скорость реакции I порядка выражается уравнениями (X.35) — (X.37). Таким образом, на примере реакции I порядка видно, что протекание процесса в кинетической или внешне-диффузионной областях зависит от соотношения величин k , D и δ , причем чем меньше D и больше δ , тем более вероятно осуществление внешне-диффузионного режима.

Из уравнения (X.36) следует:

$$\frac{1}{k^*} = \frac{1}{\kappa S} + \frac{1}{k}. \quad (\text{X.42})$$

Величину $1/k^*$ некоторые авторы (например, в работах [820, 842]) называют «сопротивлением реакции», которое складывается из «диффузионного сопротивления» $1/\kappa S$ и «кинетического сопротивления» $1/k$. Таким же образом Дж. Смит [12] каждую стадию процесса, константа скорости которой k_s , характеризует величиной «сопротивления стадии» $1/k$ и сумму их приравнивает «сопротивлению реакции» $1/k$, т. е.

$$\sum \frac{1}{k_s} = \frac{1}{k}. \quad (\text{X.43})$$

В зарубежной литературе часто применяются аналогичные соотношения, введенные для случая внешней диффузии в каталитических процессах Д. Хартом [843]:

$$HRU = HTU + HCU. \quad (\text{X.44})$$

Здесь HRU — условная «высота единицы реактора» („the height of a reactor unit“),

HTU — условная «высота единицы переноса» („the height of a transfer unit“),

HCU — условная «высота единицы активности катализатора» („the height of a catalytic unit“).

Эти величины определяются следующим образом:

$$HRU = \frac{H}{\int \frac{dP_j}{P_j^{(об)} - p_j}}, \quad (X.45)$$

$$HTU = \frac{H}{\int \frac{dP_j}{P_j^{(об)} - P_j^{(нов)}}}, \quad (X.46)$$

$$HCU = \frac{H}{\int \frac{dP_j}{P_j^{(нов)} - p_j}}, \quad (X.47)$$

где H — общая высота реактора, $P_j^{(об)}$ и $P_j^{(нов)}$ — соответственно, парциальные давления j -того компонента в объеме и у поверхности катализатора, p_j — равновесное давление j -того компонента по отношению к парциальным давлениям остальных компонентов реакции (этой величиной мы уже пользовались при рассмотрении кинетических уравнений в главах IV—VI). Знаменатели в подынтегральных выражениях уравнений (X.45)—(X.47) названы [12] соответственно «движущей силой реакции», «движущей силой диффузии» и «движущей силой каталитической активности».

Выражение знаменателя уравнения (X.46):

$$NTU = \int \frac{dP_j}{P_j^{(об)} - P_j^{(нов)}} \quad (X.48)$$

называют «числом единиц переноса» („the number of transfer units“); оно вычисляется из уравнений массопередачи. Для некоторых процессов величины NTU вычислены в разных условиях [843, 844]. Понятие о единицах NTU было ранее введено для процессов абсорбции и дистилляции [845].

Уравнения (X.45)—(X.47) характеризуют реакции I порядка, но в принципе аналогичные уравнения могут быть написаны и для реакций других порядков.

Соотношение (X.44) указывает на относительную роль внешней диффузии в данных условиях ведения процесса.

Если

$$HRU \gg HTU, \quad (X.49)$$

$$HRU \approx HCU, \quad (X.49a)$$

то это означает, что процесс протекает в кинетической области; если

$$HCU \ll HTU, \quad (X.50)$$

то реализуется внешне-диффузионная область; если же

$$HCU \approx HTU, \quad (X.51)$$

то это указывает, что реакция осуществляется в переходной области.

Таким образом, если рассчитать из экспериментальных данных значения HRU , а также использовать табличные значения NTU , из которых вычисляется величина HTU , то можно вычислить величину HCU . Сравнение ее с величиной HTU , в зависимости от выполнения неравенств (X.49)—(X.50) или условия (X.51), покажет, какова роль внешне-диффузионных факторов в данном процессе.

Чем меньше величина NTU , тем меньше перепад концентраций, пропорциональный $\Delta P = P_j^{об} - P_j^{нов}$. В пределе, при $\Delta P \approx 0$, величина $NTU \approx \infty$ и $HTU \approx 0$.

Как видно, соотношение (X. 44) аналогично соотношению (X. 42), также справедливому для реакций, идущих по I порядку. В обоих случаях подход к суждению о влиянии внешне-диффузионных факторов, по существу, одинаков и различается в основном терминологией.

Возьмем в качестве примера реакцию $\text{SO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{SO}_3$ на платиновом катализаторе при атмосферном давлении и 400°C (пример заимствован из [12]). Реакция протекает в условиях, когда высота слоя катализатора равна 10 мм, парциальные давления сернистого газа на входе и на выходе из реактора равны соответственно 0,0281 и 0,0273 атм, линейная скорость потока отвечает значению $\text{Re} = 47$, а состав смеси — величине $D = 0,4 \text{ см}^2/\text{сек}$. При этих условиях, если учесть, что в данном случае величина H в уравнениях (X. 45)—(X. 47) равна высоте слоя катализатора, из данных Д. Харта [843] следует, что $\text{HTU} = 0,02 \text{ м}$. Из значения константы равновесия для этой температуры, равного $620 \text{ атм}^{-1/2}$, получается величина $p_{\text{SO}_2} = 0,0003 \text{ атм}$, которой можно пренебречь по сравнению с P_{SO_2} . Из уравнения (X. 45), при $p_{\text{SO}_2} \approx 0$, интегрируя его в пределах P_{SO_2} на входе и выходе из реактора, и $H = 0,01 \text{ м}$ получаем, $\text{HRU} = 0,33 \text{ м}$. Из значений HRU и HTU с помощью уравнения (X. 44) вычисляем: $\text{HCU} = 0,31 \text{ м}$. Как видно, в данном случае выполняется условие (X. 49), т. е. внешняя диффузия существенной роли не играет. В расчете принималось, что реакция протекает по уравнению I порядка в отношении сернистого газа. На самом деле, как было показано в главе V, кинетические зависимости в данном случае более сложны, однако учет всех осложнений не привел бы к другому результату.

В случае, когда реакционная смесь состоит из нескольких компонентов, то очевидно, что в диффузионной области скорость реакции определяется скоростью диффузии того компонента, для которого она меньше (если скорость диффузии остальных компонентов велика). Скорость диффузии в жидкостях значительно меньше, чем в газах, что видно из приведенных выше значений D .

Чувствительность реакции к диффузионным факторам зависит от характера кинетической зависимости.

Так, при торможении реакции ее продуктом, например при выполнении кинетического уравнения

$$v = k \frac{c_j^n}{(c_j')^n}, \quad (\text{X.52})$$

вначале может осуществляться диффузионный режим, когда концентрация c_j' мала и скорость v велика. После накопления продуктов реакция может перейти в кинетическую область, если v станет меньше скорости их отвода от внешней поверхности.

Чем больше порядок реакции (идущей без торможения продуктом), тем при прочих равных условиях должно больше сказываться диффузионное торможение.

5) Влияние внешне-диффузионного режима на протекание реакции

а) Температурный коэффициент реакции

Если реакция протекает во внешне-диффузионной области, то из уравнений (X.27) и (X.24) следует, что скорость процесса лишь слабо зависит от температуры, так как $v \sim T$, в отличие от экспоненциальной зависимости в кинетической области.

б) Температурный режим

Если в данных условиях выполняется неравенство (X.13), то вследствие подобия процессов переноса массы и тепла вероятно одновремен-

ное выполнение аналогичного неравенства:

$$T^{(об)} \neq T^{(пов)} \quad (X. 53)$$

$T^{(об)}$ и $T^{(пов)}$ — температура в объеме и у внешней поверхности катализатора), например,

$$T^{(об)} \ll T^{(пов)}. \quad (X. 53a)$$

Последнее означает, что отвод тепла от катализатора затруднен (для экзотермической реакции с достаточно большим тепловым эффектом), что приводит к его разогреву. Поэтому можно рассматривать температурный слой вокруг катализатора, аналогично диффузионному слою; эффективная толщина такого слоя определяет перепад температур [820].

Разогрев катализатора в стационарных условиях может быть настолько велик, что он оказывается достаточным для поддержания температуры реакции. В результате возникает стационарный тепловой режим, и температура по всей длине слоя катализатора может автоматически поддерживаться за счет протекания реакции. При этом независимо от изменения степени превращения вдоль слоя катализатора температура его будет поддерживаться одинаковой [841]. При окислении аммиака стационарный разогрев катализатора достигает $700\text{--}800^\circ\text{C}$. [840, 841].

Таким образом, во внешне-диффузионной области может быть значительный перепад температур между потоком и катализатором. Так, например, как указывает В. А. Ройтер [831] (см. также [1227]), при окислении нафталина на ванадиевом катализаторе перепад температур ΔT в кинетической области ($364\text{--}382^\circ\text{C}$) не превышает $10\text{--}20^\circ\text{C}$, а во внешне-диффузионной (423°C) величина ΔT составляет 102°C . К этому вопросу мы еще вернемся.

в) Влияние на скорость процесса

При переходе из кинетической области во внешне-диффузионную область скорость процесса при прочих равных условиях значительно снижается и хотя величина активности катализатора во внешне-диффузионной области до известных пределов незначительна, такое снижение скорости эквивалентно фиктивному уменьшению активности катализатора.

г) Влияние на селективность процесса

Если протекает несколько параллельных или последовательных реакций, то переход во внешне-диффузионную область может отразиться на соотношении продуктов, влияя различным образом на разные стадии. Рассмотрим процесс $A = B = C$ (например, последовательное гидрирование двойной и тройной связей), если представить его идущим через стадии:

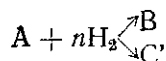
$$\left. \begin{array}{l} \text{I. } A_{(газ)} = A_{(адс)}, \\ \text{II. } A_{(адс)} = B_{(адс)}, \\ \text{III. } B_{(адс)} = B_{(газ)}, \\ \text{IV. } B_{(адс)} = C_{(адс)}, \\ \text{V. } C_{(адс)} = C_{(газ)}. \end{array} \right\} \quad (X. 536)$$

При переходе во внешне-диффузионную область концентрация $A_{(адс)}$ уменьшится, вследствие чего снизится скорость II стадии. Благодаря замедлен-

ности диффузии В снизится также скорость III стадии, а скорость IV стадии может возрасти с увеличением относительного содержания продукта С, т. е. с изменением селективности. Такие же соотношения могут наблюдаться при окислении нафталина [831].

Для параллельных реакций $A \begin{matrix} \nearrow B \\ \searrow C \end{matrix}$ переход во внешне-диффузионную область может означать изменение соотношения скоростей диффузии продуктов В и С, а следовательно, и изменение селективности процесса. Если же диффузионное торможение скажется только на стадии адсорбции исходного вещества А, которая предполагается лимитирующей в кинетической области, то селективность процесса во внешне-диффузионной области не должна измениться.

В частности, в процессе гидрирования жиров, когда параллельно образуются различные соединения, например, по схеме



могут быть разные случаи осуществления внешне-диффузионной области по какому-нибудь одному компоненту или по всем компонентам. При этом селективность процесса изменяется по сравнению с селективностью процесса в кинетической области. Данный вопрос подробно рассмотрен С. Ю. Еловичем и Г. М. Жабровой [823, 846].

6) О термических режимах реакций

Теория теплового режима экзотермических гетерогенных реакций разработана Д. А. Франк-Каменецким [820, 826]. Он указывает, что при изменении температуры процесса возможно осуществление разных стационарных режимов — нижнего, почти изотермического, для реакции в кинетической области, и верхнего, почти адиабатического, отвечающего внешне-диффузионной области. Средний промежуточный режим оказывается неустойчивым.

Переход от одного режима к другому совершается при достижении определенных условий скачкообразно, из-за чего возникает внезапный разогрев, так называемое воспламенение поверхности. Обратный переход от верхнего к нижнему режиму при снижении температуры (от диффузионной к кинетической области) также должен происходить скачкообразно, при определенных условиях так называемого потухания, не совпадающих с условиями воспламенения. Увеличение скорости потока способствует расширению интервала между обоими режимами, т. е. увеличению скачка.

Возникновение критических условий связано с резким различием тепловых режимов в кинетической и диффузионной областях. Для реакции I порядка эти условия выражаются приближенно следующим образом:

$$k_r = \frac{\kappa}{\xi} \quad (X.54)$$

(условие воспламенения),

$$k_r = \kappa \xi \quad (X.55)$$

(условие потухания), где k_r — константа скорости реакции при температуре поверхности T , κ — коэффициент массопередачи, ξ — параметр, указывающий максимальную температуру поверхности, достигаемую в диффузионной области:

$$\xi = \frac{EQ \times C}{\alpha RT_0^2} \quad (X.55a)$$

(E и Q — соответственно энергия активации и тепловой эффект реакции, C — концентрация исходного вещества, α — коэффициент теплоотдачи, T_0 — температура окружающей среды).

Условия (X.54) и (X.55) показывают, при каких значениях параметра ξ и при каком соотношении скоростей реакции и диффузии возможны переходы от одного режима к другому. Для реакции n -ного порядка явления воспламенения и потухания возможны, если [847]:

$$\xi \geq (1 + \sqrt{n})^2. \quad (\text{X.55б})$$

При осуществлении реакции в верхнем термическом режиме, теоретическая температура поверхности T^* должна отвечать температуре реакции в отсутствие всякого отвода тепла. В реальных случаях температура поверхности $T^{(\text{пов})}$ в диффузионной области может быть вычислена из значений теоретической температуры, температуры среды T_0 , коэффициентов диффузии D и температуропроводности a (т. е. коэффициента теплопередачи, отнесенного к плотности и теплоемкости газа) и критериев Нуссельта для диффузии Nu_D и теплопередачи Nu_λ [820]:

$$T^{(\text{пов})} - T_0 = \frac{Nu_D}{Nu_\lambda} \frac{D}{a} (T^* - T_0). \quad (\text{X.56})$$

Эндотермические реакции здесь не учитываются вследствие саморегулируемости их режима.

Д. А. Франк-Каменецкий [820, 826] рассматривает случай неизменности концентраций и температур по поверхности твердого тела (катализатора) в соответствии с методом равнодоступной поверхности. При протекании реакции в потоке могут быть более сложные случаи изменения концентраций и температур вдоль слоя катализатора и по его сечению. Этот вопрос проанализирован в работах О. М. Тодеса и Л. Я. Марголис [848, 849]. Авторы рассматривают протекание реакции при малых концентрациях исходного вещества, когда можно пренебречь изменением объема при реакции, для двух предельных случаев.

1. Длинный слой катализатора, выравнивание температур вдоль которого происходит медленно, т. е. когда вдоль слоя катализатора происходит падение не только концентраций, но и температур. Изменением температуры вдоль поперечного сечения слоя пренебрегается. Если концентрация исходного вещества меньше определенной, критической, то процесс протекает в кинетической области, с малым разогревом. При концентрациях, превышающих критическую, реакция в первых слоях должна идти в диффузионной области, с большим разогревом, с переходом в последующих слоях в кинетическую область и малым разогревом. Этот случай рассмотрен для реакции I порядка, для которого ширина «диффузионной» зоны X приближенно равна:

$$X \approx \frac{U_l}{\kappa}. \quad (\text{X.57})$$

2. Короткий слой катализатора, для которого принимается однородность температур вдоль слоя, когда количество тепла, уносимое потоком, сравнимо с потерями через стенки реактора. При нестационарном режиме потухания скорость охлаждения $\frac{dT}{dt}$ приближенно линейно связана со средней константой скорости k , характеризующей активность катализатора:

$$\frac{dT}{dt} \approx A - Bk, \quad (\text{X.58})$$

где A и B — постоянные для данных условий опыта. Это соотношение

позволяет оценить активность катализатора по термическому режиму его работы.

Авторы рассчитали время охлаждения и величины разогревов катализатора при окислении изооктана и циклогексана и оценили условия перехода от одного термического режима к другому, в согласии с опытом.

В работе [849] отмечена возможность изменения термического режима реакции n -ного порядка и при изменении температуры внутри кинетической области («критические условия II рода» [820]), в результате быстрого изменения скорости реакции.

Как видно из изложенного, для реакций, идущих с торможением продуктом (см. стр. 397) или в других случаях [848], возможно осуществление диффузионного режима на первых слоях катализатора с последующим переходом в кинетический режим. Следовательно, вероятен разогрев первых слоев, а потому во избежание их порчи выгодно поддерживать эти слои при более низкой температуре, чем остальной слой катализатора.

Д. А. Франк-Каменецкий [820] отмечает также возможность периодических изменений термического режима реакции вследствие «термокинетических колебаний». Если процесс идет через образование промежуточного продукта, скорость разложения которого характеризуется большими значениями температурного коэффициента и теплового эффекта, чем в других стадиях, то тогда интенсивное выделение тепла при разложении этого продукта может приводить к повышению температуры с еще большим ускорением его разложения, в результате чего концентрация промежуточного продукта и температура снизятся и т. д.

7) Факторы перехода из внешне-диффузионной области в кинетическую область

На основании изложенного можно резюмировать следующие факторы, способствующие выходу из внешне-диффузионной области при изучении кинетики реакции:

- 1) снижение температуры реакции;
- 2) увеличение линейной скорости (для проточной системы) или увеличение интенсивности перемешивания (для статической системы). Интенсивность перемешивания имеет особое значение для реакций в жидкой фазе; при этом важна не только интенсивность, но и характер перемешивания (более эффективно, например, встряхивание системы, чем круговое перемешивание [823]);
- 3) уменьшение давления;
- 4) уменьшение размеров гранул катализатора;
- 5) уменьшение активности катализатора.

8) Критерии внешне-диффузионной области

Как следует из изложенного, о протекании реакции во внешне-диффузионной области свидетельствуют следующие качественные признаки:

- 1) влияние на скорость процесса изменения линейной скорости потока или интенсивности перемешивания;
- 2) малый температурный коэффициент скорости реакции;
- 3) влияние на скорость процесса изменения размеров гранул катализатора;
- 4) наличие значительного перепада температур между катализатором и реакционной смесью и разогрев катализатора;
- 5) отсутствие, до известного предела, влияния изменения активности катализатора на скорость процесса;
- 6) наблюдаемый I порядок реакции.

Некоторые из этих признаков характерны и для других областей протекания реакции — внутренне-диффузионной и переходных (см. дальше).

В литературе предложены также количественные критерии, позволяющие ориентировочно судить о влиянии внешне-диффузионных факторов на основе экспериментальных и справочных данных. Эти критерии выведены из законов массопередачи и наблюдаемых на опыте зависимостей.

Г. К. Боресков [475, 829, 830] дал следующее соотношение для турбулентного потока газа:

$$\Delta c = \frac{2,32\omega d_0}{D \text{Re}^{0,7} \text{Pr}^{0,3}}, \quad (\text{X.59})$$

где Δc — перепад концентраций между газовым потоком и поверхностью катализатора (c выражено в $\text{кг} \cdot \text{моль}/\text{м}^3$), ω — наблюдаемая скорость процесса на единицу внешней поверхности катализатора ($\text{кг} \cdot \text{моль}/\text{м}^2 \cdot \text{час}$), d_0 — приведенный диаметр зерна катализатора (м); коэффициент диффузии D выражен в $\text{м}^2/\text{час}$, Pr — гидродинамический диффузионный критерий Прандтля — безразмерная величина, определяемая соотношением:

$$\text{Pr} = \frac{\nu}{D} \quad (\text{X.60})$$

(ν — кинематическая вязкость).

Таким образом, для суждения о влиянии внешней диффузии необходимо подставить в уравнение (X.59) опытные данные ω , d_0 и Re , а также справочные данные D и Pr . Если получается величина Δc , близкая к нулю, то реакция протекает в кинетической области, если же величина Δc оказывается достаточно велика, то это указывает, что влияние внешней диффузии следует учитывать.

Уравнение (X.59) эквивалентно следующему [829, 830]:

$$\Delta P = \frac{0,19\omega d_0 T \varphi P_{\text{нк}}}{PD(1-\varphi) \text{Re}^{0,7} \text{Pr}^{0,3}}, \quad (\text{X.61})$$

вытекающему из уравнения (X.27).

Из этих соотношений, как указывает Г. К. Боресков, следует, что неравенство

$$\text{Re}^{0,7} \text{Pr}^{0,3} \gg 2,32 \frac{\omega d_0}{Dc_j} \quad (\text{X.62})$$

отвечает протеканию реакции в кинетической области, а условие:

$$\text{Re}^{0,7} \text{Pr}^{0,3} \approx 2,32 \frac{\omega d_0}{Dc_j} \quad (\text{X.63})$$

соответствует заметному влиянию внешне-диффузионных факторов или протеканию реакции во внешне-диффузионной области.

Аналогичный критерий вводит Г. К. Боресков [829] для перепада температур:

$$\Delta T = \frac{2,32\omega d_0 Q}{\lambda^* \text{Re}^{0,7} \text{Pr}^{0,3}}, \quad (\text{X.64})$$

где Q — тепловой эффект реакции, λ^* — коэффициент теплопроводности. Условия протекания процесса в кинетической области М. Г. Слинко [1266] выражает неравенством (для окисления этилена):

$$\Delta T < \frac{RT^2}{E} \quad (\text{X.64a})$$

Условия (X.49) — (X.51) также можно рассматривать как критерий наличия или отсутствия внешне-диффузионных искажений. Хотя пользование критериями часто бывает затруднено отсутствием справочных данных, иногда даже получаемый порядок величин может дать возможность судить о внешне-диффузионных факторах.

9) Некоторые примеры

1. Селективное гидрирование ацетилена в этилен на никелевом катализаторе.

Исходные технологические данные [829, 830]:

$$P_{\text{общ}} = 1 \text{ атм};$$

$$d_0 = 3 \text{ мм};$$

$$P_{\text{C}_2\text{H}_2} = 0,01 \text{ атм};$$

$$\varphi = 0,5;$$

$$P_{\text{ник}} \approx 1 \text{ атм};$$

$$v = 41 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{сек};$$

$$\omega = 7,6 \text{ моль}/\text{м}^2\text{час};$$

$$D = 0,1 \text{ см}^2/\text{сек};$$

$$\text{скорость потока } 30 \text{ м}^3/\text{час}; \quad Re = 205.$$

Отсюда линейная скорость в трубчатом реакторе диаметром 11 мм составит 2880 м/час, а критерий Прандтля $Pr \approx 4$.

Подставляя необходимые величины (в соответствующих размерностях) в уравнение (X. 61), получаем $\Delta P \approx 0,0004 \text{ атм}$, т. е. перепад концентрации ацетилена по сравнению с исходной составляет лишь 4%. При скорости потока 1 м³/час и при том же сечении реактора $U_l = 96 \text{ м}/\text{час}$, $Re \approx 6$. Получается $\Delta P = 0,004$, т. е. перепад концентраций составит уже 40%; следовательно, влияние внешней диффузии будет достаточно заметно.

2. Окисление аммиака.

Согласно опубликованным данным [840, 841], реакция окисления аммиака на платиновых сетках и на неплатиновых катализаторах (закись-окись кобальта) протекает во внешне-диффузионной области.

Таблица 17

Количества прореагировавшего аммиака (в %) на платине, рассчитанные из скорости диффузии и полученные на опыте [840] при температурах 800—900°C

Число сеток	Линейная скорость, см/час · 10 ³	Количество прореагировавшего аммиака		Число сеток	Линейная скорость, см/час · 10 ³	Количество прореагировавшего аммиака	
		вычисленное по уравнению (X.30)	опытное			вычисленное по уравнению (X.30)	опытное
1	115	94,7	94,7	4	560	97,7	98,5
1	230	82,6	85,4	4	900	93,6	94,8
1	560	61,2	62,5	4	2000	82,3	81,6
1	900	49,7	47,3	5	560	99,1	99,5
1	2000	35,2	31,4	5	900	96,8	97,7
1	4000	25,5	21,2	6	560	99,7	100,0
2	115	99,7	99,7	6	900	98,4	98,7
2	230	97,0	98,5	6	2000	92,6	93,5
2	560	85,0	87,0	7	560	99,9	100,0
2	900	74,7	76,4	7	900	99,2	99,5
3	115	100,0	100,0	7	2000	95,2	95,2
3	230	99,5	99,9	8	560	100,0	100,0
3	900	87,3	89,0	8	900	99,6	99,8
3	2000	72,8	70,7				

В табл. 17 представлены данные расчета количества прореагировавшего аммиака на платиновых сетках по уравнению (X. 30), приведенные в работе [840], вместе с экспериментальными данными.

Такое совпадение величин выходов, рассчитанных без использования опытных данных, с результатами, полученными на опыте, подтверждает сделанный авторами вывод о протекании реакции во внеш-

не-диффузионной области. Этот вывод также подтверждается совпадением вычисляемых температур разогрева катализатора с опытными.

На практике, в производственных условиях, внешне-диффузионная область в чистом виде реализуется лишь в немногих случаях, одним из которых и является окисление аммиака на платиновых сетках [840] и на неплатиновых катализаторах [841]. При окислении аммиака сама реакция протекает очень быстро, но скорость ее вследствие внешней диффузии снижается более чем на 90% [829, 841].

В случае других окислительных процессов (например при окислении метанола, окислении сернистого газа) скорость их в определенных условиях может значительно искажаться, до 50% [829], из-за внешней диффузии, однако, как правило, чистая внешне-диффузионная область в них не осуществляется.

Процессы гидрирования жиров в жидкой фазе также могут протекать во внешне-диффузионной области [823]. Небольшие искажения из-за внешней диффузии происходят и в ряде других процессов (например при гидрировании изобутилена, ацетальдегида [829]).

Влияние переноса вещества и тепла в процессе окисления этилена рассматривает М. Г. Слинко [1266].

В лабораторных условиях линейные скорости или скорости перемешивания (если процесс проводится в статической системе, в жидкой фазе) часто бывают малы и вероятность внешне-диффузионных искажений тогда возрастает.

10) Выгодность и невыгодность внешне-диффузионных факторов

Из изложенного ясно, что наложение внешне-диффузионных факторов приводит к уменьшению скорости процесса по сравнению со скоростью его в кинетической области, а потому оно в большинстве случаев невыгодно. Нежелательность влияния диффузии вынуждает работать с большими линейными скоростями и малыми размерами зерен катализатора, последнее же ведет к возрастанию гидравлического сопротивления. Однако в некотором отношении внешне-диффузионная область иногда оказывается выгодной:

- 1) возникает устойчивый температурный режим по слою катализатора;
- 2) возможна «закалка» реакционной смеси, т. е. вывод ее после катализатора сразу в холодную часть с уменьшением вероятности побочных реакций;
- 3) автоматически сохраняется постоянный температурный режим катализатора после начала реакции без необходимости специального подогрева.

Применение катализаторов с небольшой величиной поверхности (возможное при проведении реакции во внешне-диффузионной области) может также оказаться выгодным.

Осуществление процесса во внешне-диффузионной области может оказаться выгодным, когда в реакционной смеси присутствуют вещества, способные в достаточно больших концентрациях отравлять катализатор. Во внешне-диффузионной области концентрация таких веществ у поверхности катализатора окажется значительно меньшей, чем в объеме, и может быть уже недостаточной для отравления катализатора. Такой случай рассмотрен Г. К. Боресковым и М. Г. Слинко [850] для очистки смесей, содержащих водород от кислорода или других кислородсодержащих газов на металлических катализаторах, которые при достаточно больших концентрациях этих газов сами могут отравляться.

3. Внутренне-диффузионная и переходные области

1) Общие особенности внутренней диффузии

В большинстве случаев в производственных и лабораторных условиях твердые катализаторы применяются в виде пористых гранул сферической, цилиндрической или неправильной формы. Поверхность пор составляет внутреннюю поверхность катализатора, которая обычно во много раз превышает его внешнюю, видимую поверхность; она может достигать 99% общей поверхности катализатора. Рассматривая такие гранулы, обычно считают, что они пронизаны порами или каналами, сообщающимися друг с другом во всех направлениях. Такие каналы образуются из-за неплотного прилегания отдельных кристаллитов в процессе приготовления и восстановления катализаторов. Размеры пор и механизм их образования зависят от генезиса катализатора (методов осаждения, прокаливания, выщелачивания, восстановления, введения добавок и т. п.) и могут таким путем регулироваться.

Следовательно, в зависимости от метода приготовления и восстановления катализатора размеры пор могут быть весьма различны. Это относится и к промышленным катализаторам, и, особенно, к лабораторным, которые, как правило, не готовятся в стандартных условиях. При рассмотрении пористости катализаторов, обычно условно считают их однородно-пористыми, т. е. характеризующимися одним значением среднего радиуса пор.

Таблица 18

Размеры пор некоторых промышленных катализаторов [851]

Катализатор	Процесс	Средний радиус пор, А
Ванадиевый	Окисление сернистого газа	200—2000
Никель	Гидрирование	15—200
Железный	Синтез аммиака	200—1000
Серебро	Окисление этилена	600—2000
Окись алюминия	Дегидратация	20—100
Алюмосиликат	Крекинг	15—100

В табл. 18 приведены величины средних радиусов пор для некоторых промышленных катализаторов, взятые из обзора Г. К. Борескова и В. С. Чесаловой [851].

Очевидно, перенос веществ к внутренней поверхности катализатора может достигаться в результате их диффузии в порах, как и транспорт продуктов реакции к внешней поверхности катализатора. Характер пористости катализатора может благоприятствовать такой диффузии или затруднять ее.

Диффузию компонентов реакции в порах катализатора обычно называют внутренней диффузией. Внутренняя диффузия может быть лимитирующей стадией каталитического процесса, если скорость ее оказывается значительно меньшей, чем скорость других стадий. Этот случай отвечает протеканию процесса во внутренне-диффузионной области, которую иногда называют [829, 831, 832] областью Зельдовича.

Очевидно, процесс внутренней диффузии должен происходить при перепаде концентраций между внешней поверхностью катализатора и поверхностью пор, т. е. внутри гранулы. Таким образом, если для внешней диффузии существенно различие концентраций в объеме и у внеш-

ней поверхности катализатора C и c , то для внутренней диффузии важно соотношение концентраций у поверхности c и в порах $c^{(a)}$.

Если процесс происходит в кинетической области, то это означает, что сами реакционные или адсорбционные стадии происходят настолько медленно, что убыль концентрации исходных веществ в порах, в том числе концентрация в центре зерен катализатора, успевает пополняться из-за быстрой внутренней диффузии. При этом скорость внутренней диффузии образующихся продуктов должна быть также настолько быстрой, чтобы она не препятствовала их десорбции с поверхности. При протекании реакции во внешне-диффузионной области транспорт исходных веществ в порах катализатора должен быть более быстрым, чем перенос их к внешней поверхности, а продуктов реакции — от внешней поверхности в объем.

Проблема внутренней диффузии, естественно, не возникает для непористых катализаторов, работающих лишь своей внешней поверхностью или для столь быстрых реакций, что они целиком происходят на внешней поверхности катализатора.

Если процесс протекает во внутренне-диффузионной области, то это означает, что химические стадии протекают настолько быстро, что убыль концентрации исходных веществ в порах катализатора не успевает восполняться или продукты реакции из пор не успевают отводиться к внешней поверхности.

Следовательно, для внутренне-диффузионной области характерно следующее соотношение концентраций исходных веществ c_i и продуктов реакции c_j :

$$\left. \begin{aligned} c_i &\gg c_j^{(a)}, \\ (c_j)^{(a)} &\gg c_j \end{aligned} \right\} \quad (\text{X.65})$$

(индекс (a) указывает на концентрации у внутренней поверхности катализатора). Величина c в данном случае характеризует значение концентрации вещества в порах на расстоянии от центра гранулы катализатора, равном ее радиусу. Во внутренне-диффузионной области она связана с объемной концентрацией C простым соотношением [857]:

$$c = \psi C, \quad (\text{X.66})$$

где ψ — доля свободного объема пор гранулы катализатора.

В пределе во внутренне-диффузионной области концентрация c_j в центре зерна $(c_j^{(u)})$ вследствие медленности диффузии близка к нулю или к равновесной величине $c_j^{(eq)}$:

$$\left. \begin{aligned} c_j^{(u)} &\approx 0, \\ c_j^{(u)} &\approx c_j^{(eq)}. \end{aligned} \right\} \quad (\text{X.67})$$

Наличие или отсутствие внутренне-диффузионного торможения реакции, очевидно, должно быть связано с характером пористости катализатора. Если величины коэффициентов внешней диффузии характеризуют транспорт вещества в определенной среде (например, в смеси с другим веществом), то величины коэффициентов внутренней диффузии уже должны зависеть и от системы диффундирующее вещество — твердое тело. Экспериментальные методы определения коэффициентов внутренней диффузии поэтому приводят к величинам эффективных коэффициентов диффузии D^* , зависящих от характера пористости твердого тела. Обзор экспериментальных методов дан, например, в работах [835, 852—856, 1132]. Величины D^* могут быть значительно меньшими, чем коэффициенты обычной диффузии.

При движении молекул исходных веществ в порах катализатора концентрация их должна уменьшаться вследствие соударений со стен-

ками пор (поскольку часть таких соударений ведет к реакции) с возрастанием концентрации продуктов реакции. Поэтому по мере движения молекул в глубь пор возрастает перепад концентраций c_1 и c_2 .

Величина перепада концентраций существенно зависит от скорости реакции, коэффициента диффузии и размеров пор. В зависимости от размеров пор характер диффузии в них может быть различным. Скорость движения молекул составляет 10^4 — 10^5 см/сек, поэтому диффузия молекул была бы очень быстрой, если бы не возникали препятствия их движению. Такими препятствиями, резко тормозящими скорость движения молекул в порах, являются соударения молекул друг с другом и со стенками пор. Если размеры пор малы по сравнению со средней длиной свободного пробега молекул, то при движении их будут происходить частые соударения со стенками и более редкие соударения друг с другом. В случае, когда средняя длина свободного пробега молекул λ мала по сравнению с размерами пор $2r$, молекулы будут претерпевать частые соударения между собой и редкие соударения со стенками пор.

Таким образом, величина отношения $\frac{2r}{\lambda}$ будет определять характер внутренней диффузии.

Если

$$\frac{2r}{\lambda} > 1, \quad (\text{X.68})$$

то вероятность соударений молекул между собой больше, чем со стенками пор. При

$$\frac{2r}{\lambda} < 1 \quad (\text{X.69})$$

вероятность соударений со стенками пор больше и медленность диффузии обусловлена такими многократными соударениями. В первом же случае направление движения молекул в порах непрерывно изменяется в результате их взаимных соударений. Рассмотренные случаи отвечают молекулярной и кнудсеновской диффузии. Отметим их характерные особенности.

1. Обычная молекулярная диффузия возникает при выполнении условия (X.68). При атмосферном давлении $\lambda \approx 10^{-5}$ см, и тогда данный вид диффузии характерен для крупнопористых катализаторов, у которых $r \gg 10\,000$ А. Коэффициент диффузии в данном случае не должен зависеть от размера пор [в пределах выполнимости соотношения (X.68)]. Величина его может быть приближенно выражена уравнением (X.4) (для молекул с близкими значениями масс и соответственно, диаметров).

Длина свободного пробега обратно пропорциональна давлению P , следовательно, и коэффициент молекулярной диффузии также обратно пропорционален P . Это означает, что чем больше давление, тем меньше скорость диффузии, т. е. тем труднее молекулам достигнуть внутренней поверхности катализатора и стенок пор.

2. Кнудсеновская диффузия осуществляется тогда, когда выполняется условие (X.69). Она проявляется при атмосферном давлении лишь в тонких порах, характеризующихся $r \leq 1000$ А. С возрастанием давления границы кнудсеновской диффузии смещаются в сторону более тонких пор. Так, при $P = 300$ атм $\lambda \approx 10^{-7}$ см; следовательно, кнудсеновская диффузия будет тогда заметна лишь в самых тонких порах, порядка 10 А. При низких давлениях, напротив, границы кнудсеновской диффузии расширяются; например, при $P = 0,01$ атм, так как тогда

$\lambda \approx 10^{-3}$ см и практически во всех порах характер диффузии будет кнудсеновским.

В отличие от обычной молекулярной диффузии коэффициент кнудсеновской диффузии зависит от размеров пор. Его величина определяется соотношением [835]:

$$D = \frac{2}{3} \bar{v} \bar{r} \quad (X.70)$$

(\bar{v} — средняя скорость движения молекул). При значениях \bar{v} порядка 10^5 см/сек и изменении \bar{r} от 10 до 10 000 Å, величина D изменяется от 0,01 до 10 см²/сек.

Согласно кинетической теории газов,

$$\bar{v}^2 = \frac{3RT}{M} \quad (X.71)$$

(M — молекулярный вес). Отсюда

$$D \approx 9,7 \cdot 10^3 \sqrt{\frac{T}{M}} \bar{r}, \quad (X.72)$$

т. е. коэффициент кнудсеновской диффузии зависит от радиуса пор, температуры и молекулярного веса. Как видно из уравнения (X.70), в пределах кнудсеновской диффузии величина D не зависит от длины свободного пробега, т. е. не зависит от давления.

При соударениях молекул со стенками пор, очевидно, происходят кратковременная адсорбция и десорбция их в первоначальном виде или же в виде продуктов реакции.

Чем больше активность катализатора, тем меньшее число соударений требуется для того, чтобы произошла реакция. Поэтому у активного катализатора падение концентрации в порах будет более быстрым, чем у менее активного, и состав реакционной смеси вдоль поры более неравномерным.

Из сравнения уравнений (X.4) и (X.70) видно, что, поскольку в области кнудсеновской диффузии $2\bar{r} < \lambda$ при прочих равных условиях коэффициент D для кнудсеновской диффузии должен быть меньше, чем для молекулярной диффузии.

Кроме указанных видов внутренней диффузии, рассматривают также фольмеровскую диффузию — скольжение молекул вдоль стенок пор, представляющую собой вид поверхностной миграции.

Другие виды диффузии, как правило, идут быстрее, чем фольмеровская диффузия, поэтому последняя обычно не тормозит реакцию. Это вытекает из того, что при двух возможных параллельных направлениях процесса он будет идти преимущественно по более быстрому из них.

Дополнительным усложнением закономерностей внутренней диффузии является стефановский поток, т. е. вынужденный поток сквозь поры, создающий дополнительный перепад концентраций из-за различных факторов. Такими факторами могут быть, например, следующие:

- 1) различные скорости диффузии разных молекул, приводящие к перепаду общего давления в порах;
- 2) изменение давления вследствие изменения общего числа молекул в реакции;
- 3) перепад давления в слое катализатора;
- 4) появление разности потенциалов при диффузии заряженных частиц.

Стефановский поток в зависимости от его направления может накладываться на обычный поток диффузии или вычитаться из него. Для широких пор, при наличии перепада давления, стефановский поток по-

добен ламинарному гидродинамическому потоку Пуазейля, когда скорость движения молекул пропорциональна их концентрации.

Скорость его выражается следующим образом:

$$\omega_{\text{пуаз}} = \pm \frac{\pi \bar{r}^4 C}{8\eta} \frac{\Delta P}{\Delta l}, \quad (\text{X.73})$$

т. е. резко убывает с уменьшением радиуса пор и обратно пропорциональна вязкости. Коэффициент диффузии для потока Пуазейля поэтому зависит от концентрации C :

$$D_{\text{пуаз}} = \frac{kTr^2C}{8\eta}, \quad (\text{X.74})$$

где k — постоянная Больцмана.

При атмосферном давлении обычно

$$D_{\text{пуаз}} \approx 2 \cdot 10^9 r^2 \text{ см}^2/\text{сек.}$$

При $\bar{r} \approx 10^{-5}$ см значение $D_{\text{пуаз}}$ сравнимо по величине со значением обычного коэффициента диффузии, а при больших \bar{r} может быть гораздо больше D . Поэтому для тонких пор в режиме кнудсеновской диффузии вынужденный поток Пуазейля не играет роли, а для широких пор он может по своей величине превышать поток молекулярной диффузии.

Таким образом, при рассмотрении внутренней диффузии необходимо анализировать, каков в данном случае ее характер.

2) Влияние внутренней диффузии на протекание реакции

Если внутренняя диффузия протекает медленно, то возникающий перепад концентраций приводит к неполному использованию внутренней поверхности гранул катализатора.

В отличие от кинетической области, когда вся внутренняя поверхность доступна для реакции, во внутренне-диффузионной области на некотором расстоянии от внешней поверхности внутри гранул будут достигаться равновесные концентрации. При дальнейшем движении к центру гранулы реакция идти уже не будет. Это означает, что часть внутренней поверхности, прилегающая к центру гранул, окажется практически бесполезной, а реакция будет идти лишь на некотором расстоянии l от внешней поверхности (рис. 20).

Чем толще работающий слой l гранул катализатора, тем больше используется внутренняя поверхность и тем меньше сказывается влияние внутренней диффузии. Показателем этого является коэффициент использования f^* внутренней поверхности:

$$f^* = \frac{\omega'}{\omega}, \quad (\text{X.75})$$

где ω — скорость реакции при полном использовании внутренней поверхности, ω' — наблюдаемая скорость реакции.

При количественной трактовке скорости внутренней диффузии пористый материал, согласно Я. Б. Зельдовичу [828], рассматривается как гомогенная среда, в которой происходит диффузия, характеризуемая некоторым эффективным коэффициентом диффузии D^* . Такая трактовка применяется в ряде работ, например в [763, 820, 833, 834, 857, 858].

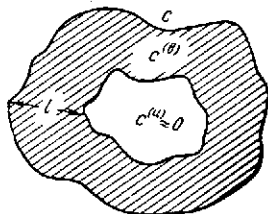


Рис. 20. Распределение концентраций внутри гранулы катализатора

При другом рассмотрении, проводимом, например, в работах [779, 830, 835, 836], исходят из скорости диффузии в единичной поре, перенося закономерности на всю поровую структуру. При этом пренебрегают различием скорости диффузии в порах и у входа в них, что было указано Ж. Ле-Гоффом [859].

Выражения скорости внутренней диффузии получаются из II закона Фика.

В стационарном состоянии процесса скорость внутренней диффузии должна быть равна скорости реакции, т. е.

$$DS^* \frac{d^2c}{dl^2} - f(c) = 0 \quad (X.76)$$

(для диффузии перпендикулярно к внешней поверхности зерна S^* , которая считается плоской). В общем случае скорость реакции во внутренне-диффузионной области v' связана со скоростью реакции в кинетической области соотношением [763]:

$$v' = S^* \sqrt{2 \int_{c_1^{(eq)}}^{c_1} v D^* dc_1} \quad (X.76a)$$

Если скорость реакции в кинетической области выражается уравнением:

$$v = kc^n, \quad (X.77)$$

то скорость процесса во внутренне-диффузионной области, в слое бесконечной толщины, выразится следующим образом [763, 820, 828, 829, 835, 836]:

$$v' = \gamma S^* \sqrt{D^* k} c^{\frac{n+1}{2}} \quad (X.78)$$

(γ — численный множитель, зависящий от порядка реакции, мало отличающийся от единицы). Это означает, что во внутренне-диффузионной области реакция n -ного порядка воспринимается, как реакция n' -ного порядка, где

$$n' = \frac{n+1}{2}. \quad (X.79)$$

Как видно, константа скорости и эффективный коэффициент диффузии входят в уравнение в половинной степени. Зависимость скорости процесса от концентрации может быть усложнена зависимостью от нее величины D^* (при обычной молекулярной диффузии).

Таким образом, если во внешне-диффузионной области скорость процесса всегда характеризуется уравнением реакции I порядка независимо от порядка в кинетической области, то во внутренне-диффузионной области она зависит от порядка ее в кинетической области. Уравнение (X.78) относится к случаю, когда реакция в кинетической области протекает без торможения продуктом.

Скорость процесса во внутренне-диффузионной области, при условии, что реакция тормозится продуктом, рассмотрена С. Я. Пшежецким [833], а также В. М. Чередниченко и М. И. Темкиным [857].

В работе [833] получено выражение для скорости процесса, кинетика которого отвечает уравнению:

$$\omega = \bar{k} \frac{c^m}{(c')^n} - \bar{k}^+ \frac{(c')^q}{c^q} \quad (X.80)$$

Как отмечалось выше, для реакции такого типа диффузионное торможение должно в наибольшей степени проявляться в первые моменты, когда степени превращения малы и скорость самой реакции велика. Поэтому влиянием обратной реакции пренебрегается и рассматривается кинетическое уравнение [833]:

$$\omega = k \frac{P^m}{(c')^n}, \quad (\text{X.81})$$

где P — общее давление, поскольку при малых степенях превращения концентрация исходных веществ меняется мало. Уравнению (X.81) отвечает следующее выражение скорости процесса во внутренне-диффузионной области:

$$\omega' = \sqrt{\frac{2kD^*}{1-n}} P^{\frac{m-1}{2}} [(c')_{(eq)}^{1-n} - (c')^{1-n}]^{1/2}, \quad (\text{X.82})$$

где $(c')_{(eq)}$ — равновесная концентрация продукта.

Уравнение (X.82) показывает, что для реакции, сильно тормозимой продуктом, зависимость от концентрации продукта во внутренне-диффузионной области будет слабой.

При $n = 1$ (например, для реакции синтеза аммиака):

$$\omega' = \sqrt{2kD^*} P^{\frac{m-1}{2}} \ln^{1/2} \frac{(c')_{(eq)}}{c'}. \quad (\text{X.83})$$

Аналогичное выражение получено в работе [857], где учтено также влияние обратной реакции на скорость процесса, идущего с торможением продуктом. Если обратная реакция идет по уравнению нулевого порядка, т. е. скорость процесса выражается уравнением:

$$\omega = \frac{\vec{k}}{c'} - \vec{k}, \quad (\text{X.84})$$

то во внутренне-диффузионной области она выразится уравнением [857]:

$$\omega = S^* \sqrt{2\vec{k}D^*} \left[\ln \frac{(C')_{(eq)}}{C'} - \left(1 - \frac{C'}{C'_{(eq)}} \right) \right]^{1/2}, \quad (\text{X.85})$$

где S^* — суммарная внешняя поверхность гранул, скорость ω отнесена к единице объема катализатора, C' — объемная концентрация продукта. Если скорость обратной реакции выражается уравнением I порядка, т. е.

$$\omega' = \frac{\vec{k}}{c'} - \vec{k}c', \quad (\text{X.86})$$

то во внутренне-диффузионной области скорость процесса выразится следующим образом:

$$\omega' = S^* \sqrt{\vec{k}D^*} \left[\left(\frac{C'}{C'_{(eq)}} \right)^2 - \ln \left(\frac{C'}{C'_{(eq)}} \right)^2 - 1 \right]^{1/2}. \quad (\text{X.87})$$

Для обратимой реакции, скорость которой в кинетической области выражается уравнением в общем виде

$$\omega = \vec{k} \vec{f}(c_j, c_j') - \vec{k} \overleftarrow{f}(c_j, c_j'), \quad (\text{X.88})$$

скорость ее во внутренне-диффузионной области, согласно В. А. Ройтеру [832] и Г. К. Борескову и М. Г. Слинько [860], должна отвечать

уравнению

$$\omega' = S^* \sqrt{2\bar{k}D^*} \left\{ \int_{c_j^{(ed)}}^{c_j} [K\bar{f}(c_j) - \bar{f}(c_j)] dc_j \right\}^{1/2}, \quad (\text{X.89})$$

где K — константа равновесия.

Как видно из уравнений (X.85), (X.87) и (X.89), во внутренне-диффузионной области скорость обратимой реакции, в отличие от кинетической области, в общем случае не может быть выражена разностью скоростей прямой и обратной реакций. Исключением является обратимая реакция I порядка в обоих направлениях, т. е. если в кинетической области выполняется уравнение:

$$\omega' = \vec{k}c_1 - \overleftarrow{k}c_2. \quad (\text{X.90})$$

Тогда, как показано в работе [860], во внутренне-диффузионной области должно выполняться уравнение:

$$\omega' = S^* \frac{\sqrt{\bar{k}D_1^*}}{AK + \frac{D_1^*}{D_2^*}B} (KA c_1 - Bc_2). \quad (\text{X.91})$$

[A и B — множители, принимаемые постоянными, они характеризуют зависимость скорости реакции от концентраций остальных компонентов, если эти концентрации изменяются мало и не влияют на кинетическую зависимость (X.90)].

В этом случае скорость процесса выражается разностью скоростей прямой и обратной реакций, как и в кинетической области, однако константа скорости представляет собой сложное выражение, зависящее от эффективных коэффициентов диффузии D_1^* и D_2^* обоих компонентов.

Для необратимой реакции, скорость которой в кинетической области выражается уравнением (IX.101), А. Я. Розовский и В. В. Шекин [779] дают выражение, характеризующее скорость процесса во внутренне-диффузионной области:

$$v' = \frac{k^*P_0}{(1 + B^*P_0)^{1/2}}, \quad (\text{X.92})$$

где B^* — постоянная, зависящая от величин адсорбционных коэффициентов, и

$$k^* = \frac{1}{L} \sqrt{\frac{\bar{k}r D^*}{2}} \quad (\text{X.93})$$

(L и \bar{r} — соответственно средняя длина и радиус поры), P_0 — безразмерная величина, характеризующая парциальное давление исходного вещества у входа в пору. При $B_0P \ll 1$ уравнение (X.92) переходит в уравнение I порядка, отвечая уравнению (X.78) для $n=1$, а при $B^*P_0 \gg 1$ оно переходит в уравнение (X.84) для $n=0$.

Как отмечалось в предыдущей главе, уравнение (IX.101), после его интегрирования, приводит к уравнению (IX.113), к такому же уравнению (IX.113) приводит уравнение (X.92), но с изменением смысла постоянных уравнения (IX.113) [664, 779]. Это указывает на недостаточную чувствительность в данном случае интегральной формы уравнения к исходным кинетическим зависимостям.

Таким образом, в общем случае при переходе во внутренне-диффузионную область наблюдаемые на опыте кинетические зависимости изменяются. Эти изменения выражаются в переходе от n -ного порядка реакции в кинетической области к $(n+1)/2$ порядку во внутренне-диффузионной области, усложнению выражений для скорости обратимой реакции и изменению смысла входящих в уравнения констант.

Эффективная глубина H проникновения реакции n -ного порядка в глубь слоя пористого материала (в том числе в глубь зерна) выражается соотношением [820, 828]:

$$H \approx \sqrt{\frac{D^*}{kc^{n-1}}} \quad (\text{X.94})$$

(с точностью до безразмерного множителя порядка единицы). Эта формула показывает, что чем больше скорость реакции, тем меньше глубина ее проникновения. Формула (X.94) применима, если величина H значительно меньше общей толщины слоя пористого материала, но значительно больше диаметра отдельных пор.

Для реакций, идущих с торможением их продуктом, поскольку можно ожидать наложения диффузионных факторов, особенно вначале процесса, С. Я. Пшежецкий [833] вводит понятие о «длине диффузионного слоя» X катализатора. Величина X показывает, на какую относительную длину слоя катализатора распространяется диффузионное торможение. Она выражается следующим образом:

$$X = \gamma \frac{UPR^2}{\sigma D^*}, \quad (\text{X.95})$$

где σ — сечение слоя, U — скорость потока, R — радиус гранулы, γ — множитель, зависящий от степени превращения и концентрации продукта.

Чем меньше X , тем меньше диффузионное торможение. Величина X , как видно из соотношения (X.95), уменьшается с уменьшением размеров гранул и увеличением эффективного коэффициента диффузии. Следовательно, это соотношение показывает, что уменьшение размеров гранул катализатора должно снижать внутренне-диффузионное торможение. При увеличении скорости потока величина X возрастает, т. е. диффузионное торможение может увеличиваться. Поэтому уменьшение наблюдаемых величин констант скорости при больших объемных скоростях может быть обусловлено усилением внутренне-диффузионного торможения [833].

Следует отметить, что в случае реакции с торможением продуктом при снижении времени контакта скорость реакции резко возрастает из-за уменьшения концентрации продукта. Поэтому при достаточно малых временах контакта (т. е. достаточно больших объемных скоростях) реакция в данном случае должна перейти в диффузионную область (когда скорость реакции превысит скорость диффузии). Это наблюдалось И. П. Сидоровым с сотрудниками [1185] для реакции синтеза аммиака. Как видно, влияние увеличения скорости потока в данном случае противоположно его эффекту во внешне-диффузионной области.

В. А. Ройтер [832] вводит коэффициент α , показывающий степень диффузионного торможения:

$$c^{(b)} = \alpha c. \quad (\text{X.96})$$

Тогда в уравнении (X.78) появляется множитель $\sqrt{1 - \alpha^{n+1}}$, показывающий внешне-диффузионное торможение при разных значениях α и порядка реакции.

Приведенные здесь зависимости получены при условии отсутствия наложения вынужденного стефановского потока.

Таким образом, закономерности скорости процесса во внутренне-диффузионной области определяются порядком и величиной скорости реакции в кинетической области, значениями эффективного коэффициента диффузии, величинами скорости потока, давления и размерами гранул катализатора.

Перед дальнейшим обсуждением влияния внутренне-диффузионных факторов остановимся на вопросе о переходных областях.

3) Внутренняя переходная область

Переходными диффузионными областями в кинетике гетерогенных каталитических реакций обычно называют режимы их протекания, в границах которых влияние диффузионных факторов становится достаточно заметным и искажающим основные закономерности, но не преобладающим.

Внутренняя переходная область характеризует режим протекания реакции, переходный от кинетического к внутренне-диффузионному. Вместо условий (X.65) и (X.67) внутренняя переходная область характеризуется условием

$$c_i > c^{(в)}, \quad (X.97)$$

причем, можно считать, что вблизи центра гранул

$$\left. \begin{aligned} c_j^{(u)} &\neq 0, \\ c_j^{(u)} &\neq c_j^{(eq)}. \end{aligned} \right\} \quad (X.98)$$

Таким образом, во внутренней переходной области происходит падение концентраций исходных веществ от периферии гранулы катализатора к ее центру, но влияние внутренне-диффузионного торможения не настолько велико, чтобы им целиком определялись закономерности скорости процесса. Это означает, что уменьшение скорости реакции в порах катализатора проявляется не столь резко, как во внутренне-диффузионной области.

Если реакция в кинетической области характеризуется уравнением I порядка, то согласно С. Я. Пшежецкому [834], во внутренней переходной области скорость ее на границе катализатора сферической формы выразится уравнением:

$$\omega' = 4\pi R^2 \sqrt{kD^*} \left(\operatorname{cth} R \sqrt{\frac{k}{D^*}} - \frac{1}{R \sqrt{\frac{k}{D^*}}} \right) c, \quad (X.99)$$

где R — радиус гранулы. Это уравнение близко к уравнению, полученному К. Вагнером [899].

Таким образом, для реакции I порядка протекание ее во внутренней переходной области приводит к снижению скорости и изменению смысла константы скорости. Осуществление предельных случаев, т. е. областей кинетической или внутренне-диффузионной, зависит от значений параметра $R \sqrt{\frac{k}{D^*}}$.

Переход от одного предельного случая к другому может быть осуществлен изменением температурного интервала. Внутренняя переходная область будет отвечать тогда некоторому промежуточному температурному режиму.

Для оценки температурных границ T_1 и T_2 внутренней переходной области дается приближенное уравнение [834]:

$$\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \approx \frac{6}{E}, \quad (X.100)$$

где E — энергия активации. Так, при $E \approx 30\,000$ кал/моль $T_2 - T_1 \approx 50 - 80^\circ\text{C}$ (если T_1 порядка $250 - 450^\circ\text{C}$).

В. М. Чередниченко и М. И. Темкин [857] рассмотрели протекание реакции с торможением продуктом, идущей по уравнению:

$$v = \frac{k}{c'} \quad (\text{X.101})$$

в условиях внутренней переходной области, когда влиянием обратной реакции можно пренебречь (величина v отнесена к единице объема гранулы катализатора)!

Скорость процесса v' в этой области выражается уравнением:

$$v' = 4\pi R^3 N v \left(1 - \frac{1}{15} \frac{v R^2}{\psi^2 D^* c'} \right), \quad (\text{X.102})$$

где v — скорость реакции в кинетической области, ψ — доля свободного объема пор в грануле катализатора, N — число гранул в слое, c' — концентрация продукта у внешней поверхности катализатора. Выражение в скобках содержит первые члены ряда.

Предельным случаям протекания реакции в кинетической или внутренне-диффузионной областях отвечают значения параметра $\frac{1}{15} \frac{v R^2}{\psi^2 D^* c'}$, меньше единицы или сравнимые с ней.

Величина $\frac{v R^2}{\psi^2 D^* c'}$ может рассматриваться [757, 857] как отношение «времени диффузии» ко «времени реакции»

$$\frac{v R^2}{\psi^2 D^* c'} \approx \frac{\tau_{\text{дифф}}}{\tau_p}. \quad (\text{X.103})$$

Такая трактовка вытекает из того, что интегрирование уравнения (X.101) при малых степенях превращения приводит к выражению

$$(c')^2 = k \tau_p \quad (\text{X.104})$$

(для реакций с торможением продукта вдали от равновесия величину τ_p можно условно рассматривать как время контакта). Из уравнений (X.101) и (X.104) видно, что

$$\frac{\psi^2 (c')^2}{k} = \tau_p \quad (\text{X.105})$$

и

$$\frac{\psi^2 (c')}{v} = \tau_p. \quad (\text{X.106})$$

С другой стороны, из уравнения Эйнштейна (X.3) следует, что

$$R^2 \approx D^* \tau_{\text{дифф}}, \quad (\text{X.107})$$

откуда и получается соотношение (X.103). Следовательно, предельные случаи кинетической и внутренне-диффузионной областей определяются соотношениями «времени диффузии и времени реакции» [757].

Если соотношение (X.103) близко к единице, то диффузионное торможение составляет 7% [757], т. е. наблюдаемая во внутренней переходной области скорость реакции выразится той же зависимостью, что и в кинетической области, но будет идти медленнее на 7%.

Уравнение (X.107) позволяет оценить границы размеров гранул катализатора, в которых осуществляется кинетическая область [523]. Так, при $D^* \approx 10^{-2}$ см²/сек и $\tau = 2 \cdot 10^{-2}$ сек, из уравнения (X.107) следует, что $2R \approx 0,3$ мм, тогда диффузионное торможение не превысит 7%.

Следовательно, в данном случае реакция будет протекать в кинетической области, если размеры зерен катализатора будут меньше 0,3 мм. Такой вывод был сделан в работе [523] для реакции синтеза аммиака при атмосферном и пониженном давлениях. Как видно из уравнения (X. 107) граница кинетической области сдвигается в сторону больших размеров гранул при увеличении времени контакта и возрастании эффективного коэффициента диффузии. Следовательно, чем меньше время контакта, т. е. чем больше объемная скорость, тем меньше должны быть размеры гранул, чтобы реализовывалась кинетическая область. С этим следствием согласуется соотношение (X.95).

4) Внешняя переходная область

Внешняя переходная область характеризует режим протекания реакции, переходный между внешней и внутренней диффузионными областями.

Соотношение концентраций в этой области характеризуется неравенствами:

$$\left. \begin{array}{l} C > c, \\ c > c^{(b)}. \end{array} \right\} \quad (\text{X.108})$$

После установления стационарного состояния скорость переноса вещества из объема к внешней поверхности должна быть равна скорости переноса от внешней к внутренней поверхности катализатора.

Для реакции I порядка, идущей во внешней переходной области, С. Я. Пшежецкий [834] получил выражение

$$v^* = \frac{4\pi R^2 \Omega}{\frac{1}{\kappa} + \frac{\Omega}{\sqrt{kD^*}}} C, \quad (\text{X.109})$$

где Ω — объем гранулы, κ — коэффициент массопередачи; скорость реакции отнесена к одной грануле катализатора. В зависимости от соотношений величин параметра $\sqrt{kD^*}/\Omega$ и κ уравнение [X.109] переходит в предельные случаи, отвечающие внутренней ($\kappa \gg \sqrt{kD^*}/\Omega$) и внешней ($\kappa \ll \sqrt{kD^*}/\Omega$) диффузионным областям. Протяженность внешней переходной области может быть по порядку величины такой, как и внутренней диффузионной области. Границы ее существования растягиваются не менее чем на один порядок изменений величины безразмерного параметра $\sqrt{kD^*}/\Omega$.

5) Внешняя кинетическая область

Внешняя кинетическая область — такой режим протекания процесса, когда скорость реакции на внешней поверхности меньше скорости внешней диффузии, но значительно больше скорости внутренней диффузии.

Это означает, что реакция протекает настолько быстро, что заканчивается на внешней поверхности катализатора, без проникновения в глубь внутренней поверхности. Однако скорость реакции не настолько велика, чтобы лимитирующей стадией была внешняя диффузия. Внешне-кинетический режим возможен на плотных мелких гранулах катализатора, характеризующихся малой величиной эффективного коэффициента диффузии, скорость транспорта к которым не тормозит реакцию. В этой области скорость процесса отвечает закономерностям его в кинетической области, но реакция протекает только на внешней поверхности [820, 828].

Скорость процесса здесь должна быть пропорциональна внешней поверхности гранул и не зависит от их внутренней поверхности.

Таким образом, соотношение концентраций во внешне-кинетической области будет следующим:

$$\left. \begin{array}{l} a \approx C, \\ c^{(B)} \approx 0 \end{array} \right\} \quad (X.110)$$

Сопоставляя разные кинетические режимы, на основе изложенного можно представить их в виде схемы (см. табл. 19).

6) Влияние внутренне-диффузионной и переходных областей на условия протекания реакции

а) Температурный коэффициент

Как видно из уравнений (X.78) и (X.82), когда реакция протекает во внутренне-диффузионной области, константа скорости (k'), измеряемая на опыте, пропорциональна константе скорости реакции (k), отвечающей кинетической области в степени $1/2$,

$$k' \sim k^{1/2}. \quad (X.111)$$

Поэтому определение на опыте температурного коэффициента скорости реакции приводит к отвечающей ему величине E' , связанной с энергией активации E в кинетической области соотношением [828]:

$$E' = 1/2 E. \quad (X.112)$$

Если реакция протекает во внутренней переходной области, то величина E' может изменяться в пределах [828, 834]:

$$\frac{E}{2} \leq E' \leq E, \quad (X.113)$$

т. е. в зависимости от степени влияния внутренней диффузии наблюдаемая на опыте величина E' , принимаемая за энергию активации, может изменяться в пределах, отвечающих ее значению во внутренне-диффузионной или кинетической областях (см. также [1291]).

Таким образом, изменение степени влияния внутренне-диффузионных факторов должно приводить к изменению наблюдаемой на опыте величины, принимаемой за энергию активации. Это означает, что на графике Аррениуса прямая может замениться кривой.

Во внешней переходной области величина E' также должна изменяться в зависимости от относительного влияния внешних и внутренних диффузионных факторов. Эти изменения должны быть в пределах [834]:

$$0 < E' < \frac{E}{2}. \quad (X.114)$$

Во внешней кинетической области наблюдаемая величина E' должна быть равна энергии активации, отвечающей кинетическому режиму, т. е.

$$E' = E. \quad (X.115)$$

В этих соотношениях пренебрегается температурной зависимостью других величин, входящих в выражения наблюдаемой константы скорости. Вопрос о значениях энергии активации при переходе от кинетической области к диффузионной рассматривается также А. Риддифордом [1237].

Влияние диффузионных факторов на наблюдаемые величины E , характеризующее температурную зависимость скорости реакции, может

Характерные особенности разных областей протекания реакции

Кинетическая область	Внутренняя переходная область	Внутренняя диффузионная область
$C \approx c \approx c^{(b)}$; $\omega_{\text{реакц}} \ll \omega_{\text{внешн. дифф}}$; $\omega_{\text{реакц}} \ll \omega_{\text{внутр. дифф}}$; $\omega_{\text{внешн. дифф}} \approx \omega_{\text{внутр. дифф}}$; $E' = E$	$C \approx c > c^{(b)}$; $\omega_{\text{реакц}} \ll \omega_{\text{внешн. дифф}}$; $\omega_{\text{реакц}} > \omega_{\text{внутр. дифф}}$; $\omega_{\text{внешн. дифф}} \gg \omega_{\text{внутр. дифф}}$; $\frac{E}{2} < E' < E$	$C \approx c \gg c^{(b)}$; $c^{(u)} \approx 0$; $\omega_{\text{реакц}} \gg \omega_{\text{внутр. дифф}}$; $\omega_{\text{реакц}} \ll \omega_{\text{внешн. дифф}}$; $\omega_{\text{внешн. дифф}} \gg \omega_{\text{внутр. дифф}}$; $E' = \frac{E}{2}$
Внешняя кинетическая область	Внешняя переходная область	Внешняя диффузионная область
$C \approx c$; $c^{(b)} \approx 0$; $c^{(u)} \approx 0$; $\omega_{\text{реакц}} \gg \omega_{\text{внутр. дифф}}$; $\omega_{\text{внутр. дифф}} \approx 0$; $\omega_{\text{реакц}} < \omega_{\text{внешн. дифф}}$; $\omega_{\text{внешн. дифф}} \gg \omega_{\text{внутр. дифф}}$; $E' = E$	$C > c > c^{(b)}$; $\omega_{\text{реакц}} > \omega_{\text{внешн. дифф}}$; $\omega_{\text{реакц}} > \omega_{\text{внутр. дифф}}$; $\omega_{\text{внешн. дифф}} \approx \omega_{\text{внутр. дифф}}$; $0 < E' < E/2$	$C \gg c \approx c^{(b)}$; $\omega_{\text{реакц}} \gg \omega_{\text{внешн. дифф}}$; $\omega_{\text{реакц}} \ll \omega_{\text{внутр. дифф}}$; $\omega_{\text{внешн. дифф}} \ll \omega_{\text{внутр. дифф}}$; $E' \approx 0$

быть суммировано схемой в табл. 19, где приведены также соотношения скоростей и концентраций в разных областях.

б) Температурный режим

Перенос тепла должен осуществляться за счет теплопроводности реакционной системы (включая и катализатор). Ввиду того, что обычно теплопроводность самого вещества катализатора значительно превышает теплопроводность реакционной смеси [829], при наложении внутренне-диффузионных факторов практически не наблюдается больших перепадов температур или разогрева катализатора [829, 830, 861, 862].

Для экзотермической реакции разность температур катализатора в центре гранул и на ее внешней поверхности ΔT выразится, согласно Г. К. Борескову [829, 830], следующим образом:

$$\Delta T = \frac{QD^*}{RT\lambda^*} \Delta P_j, \quad (\text{X.116})$$

где Q — теплота реакции, ΔP_j — перепад парциальных давлений в центре зерна и у его внешней поверхности, λ^* — эффективная теплопроводность гранул катализатора. Аналогичное уравнение дано Ч. Претером [811].

Уравнение (X.116) эквивалентно следующему:

$$\Delta T = \frac{\Delta T^* D^* c^*}{P \lambda^*} \Delta P_j, \quad (\text{X.117})$$

где ΔT^* — теоретическая величина разогрева катализатора в отсутствие отвода тепла при полном превращении, P — исходное давление, c^* — теплоемкость единицы объема. Величина λ^* велика, поэтому перепад температур внутри гранул катализатора обычно оказывается значительно меньшим теоретически возможного разогрева.

Г. К. Боресков [829, 830] показал, что перепад температур внутри гранул катализатора в оцененных им случаях для ряда разных промышленных процессов не превышает нескольких градусов.

В работах [869—871] дана оценка величин перепадов концентраций и температур внутри гранул катализаторов для ряда промышленных процессов и показано, что влияние перепада температур составляет менее 10% влияния перепада концентраций. Вопрос о перепадах температур внутри зерен катализатора при влиянии внутренне-диффузионных факторов рассматривался ранее Г. Дамкелером [1186], который также показал, что такие перепады незначительны.

в) Селективность процесса

Влияние внутренне-диффузионных факторов в процессе, который протекает через последовательные реакции или сопровождается побочными параллельными реакциями, может изменить его селективность.

Так, при наличии последовательных реакций, внутренне-диффузионное торможение будет приводить к более длительному соприкосновению промежуточных продуктов с внутренней поверхностью катализатора, что благоприятствует их превращению в конечные продукты. Следовательно, концентрация промежуточных продуктов при наличии внутренне-диффузионного торможения может снижаться, изменяя этим селективность процесса [587, 830, 831]. Если целевым продуктом процесса является один из продуктов промежуточных реакций, то в условиях внутренней диффузии селективность ухудшается.

При протекании нескольких параллельных реакций в наибольшей степени замедляется во внутренне-диффузионной области та реакция, порядок которой выше.

Коэффициент селективности β для двух реакций I и II может быть выражен соотношением:

$$\beta = \frac{\omega_I}{\omega_{II}}. \quad (X.118)$$

Если порядок обеих реакций одинаков, то

$$\beta = \frac{k_I}{k_{II}}. \quad (X.119)$$

При переходе во внутренне-диффузионную область величина β может быть выражена тогда следующим образом:

$$\beta = \sqrt{\frac{k_I}{k_{II}}} \quad (X.120)$$

(если пренебречь различием за счет величин коэффициентов диффузии).

Поэтому если $k_I < k_{II}$, то переход во внутренне-диффузионную область приведет к возрастанию β , т. е. к увеличению селективности в отношении I реакции. Если $k_I > k_{II}$, то при этом β уменьшится, и повышение температуры будет приводить к большему торможению той реакции, чей температурный коэффициент меньше. Примерами изменения селективности в последовательных реакциях могут служить дегидратация спирта или окисление нафталина. Если процесс дегидратации спирта идет через промежуточное образование эфира, то его концентрация должна снижаться при переходе во внутренне-диффузионную область. При окислении нафталина во фталевый ангидрид, концентрация промежуточного продукта — нафтохинона также уменьшится в результате влияния внутренне-диффузионных факторов [831, 1227].

Другим примером влияния диффузии на селективность является процесс окисления сероводорода в коксовых газах [863] на нанесенных никелевых катализаторах. Побочным процессом при этом является обратное восстановление образующегося сернистого газа в сероводород водородом, который присутствует в коксовом газе и задерживается в порах катализатора. Наличие внутренне-диффузионного торможения усиливает эту невыгодную реакцию, поэтому процесс выгодно проводить во внешней кинетической области на непористом катализаторе [831].

г) Отравление катализатора

Введение каталитических ядов в реакцию, протекающую во внутренне-диффузионной области, может приводить к разным случаям отравления, подробно рассмотренным Э. Уилером [835].

Так, например, если адсорбция яда невелика и он равномерно покрывает поверхность пор, то скорость самой реакции снизится из-за того, что не все соударения со стенками пор окажутся эффективными. При этом скорость внутренней диффузии изменится мало, а потому возможно возрастание степени использования внутренней поверхности.

Если степень покрытия внутренней поверхности ядом равна θ , то общая поверхность S уменьшится до $S(1-\theta)$. Поэтому в кинетической области уменьшение скорости реакции будет пропорционально $1-\theta$, а во внутренне-диффузионной области величине $\sqrt{1-\theta}$ (так как скорость процесса пропорциональна \sqrt{S}); относительное влияние отравления в данном случае окажется меньшим, чем в кинетической области.

Сильной адсорбции яда, когда он целиком покрывает устья пор, эквивалентно образование неэффективной части поверхности, на которой реакция полностью прекращается. При этом возникает необходимость в диффузии исходных веществ через блокированную зону, что приводит к падению общей скорости процесса. Здесь как бы моделируется процесс внешней диффузии у входа в поры. Температурный коэффициент этого процесса мал, а потому он может стать лимитирующим при повышении температуры. Уилером рассмотрены и другие, более сложные случаи [835].

Как видно, отравление катализаторов (если, например, работа производится с недостаточно очищенными веществами) во внутренне-диффузионной области может усложнять картину процесса, влиять на его селективность и даже имитировать внешне-диффузионные закономерности.

7) Зависимость скорости процесса во внутренне-диффузионной и переходных областях от различных факторов

При протекании реакции во внутренне-диффузионной и переходных областях скорости процесса и роль диффузионного торможения могут изменяться в зависимости от следующих факторов.

1. Изменение активности катализатора. С возрастанием активности катализатора скорость процесса увеличивается пропорционально \sqrt{k} (во внутренне-диффузионной области). Производительность гранулы катализатора пропорциональна ее работающей поверхности, в то время как в кинетической области она пропорциональна объему гранулы.

2. Изменение количества катализатора. С увеличением количества катализатора скорость процесса возрастает.

3. Изменение пористости катализатора. Увеличение среднего радиуса пор r должно вести к повышению скорости реакции благодаря увеличению коэффициента диффузии (при кнудсенбёвском режиме) или степени использования внутренней поверхности. Измене-

ние пористости в ходе самого процесса в результате заполнения пор продуктами реакции может вызвать переход из кинетической во внутренне-диффузионную область, как это наблюдалось в работе [864].

4. Изменение размеров гранул катализатора. Уменьшение размеров гранул ведет к возрастанию скорости процесса вследствие увеличения доли работающей поверхности (рис. 21). Как видно из рисунка, дробление гранул должно в конце концов привести к тому, что вся внутренняя поверхность окажется эффективной. Этот фактор — общий для всех диффузионных и переходных областей и не имеет значения для кинетической области.

5. Изменение температуры. С повышением температуры возможность влияния диффузионных факторов усиливается. Если в данном температурном интервале процесс протекает в кинетической области, то при повышении температуры могут реализоваться внутренняя переходная область, затем внутренняя диффузионная, внешняя переходная и внешняя диффузионная области [834].

6. Изменение скорости потока. Возрастание скорости потока может вести к повышению роли внутренней диффузии и замедлению скорости реакции из-за увеличения глубины «диффузионного слоя» (для реакций с торможением).

7. Изменение давления. Влияние изменения давления может быть различным и сложным в зависимости от характера внутренней диффузии и кинетического уравнения.

8. Влияние порядка реакции. Как показано В. А. Ройтером [831], чем больше порядок реакции n , тем больше влияние внутренне-диффузионных факторов. Он считает, что при $n > 2$ практически всегда должно сказываться внутренне-диффузионное торможение.

Из всего изложенного следует, что условиями, благоприятными для осуществления внутренне-диффузионной или переходных областей являются: повышение температуры, увеличение размеров гранул катализатора, уменьшение размеров пор, увеличение скорости потока.

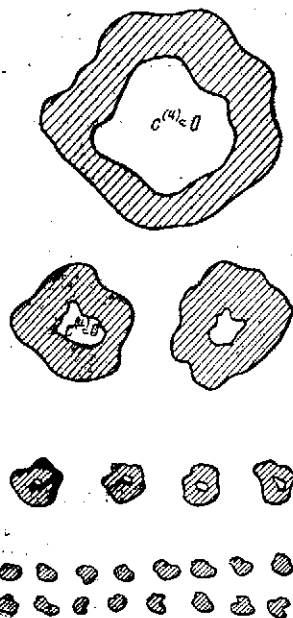


Рис. 21. Влияние изменения размеров гранул на степень использования внутренней поверхности

8) Критерии протекания реакции во внутренне-диффузионной и переходных областях

Из изложенного следует, что такими экспериментальными критериями могут быть следующие:

1. Влияние изменения размеров гранул катализатора на скорость реакции (при исключении влияния внешне-диффузионных факторов). При этом необходимо учитывать возможность неодинаковой активности гранул разных размеров и по другим причинам, например из-за различных условий восстановления (отвод газообразных продуктов восстановления от крупных зерен может быть более затруднен, чем от мелких зерен). Целесообразно производить дробление гранул уже после восстановления (в отсутствии доступа воздуха), если вся внутренняя поверхность оказалась восстановленной.

2. Изменение наблюдаемой величины энергии активации при изменении температурного интервала реакции (этот критерий непригоден для внешне-кинетической области).

3. Влияние изменения пористости катализатора на скорость реакции.

4. Различие концентраций у внешней поверхности катализатора и в центре гранул.

Для выяснения соотношения концентраций в центре гранул и у внешней поверхности их В. А. Ройтер [852] предложил и применил в своих работах с сотрудниками [865, 866] метод диафрагм, принцип которого был ранее указан Я. Б. Зельдовичем [828]. Метод заключается в создании условий, моделирующих перенос компонентов реакции к центру гранулы катализатора. С этой целью реакционную смесь в условиях опыта приводят в соприкосновение с диафрагмой, изготовленной из катализатора [867], и измеряют концентрацию компонентов реакции по

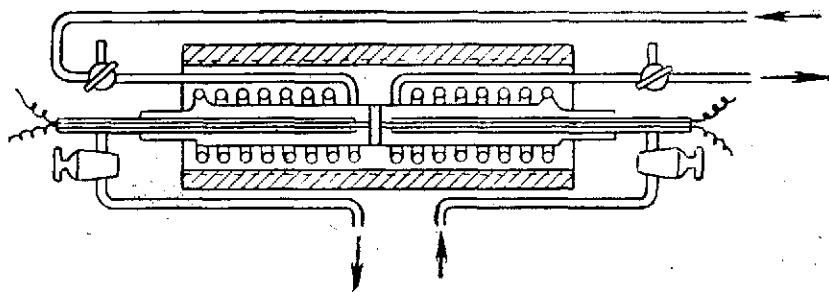


Рис. 22. Схема метода диафрагм по В. А. Ройтеру [852]

другую сторону диафрагмы [рис. 22]. После установления стационарного состояния, концентрации компонентов реакции по другую сторону диафрагмы должны приблизительно соответствовать концентрациям их в центре гранулы катализатора, радиус которой равен толщине диафрагмы. Изменение толщины диафрагмы имитирует изменение размеров гранул катализатора. Метод позволяет также определять величины эффективных коэффициентов диффузии и коэффициентов газопроницаемости.

Таким путем в цитированных работах изучалось влияние внутренне-диффузионных факторов в ряде процессов. Однако этим методом могут быть получены заниженные значения концентраций по другую сторону диафрагмы, если не обеспечено интенсивное перемешивание реакционной смеси, омывающей катализатор, исключающее возможность проскока. Это может достигаться циркуляцией (см. [1227]) или сочетанием рассматриваемого метода с проведением реакции в проточно-циркуляционной системе [522, 753] (см. главу XIII).

Рядом авторов предложены количественные критерии для оценки влияния внутренней диффузии. Э. Тиле [836] характеризует область протекания необратимой реакции I порядка (идущей без изменения объема) безразмерным модулем h^* :

$$h^* = R \sqrt{\frac{k}{rD^*}}, \quad (\text{X.121})$$

где k — константа скорости реакции, отвечающая кинетической области, D^* — эффективный коэффициент диффузий, \bar{r} — средний гидравлический радиус пор (т. е. радиус, отнесенный к единице длины периметра этого сечения), R — линейный размер гранул (от центра вдоль поры).

Э. Уилер [835], рассматривая реакцию в отдельной поре катализатора, вводит аналогичный параметр h для реакции n -ного порядка:

$$h = L \sqrt{\frac{2kc^{n-1}}{rD^*}}, \quad (\text{X.122})$$

где L — средняя длина поры,

$$L = \frac{\Omega}{S} \sqrt{2}, \quad (\text{X.123})$$

(Ω и S — объем и поверхность гранулы). Аналогичный параметр рассматривался ранее Д. А. Франк-Каменецким [820].

Величина h связана со степенью использования внутренней поверхности f^* (фактором эффективности) соотношением

$$f^* \approx \frac{1}{\frac{n}{2^2 h}} \quad (\text{X.124})$$

или, при более строгом расчете [835]:

$$f^* = \frac{1}{h} \text{th } h, \quad (\text{X.125})$$

Здесь th — гиперболический тангенс,

$$\text{th } h = \frac{e^h - e^{-h}}{e^h + e^{-h}}; \quad (\text{X.126})$$

$$\text{th } h \approx h \quad (\text{X.127})$$

(при $0 \leq h \leq 0,2$),

$$\text{th } h \approx 1 \quad (\text{X.128})$$

(при $h > 2$).

Таким образом, при малых h имеем $f^* \approx 1$, при больших h величина f^* мала. В интервале $0,2 < h < 1$ [835]:

$$f^* = 1 - \frac{h^2}{4}. \quad (\text{X.129})$$

Э. Тиле для реакции I порядка на сферических гранулах катализатора дает следующее выражение f^* в промежуточной области h^* :

$$f^* = \frac{3}{h^*} \left(\frac{1}{\text{th } h^*} - \frac{1}{h^*} \right). \quad (\text{X.130})$$

При достаточно больших h^* это соотношение указывает на пропорциональность f^* и $1/h^*$. Аналогичные формулы были даны Г. К. Боресковым [829, 830]. Степень использования внутренней поверхности для обратимой реакции I порядка по концентрации исходного вещества, тормозящейся продуктом, выражается уравнением [829, 830]:

$$f^* = \frac{\sqrt{2}}{h^*} \frac{x_0}{1-x_0} \sqrt{\ln \frac{x_k}{x_0} + x_0 - x_k}, \quad (\text{X.131})$$

где x_0 и x_k — соответственно степень превращения в устье поры и на конце ее, h^* — параметр, аналогичный параметру Тиле-Уилера.

К. Вагнер [899] для реакции I порядка на гранулах катализатора сферической формы предложил простое соотношение:

$$f^* \sim \frac{D^*}{k'R^2}, \quad (\text{X.132})$$

где k' — определенная на опыте константа скорости, R — радиус гранулы. На рис. 23 приведен график зависимости f^* от модуля $k'R^2/D^*$ по Вагнеру. Величины f^* как функции разных значений h вычислены и даны в виде графиков в работах [835, 836].

Для реакции I порядка в статической системе Э. Уилер [835] использует следующее выражение параметра h :

$$h \text{ th } h = \frac{0,693 V_R d^2}{18 D^* \tau_{1/2} V_g G}, \quad (\text{X.133})$$

где V_R — объем реакционного пространства, V_g — объем пор, d — диаметр гранул катализатора, G — его вес, $\tau_{1/2}$ — полупериод протекания реакции.

Если реакция протекает на пленках достаточной толщины δ , в которых возможно наличие пор, то вместо уравнения (X.133) предложено другое [835]:

$$h \text{ th } h = \frac{1,386 \delta^2 V_R}{D^* \tau_{1/2} V_g G}. \quad (\text{X.134})$$

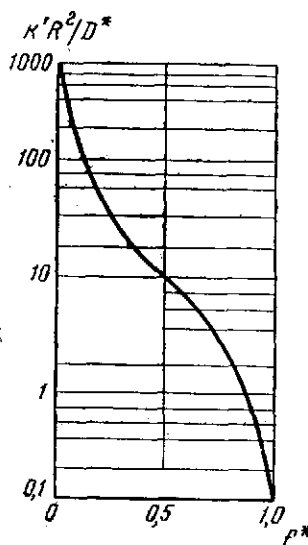


Рис. 23. Зависимость фактора эффективности от параметра $\frac{k'R^2}{D^*}$ [881, 899].

Как видно из изложенного, величина f^* должна зависеть от пористости катализатора, размеров гранул, коэффициента диффузии и скорости реакции.

Для вычисления f^* или h необходимо определение скорости реакции на единице поверхности катализатора.

Приведенные уравнения показывают, что если известна скорость реакции в кинетической области (т. е. на таком же образце катализатора с достаточно широкими порами или с достаточно малыми размерами гранул), то в данных условиях, зная величины r и D , можно оценить величину f^* без измерения скорости реакции. С другой стороны, если известна величина f^* из сравнения скоростей реакции на образце катализатора в кинетической области

и в данных условиях, можно оценить величину коэффициента диффузии.

Таким путем в работе И. Р. Давыдовой, А. А. Баландина и автора [868] была дана оценка величины D^* в порах скелетного никеля. Для этого сравнивалась реакция на обычном образце катализатора и образце, подвергнутом вибрационному помолу до размеров частиц, сравнимых с размерами пор.

Очевидно, величина f^* должна зависеть от пористости катализатора, размеров гранул, эффективного коэффициента диффузии и скорости реакции. Порядок этой величины и может указывать на протекание реакции в кинетической, диффузионных и переходных областях.

Из уравнений, данных С. Я. Пшежецким [834] для скорости реакции I порядка в переходных областях [см. уравнение (X.99)] вытекают критерии:

$$R \sqrt{\frac{k}{D^*}} \gg 1, \quad (\text{X.135})$$

характеризующий протекание реакции во внутренне-диффузионной области и

$$R \sqrt{\frac{k}{D^*}} \ll 1, \quad (\text{X.136})$$

характеризующий реакцию в кинетической области.

Выполнение условия

$$R \sqrt{\frac{k}{D^*}} \approx 1, \quad (\text{X.137})$$

характеризует реакцию во внутренней переходной области. Эти критерии аналогичны критерию К. Вагнера [899].

Из уравнений скорости реакции с торможением, идущей во внутренней переходной области (X.102), полученных В. М. Чередниченко и М. И. Темкиным [857], следует критерий:

$$\frac{1}{15} \frac{vR^2}{\psi^2 D^* c} \ll 1, \quad (\text{X.138})$$

характеризующий протекание реакции в кинетической области; если же

$$\frac{1}{15} \frac{vR^2}{\psi^2 D^* c} \approx 1, \quad (\text{X.139})$$

то внутренне-диффузионное торможение значительно и уравнение (X.102) неприменимо.

Из уравнения (X.103) и критериев (X.138) и (X.139) видно, что если

$$\frac{\tau_{\text{дифф}}}{\tau_{\text{реакц}}} \approx 1, \quad (\text{X.140})$$

то реакция протекает во внутренней переходной области. При

$$\frac{\tau_{\text{дифф}}}{\tau_{\text{реакц}}} \gg 1 \quad (\text{X.141})$$

реализуется внутренне-диффузионная область. Кинетической области отвечает неравенство

$$\frac{\tau_{\text{дифф}}}{\tau_{\text{реакц}}} \ll 1. \quad (\text{X.142})$$

При выполнении условия (X.140) внутренне-диффузионное торможение, как видно из уравнений (X.102) и (X.103), составляет около 7%.

Аналогичные критерии для реакции $A=B$, скорость которой выражается произвольным кинетическим уравнением, даны П. Вейссом [858];

$$\frac{1}{3} \frac{v^* R^2}{D^* C} \ll 1. \quad (\text{X.143})$$

Неравенство (X.143) (в котором v^* выражает собой величину скорости реакции, отнесенную к единице объема гранулы), есть условие протекания реакции в кинетической области [858]. Как видно, оно фактически

совпадает с критерием, данным в работе [857]. В случае консекутивной реакции, для протекания ее в кинетической области, в каждой стадии должно выполняться условие (X.143) [858].

Для реакции, скорость которой выражается уравнением (IX.101):

$$v' = k \frac{a_1 P_1}{1 + \sum a_j P_j}$$

(т. е. идущей в идеальном адсорбированном слое с лимитирующей стадией поверхностным актом реакции), А. Я. Розовский и В. В. Щекин [779] вводят критерии, аналогичные критериям Г. К. Борескова, Э. Уилера.

Если в системе возможно наложение внутренне- и внешне-диффузионных факторов, то границы их влияния также могут быть оценены с помощью критериев.

С. Я. Пшежецкий [834] формулирует условие существования внутренне-диффузионной области (для реакции I порядка):

$$D^* \ll \kappa' R^2, \quad (\text{X.144})$$

где κ' — коэффициент массопередачи, отнесенный к единице поверхности.

Этот критерий эквивалентен следующему [763]:

$$\kappa' \gg \frac{V \sqrt{k D^*}}{V}, \quad (\text{X.145})$$

где V — объем газа, приходящийся на одну гранулу, по порядку величины равный d^3 (d — диаметр гранулы).

Условие существования внешней диффузионной области С. Я. Пшежецкий выражает неравенством:

$$\kappa' \ll \frac{V \sqrt{k D^*}}{V}. \quad (\text{X.146})$$

Д. А. Франк-Каменецкий [820] характеризует основные области протекания реакции I порядка следующими критериями:

1) кинетическая область:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\text{Nu } D}{a} &\gg \sqrt{k D^*}, \\ H &\approx L, \end{aligned} \right\} \quad (\text{X.147})$$

где Nu — критерий Нуссельта [см. уравнение (X.21)], D — коэффициент диффузии в объеме, D^* — эффективный коэффициент диффузии, H — глубина проникновения реакции, a — определяющий размер, L — толщина куска или слоя пористого материала, причем, с точностью до безразмерного множителя порядка единицы, $H \approx \sqrt{\frac{D^*}{k c^{n-1}}}$ (см. уравнение X.99).

2) внешне-диффузионная область:

$$\left. \begin{aligned} \sqrt{k D^*} &\gg \frac{\text{Nu } D}{a}; \\ H &\approx L; \end{aligned} \right\} \quad (\text{X.148})$$

3) внутренне-диффузионная область:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\text{Nu } D}{a} &\gg \sqrt{k D^*}, \\ L &\gg H \gg 2\bar{r} \end{aligned} \right\} \quad (\text{X.149})$$

(\bar{r} — средний размер пор);

4) внешняя кинетическая область:

$$\left. \begin{aligned} \frac{Nu D}{a} &\gg k, \\ H &\approx 2r. \end{aligned} \right\} \quad (X.150)$$

Для учета совместного влияния внутренне- и внешне-диффузионных факторов, Г. К. Боресков [829, 830] дает выражение:

$$h^2 f^* = B' \frac{1 - \eta'}{\eta'}, \quad (X.151)$$

где

$$\eta' = \frac{P_j^{(кон)}}{P_j^{(об)}} \quad (X.152)$$

(т. е. величина η' показывает степень влияния внешней диффузии), B' — постоянная, зависящая от критериев Рейнольдса и Прандтля; для большинства промышленных процессов величина ее близка к 10 для атмосферного давления, а для высоких давлений $B' \approx 100$.

Из уравнения (X. 151) следует:

$$\eta' = \frac{B'}{B' + h^2 f^*} \quad (X.153)$$

При $\eta' = 1$ внешняя диффузия роли не играет, а условие

$$\eta' \ll 1 \quad (X.154)$$

отвечает внешне-диффузионной области.

Так как $h \approx \frac{1}{f^*}$, то

$$h^2 f^* \approx 1/f^* \approx h, \quad (X.155)$$

т. е. при малых f^* произведение $h^2 f^*$ должно быть велико. Следовательно, при достаточно больших значениях B' условие (X.154) будет выполнено только, если $h^2 f^*$ велико, т. е. при наличии внутренне-диффузионного торможения.

Расчеты [829, 830] показывают, что для промышленных процессов, в большинстве случаев, при повышении скорости реакции, сначала должно возникать внутренне-диффузионное торможение. Однако, когда оно достигает значительной величины, оно уже сопровождается внешне-диффузионным торможением. Это означает, что переход от одной области к другой оказывается непрерывным, чисто внутренне-диффузионная область в промышленных условиях обычно не осуществляется.

Таким образом, здесь были приведены приближенные критерии, с помощью которых может быть дана оценка области протекания реакции. Как видно, разные авторы подходят к такой оценке не совсем одинаково, хотя полученные ими для одних и тех же случаев выражения близки друг к другу или совпадают. Несмотря на то, что приведенные соотношения являются приближенными, они могут быть использованы для ориентировочной оценки, если, разумеется, будут необходимые для расчета данные.

Величина фактора эффективности в принципе может зависеть и от распределения температур внутри гранул катализатора. Как указывалось выше, этот вопрос анализировали Г. К. Боресков [829, 830] [см. уравнение (X.116)] и другие авторы [869—871], из работ которых следует, что перепады температур в большинстве случаев должны быть малы, а следовательно, влияние их на величину f^* незначительно. Вопрос об оценке влияния диффузионных факторов при интерпретации кинетических данных рассматривают также П. Вейсс и Ч. Прэтер [856].

9) Внутренне-диффузионное торможение в некоторых реакциях

Как отмечалось, в промышленных процессах чисто внутренняя диффузионная область обычно не имеет места.

В табл. 20 приведены величины степени использования внутренней поверхности катализаторов, рассчитанные для некоторых промышленных процессов Г. К. Боресковым [829, 830].

Таблица 20

Степень использования f^* внутренней поверхности катализаторов в некоторых промышленных процессах [829, 830]

Процесс	$f^* \cdot 100, \%$
Окисление аммиака на окисно-кобальтовом катализаторе	1,5
Окисление нафталина на ванадиевом катализаторе	86
Гидрирование фенола на никеле	72
Гидролиз хлорбензола на тонкопористом силикагеле	78
Окисление сернистого газа при степенях превращения:	
0,20 (465° С)	33,5
0,20 (575° С)	26,6
0,98 (466° С)	90
Конверсия окиси углерода при 450° С	68
Синтез аммиака при 300 атм, 470° С, относительный выход 0,42	81
То же, при 75 атм, 500° С, относительный выход 0,31	60
Синтез метанола при 250 атм, 360° С	45

В табл. 21 приведены полученные в работе [871] величины f^* для ряда процессов, также с учетом влияния перепада температур внутри гранул катализатора. При этом условно принималось, что реакции протекают по уравнению первого порядка, на катализаторах с гранулами размером около 6 мм и долей свободного объема 0,5.

Таблица 21

Степень использования f^* внутренней поверхности по оценке [871]

Процесс	$f^* \cdot 100, \%$	Принятые величины	
		эффективный коэффициент диффузии $D^*, \text{см}^2/\text{сек}$	коэффициент теплопроводности в гранулах катализатора $\lambda^*, \text{кал}/\text{см} \cdot \text{сек} \cdot ^\circ\text{С}$
Синтез аммиака на промышленном катализаторе (500° С, 300 атм, доля аммиака равна нулю)	5,4	$1,02 \cdot 10^{-3}$	$4,07 \cdot 10^{-3}$
Окисление сернистого газа на промышленном ванадиевом катализаторе (8% O_2 , 12% N_2 ; 450° С, 1 атм)	71	$5,53 \cdot 10^{-2}$	$7,62 \cdot 10^{-4}$
Окисление нафталина на ванадиевом катализаторе	13	$5 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-4}$
Окисление этилена на серебряном катализаторе (3% воздуха, 218° С, 1 атм)	65	$5 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-4}$
Конверсия окиси углерода (11,7% CO , 350° С)	92	$5,5 \cdot 10^{-2}$	$8 \cdot 10^{-4}$
Крекинг кумола на алюмо-силикатном катализаторе (510° С, 1 атм)	9,2	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-4}$

Как видно, в ряде случаев, оценки, данные в работах [829, 830] и [871], близки; различия обусловлены неодинаковыми параметрами процессов и катализаторами. Таким образом, в промышленных условиях вполне вероятно реализация переходных областей, особенно в случае крупных гранул катализаторов.

Наличие внутренне-диффузионного торможения может способствовать устойчивому температурному режиму процесса (что особенно выгодно для реакций, идущих в нескольких направлениях), а также возможному регулированию селективности.

При проведении реакций в лабораторных условиях протекание их во внутренне-диффузионной или переходных областях вполне вероятно. Так, изучая реакции гидрирования этилена на скелетных никелевых катализаторах Г.-М. Шваб и Г. Цорн [872] нашли, что в некотором температурном интервале температурный коэффициент реакции очень мал, что они объяснили протеканием реакции во внутренне-диффузионной области*.

Как показали А. Я. Розовский, В. В. Щекин и Е. Г. Покровская [873], эта же реакция на никелевом катализаторе, нанесенном на окись алюминия, с размерами гранул 0,4—0,5 см протекает в интервале 80—140° С во внутренне-диффузионной области. В данных условиях $f^* < 0,2$ и величина энергии активации составляет 4,1 ккал/моль (в кинетической области она равна 8—11 ккал/моль).

Изучая дегидратацию этанола на окиси алюминия, В. П. Прокофьева, А. Я. Розовский и В. В. Щекин [874] также показали, что реакция протекает во внутренне-диффузионной ($f^* \approx 0,2$) и внутренней переходной ($f^* \approx 0,7—0,8$) областях; переход из одной области в другую достигался изменением размеров гранул катализатора и его активности.

Реакция гидрирования циклогексена на скелетном никелевом катализаторе в жидкой фазе также может протекать во внутренней переходной области ($f^* \approx 0,25$), как показано в нашей работе [868]. На платиновом катализаторе, нанесенном на окись алюминия, эта реакция может протекать во внутренней диффузионной области [893].

Возможность внутренне-диффузионного торможения реакций гидрирования в жидкой фазе была показана также в работах [665, 853].

П. Вейсс и Э. Свиглер [875] отмечают, что дегидрирование циклогексана на алюмо-хромовых катализаторах протекает в кинетическом режиме лишь в том случае, если размер гранул катализатора не превышает 0,5 мм.

В других условиях эта реакция, как нашла А. А. Потапова [876], протекает во внешне-диффузионной и внешней переходной областях. Если линейная скорость потока превышает 0,01 м/сек, как указано в этой работе, реакция может переходить в кинетическую область. Влияние внешне-диффузионных факторов на реакцию дегидрирования циклогексана и гидрирования бензола было рассмотрено также А. А. Войтеховым [877].

Реакция крекинга кумола на алюмосиликатных катализаторах в зависимости от пористости и размеров гранул осуществляется в разных областях. К. В. Топчиева с сотрудниками [878] показала, что при среднем радиусе пор катализатора, меньшем 22 Å, реакция протекает во внутренне-диффузионном режиме при температурах 400—500° С и в кинетическом режиме при более низких температурах и внутренняя переходная область при температуре выше 450° С. При $\bar{r} = 80$ Å

* Работа [872] была выполнена в 1935 г., когда теории внутренне-диффузионных явлений и самого термина «внутренняя диффузия» еще не было, хотя представления о возможности внутренне-диффузионного торможения уже начинали развиваться (см., например, работы Г. Дамкёлера [1173, 1174]).

достигаются кинетическая область (при низких температурах) и внутренняя переходная область (выше 450°C).

В процессе синтеза метанола и условиях атмосферного давления при изменении температуры также осуществляются кинетическая, внутренняя переходная и внутренне-диффузионная области [735].

Реакция синтеза аммиака также может осуществляться со значительным внутренне-диффузионным торможением [523, 525]. На возможность влияния внутренней диффузии в процессе синтеза аммиака указывалось и в более ранних исследованиях (например, в [879—882]). Однако, как отмечено в работе [523], сделанные в них выводы могли быть обусловлены дефектами методики. При атмосферном давлении граница перехода из кинетической во внутреннюю переходную область отвечает размерам гранул железного катализатора около 0,3 мм, а при высоких давлениях 300 атм — около 4 мм [523, 757]. В промышленных условиях применяются гранулы несколько более крупных размеров, поэтому процесс протекает во внутренней переходной области [523, 525, 757].

Изложенное в этой главе показывает, что закономерности протекания реакций в диффузионных и переходных областях отличаются от закономерностей их в кинетической области. Учет влияния диффузионных факторов оказывается необходимым при изучении кинетики реакций и при их осуществлении на практике.

Рассмотрение закономерностей диффузионных стадий и их влияния на скорость процесса позволяет предсказать оптимальные характеристики применяемых катализаторов для той или иной области протекания реакции. Этот вопрос изложен в следующей главе.

Глава XI

ОПТИМАЛЬНЫЕ УСЛОВИЯ РЕАКЦИЙ

Рассматривая оптимальные условия, мы будем считать ими такие параметры процесса, при которых скорость интересующей нас реакции окажется максимальной с наибольшим или заданным выходом продуктов реакции. Другими словами, в качестве оптимальных будут рассматриваться такие условия проведения процесса, которые должны обеспечивать максимальную скорость данной реакции при заданных концентрациях продуктов или наибольший выход продуктов реакции при фиксировании других параметров. Такие условия могут быть предсказаны на основании кинетических данных и достигнуты при некоторых определенных значениях следующих основных параметров:

- 1) температура;
- 2) состав исходной смеси;
- 3) давление;
- 4) время контакта;
- 5) характеристика катализатора (количество, размер гранул, пористость).

Кроме того, анализ кинетических закономерностей может дать также ответ на вопрос о некоторых других оптимальных характеристиках.

Следует иметь в виду, что не всегда оптимальными являются условия, обеспечивающие максимальный выход продуктов реакции. Например, в случае сложных реакций оптимальными могут быть условия, приводящие к минимуму образования побочных продуктов и к минимальной скорости вторичных превращений интересующего нас продукта. Здесь в нашем рассмотрении будут анализироваться оптимальные условия одной интересующей нас реакции, и только для этого случая можно исходить из данного выше определения. Такой подход означает в случае сложных процессов отдельное рассмотрение условий для каждой из возможных в них реакций.

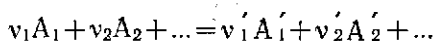
1. Оптимальная температура

Вопрос об оптимальной температуре реакции возникает по следующим причинам. Согласно закону Аррениуса, скорость реакции возрастает с повышением температуры. Следовательно, чем выше температура реакции, тем быстрее система должна приближаться к равновесию. С другой стороны, чем ближе система к равновесному состоянию, тем меньше скорость процесса ω ; поскольку при равновесии $\omega = 0$. Поэтому вопрос об оптимальной температуре зависит от того, в каком направлении изменяется заданное состояние системы по отношению к равновесному при изменении температуры.

Если состав смеси отвечает некоторым концентрациям исходных веществ и продуктов реакции, то, очевидно, различие между этими

концентрациями и равновесными с повышением температуры может увеличиваться или уменьшаться. Последнее зависит от того, в какую сторону сдвигается равновесие с изменением температуры.

Если реакция (IV.1)



является эндотермической, то, в соответствии с принципом Ле-Шателье, с повышением температуры равновесие ее сдвигается вправо и равновесные концентрации продуктов возрастают. Поэтому в данном случае более высокой температуре будет отвечать большее удаление заданных концентраций от равновесных (если концентрации исходных веществ больше равновесных и соответственно концентрации продуктов меньше равновесных). Следовательно, повышение температуры будет приводить к увеличению суммарной скорости процесса также вследствие большего удаления системы от равновесия. Поэтому для эндотермических реакций не должно быть оптимальной температуры процесса, определяемой кинетическими и термодинамическими факторами. В данном случае оптимальная температура процесса может определяться другими условиями — отсутствием побочных реакций, устойчивостью катализатора к отравлению и спеканию, исключением диффузионного торможения.

Таким образом, проблема оптимальной температуры процесса сводится в данном аспекте к выяснению, какое сочетание кинетических и термодинамических факторов будет благоприятным. Рассмотрим с этой точки зрения экзотермические реакции, к которым относится ряд важных процессов (например, гидрирование, гидратация и др.).

Для таких реакций величина константы равновесия уменьшается с повышением температуры [см. уравнение (I.34)]. Поэтому равновесные выходы продуктов реакции также уменьшаются с повышением температуры. Следовательно, если система характеризуется заданными концентрациями исходных веществ c_1, c_2, \dots и продуктов реакции c_1', c_2', \dots , то может быть достигнута такая температура, при которой эти концентрации станут равновесными. Поэтому по мере повышения температуры скорость процесса должна, с одной стороны, возрастать, в соответствии с законом Аррениуса, а с другой стороны, снижаться вследствие приближения исходной системы к равновесному состоянию.

Таким образом, скорость процесса в данном случае при заданных исходных концентрациях с изменением температуры должна проходить через максимум. Этот максимум и будет отвечать оптимальной температуре ведения процесса.

Для нахождения оптимальной температуры рассмотрим обратимую экзотермическую реакцию (IV.1), скорость которой в общем виде выразим уравнением:

$$\omega = \vec{k} \vec{f}(c_1, c_2, \dots, c_1', c_2', \dots) - \overleftarrow{k} \overleftarrow{f}(c_1, c_2, \dots, c_1' c_2' \dots). \quad (\text{XI.1})$$

Наше общее рассмотрение будет аналогичным рассмотрению, проведенному в работе [104] применительно к процессу синтеза аммиака.

Оптимальной температуре реакции отвечает условие:

$$\left(\frac{\partial \omega}{\partial T} \right)_{c_1, c_2, \dots, c_1', c_2', \dots} = 0 \quad (\text{XI.2})$$

(при постоянных заданных исходных концентрациях c_1, \dots, c_1', \dots), откуда:

$$\left(\frac{\partial \vec{k}}{\partial T} \right) \vec{f} = \left(\frac{\partial \overleftarrow{k}}{\partial T} \right) \overleftarrow{f}. \quad (\text{XI.3})$$

В уравнении (XI.3) для краткости опущены величины аргументов функций \vec{f} и \vec{f} . Это уравнение эквивалентно следующему:

$$\vec{k} \left(\frac{\partial \ln \vec{k}}{\partial T} \right) \vec{f} = \vec{k} \left(\frac{\partial \ln \vec{k}}{\partial T} \right) \vec{f}. \quad (\text{XI.4})$$

Учитывая уравнение (VII.35), имеем:

$$\vec{k} \vec{E} \vec{f} = \vec{k} \vec{E} \vec{f} \quad (\text{XI.5})$$

или

$$\left(\frac{\vec{k}}{\vec{k}} \right)_{T=T_{\text{опт}}} = \frac{\vec{E}}{\vec{E}} \frac{\vec{f}}{\vec{f}}. \quad (\text{XI.6})$$

Из уравнений (XI.6) и (VIII.60) получаем:

$$(K^{1/n_L})_{T=T_{\text{опт}}} = \frac{\vec{E}}{\vec{E}} \frac{\vec{f}}{\vec{f}}. \quad (\text{XI.7})$$

Так как, согласно уравнению (VIII.61),

$$\frac{\vec{f}}{\vec{f}} = \left(\frac{\prod_j c'_j}{\prod_j c_j} \right)^{1/n_L},$$

то

$$K_{T=T_{\text{опт}}} = \left(\frac{\vec{E}}{\vec{E}} \right)^{n_L} \frac{\prod_j c'_j}{\prod_j c_j}, \quad (\text{XI.8})$$

где $\prod_j c'_j / \prod_j c_j$ — отношение произведений заданных концентраций продуктов реакции и исходных веществ, соответствующее выражению закона действующих масс для равновесия.

Например, если скорость процесса отвечает уравнению

$$\omega = \vec{k} P_1^{n_1} P_2^{n_2} \dots P_1^{m_1} P_2^{m_2} \dots - \vec{k} P_1^{r_1} P_2^{r_2} \dots P_1^{u_1} P_2^{u_2} \dots, \quad (\text{XI.9})$$

то из уравнения (XI.7) следует:

$$(K^{1/n_L})_{T=T_{\text{опт}}} = \frac{\vec{E}(P')^{n_1-m_1} (P_2)^{u_2-m_2}}{\vec{E} P_1^{n_1-r_1} P_2^{n_2-r_2} \dots}. \quad (\text{XI.10})$$

Учитывая соотношения (VIII.36), (VIII.37) и (VIII.67), имеем:

$$\left. \begin{aligned} u_1 - m_1 &= \frac{v_1}{n_L}, \\ u_2 - m_2 &= \frac{v_2}{n_L}, \\ \dots & \dots \\ n_1 - r_1 &= \frac{v_1}{n_L}, \\ n_2 - r_2 &= \frac{v_2}{n_L}, \\ \dots & \dots \end{aligned} \right\} \quad (\text{XI.11})$$

$$(K)_{T=T_{\text{опт}}} = \left(\frac{\bar{E}}{\bar{E}'} \right)^{n_L} \frac{(P'_1)^{v_1} (P'_2)^{v_2} \dots}{P_1^{v_1} P_2^{v_2} \dots} \quad (\text{XI.12})$$

Выражение константы равновесия в левой части уравнения отвечает значениям стехиометрических коэффициентов, входящих в правую часть уравнения. Оно должно быть написано так, как вытекает из кинетических уравнений прямой и обратной реакций; стехиометрическое число лимитирующей стадии реакции n_L должно быть взято в соответствии с выражением константы равновесия.

Таким образом, уравнения (XI.7), (XI.8) и (XI.12) показывают следующее: если заданные (не равновесные!) концентрации исходных веществ и продуктов реакции подставить в выражение, отвечающее отношению кинетических уравнений обратной и прямой реакций (что соответствует по форме выражению закона действующих масс для равновесия) и умножить на отношение величин энергий активаций обратной и прямой реакций (в степени, равной стехиометрическому числу реакции при данном написании ее уравнения), то полученная таким образом величина будет характеризовать численное значение константы равновесия процесса при оптимальной температуре. Тогда нахождение оптимальной температуры процесса сведется к выяснению того, какой температуре отвечает вычисленное значение константы равновесия.

Для этого достаточно обратиться к справочникам или найти соответствующую температуру из зависимости

$$\lg K = \varphi(T), \quad (\text{XI.13})$$

где $\varphi(T)$ — функция от температуры. Обычно

$$\varphi(T) \approx \frac{C}{T} + C'. \quad (\text{XI.13a})$$

Следовательно, для предсказания оптимальной температуры процесса при заданных концентрациях достаточно определить на опыте величину энергии активации обратной и прямой реакций и, исходя из кинетических уравнений этих реакций, написать соответствующее выражение закона действующих масс для равновесия. Очевидно, выражение оптимальной температуры процесса не зависит от конкретного характера кинетической зависимости, поскольку всегда должно выполняться соотношение (VIII.61), но зависит от величин энергии активации и стехиометрического числа. Поэтому оно может быть в равной мере получено и при условии, что кинетическое уравнение процесса не является степенным выражением, а содержит, например, сложный знаменатель в виде многочлена.

Для процесса синтеза аммиака [104]:

$$(K)_{T=T_{\text{опт}}}^2 = \frac{\bar{E} P_{\text{NH}_3}^2}{\bar{E}' P_{\text{N}_2} P_{\text{H}_2}^3} \quad (\text{XI.14})$$

(K — константа равновесия V.239), в соответствии с кинетическими уравнениями прямой и обратной реакций (V.7) и (V.8). Аналогично, для окисления сернистого газа:

$$(K)_{T=T_{\text{опт}}} = \frac{\bar{E}}{\bar{E}'} \frac{P_{\text{SO}_3}}{P_{\text{SO}_2} P_{\text{O}_2}^{0.5}} \quad (\text{XI.15})$$

[K — константа равновесия (V.229)].

Уравнению (XI.12) отвечает аналогичная формула оптимальной температуры процесса, данная Г. К. Боресковым и М. Г. Слинько [475, 884]:

$$T_{\text{опт}} = \frac{T_{\text{eq}}}{1 + \frac{2,3RT_{\text{eq}}}{MQ} \lg \frac{\bar{E}}{\bar{E}}}, \quad (\text{XI.16})$$

где T_{eq} — температура, при которой заданная степень превращения станет равновесной, M — кажущаяся молекулярность процесса, Q — его тепловой эффект.

Рассмотрим некоторые примеры определения оптимальной температуры.

В работе Н. В. Кульковой и М. И. Темкина [506] была вычислена оптимальная температура процесса конверсии окиси углерода водяным паром на окисно-железном катализаторе, на основании полученных кинетических зависимостей. Для этой реакции из уравнений (XI.8) или (XI.12) следует:

$$(K)_{T=T_{\text{опт}}} = \frac{\bar{E}}{\bar{E}} \frac{P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{CO}}}. \quad (\text{XI.17})$$

Уравнение (XI.17) отвечает найденному в работе [506] кинетическому уравнению процесса (V.226). Подстановкой в него заводских данных о составе реакционной смеси и полученных значений $\bar{E} = 21,3$ ккал/моль и $\bar{E} = 12,5$ ккал/моль была вычислена $(K)_{T=T_{\text{опт}}} = 8,3$. Далее из температурной зависимости K [883]:

$$\lg K = \frac{1914}{T} - 1,782, \quad (\text{XI.17a})$$

была получена $T_{\text{опт}} = 710^\circ \text{K}$ в удовлетворительном согласии с опытом.

Найдем оптимальную температуру процесса синтеза аммиака на железном катализаторе марки I.C.I.35.4, производимом английской фирмой Imperial Chemical Industries Limited, демонстрировавшемся на выставке в Москве в 1961 г. По рекламным данным фирмы*, катализатор работает при давлении 350 атм с исходной смесью, содержащей 21% N_2 , 62% H_2 , 3,3% NH_3 и 13,5% инертных газов и дает выход аммиака 19,7% при объемной скорости 13000 час⁻¹. Температура проведения процесса в рекламе не указывается.

Вычислим эту температуру, считая, что процесс ведется при оптимальной температуре для данного состава смеси на выходе. Согласно кинетическим данным для реакции синтеза и разложения аммиака на железных катализаторах, $\bar{E} = 42$ ккал/моль и $\bar{E} = 16$ ккал/моль [104, 138, 523—525]. Подставляя эти значения, а также величины парциальных давлений компонентов реакции при заданном составе смеси, отвечающем содержанию в ней 19,7% NH_3 , в уравнение (XI.14), находим: $(K)_{T=T_{\text{опт}}} = 3 \cdot 10^{-3}$ атм⁻¹. Это значение константы равновесия отвечает оптимальной температуре 460—470° С [726].

Подробное рассмотрение оптимальных температур процесса окисления сернистого газа дано в монографии Г. К. Борескова [475]. Для этой цели используются формула (XI.16) и соответствующие кинетические и равновесные данные. Так, для исходного состава газовой смеси: 5% SO_2 , 13,9% O_2 и 81,1% N_2 и степеней превращения от 60 до 97% оптимальная температура процесса на ванадиевых катализаторах изменяется от 616 до 441° С, а на платиновых катализаторах — от 598 до 431° С.

* «Катализаторы I. C. I. для тяжелой химической промышленности». Изд. фирмы Imp. Chem. Ind. Limited, Лондон, 1961, стр. 31 (на русском языке).

Г. К. Боресков [475] рекомендует также графическое определение оптимальной температуры. Для этого на график наносятся величины степени превращения как функции времени контакта при разных температурах и определяются наклоны касательных к точкам кривых, отвечающим заданной величине x . Таким путем находятся величины производной $\frac{dx}{d\tau}$ для разных температур (если такое графическое дифференцирование дает достаточно точные величины) и наносятся на график $\frac{dx}{d\tau} - T$. Точка максимума кривой отвечает оптимальной температуре при заданной степени превращения x . Откладывая затем такие кривые для разных x и соединяя их максимумы, получают линию оптимальных температур (рис. 24).

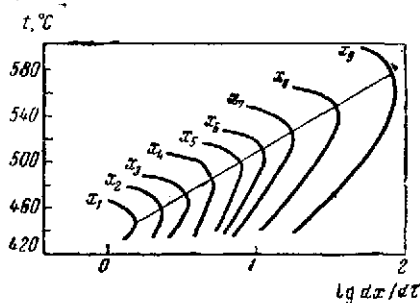


Рис. 24. График оптимальных температур окисления сернистого газа на ванадиевом катализаторе по Г. К. Борескову [475]

Этот способ может дать удовлетворительные результаты, если точность экспериментальных данных достаточно высока для графического определения величин скорости реакции. Здесь для определения $T_{\text{опт}}$ необходимо проведение достаточного количества измерений при разных температурах и степенях превращений.

Приведенные выше выражения для оптимальной температуры экзотермических реакций показывают следующее.

1. Как видно из уравнений (XI.8) и (XI.12), чем больше степень превращения, тем больше $(K)_{T=T_{\text{опт}}}$, а следовательно, тем меньше $T_{\text{опт}}$. Это следует из того, что чем больше x , тем ближе оказывается система к равновесию при повышении температуры и тем больше сказывается замедляющее действие обратной реакции. Чем меньше x , тем выше $T_{\text{опт}}$.

2. При движении реакционной смеси вдоль слоя катализатора степень превращения увеличивается. Так как каждому значению x соответствует своя $T_{\text{опт}}$, оптимальная температура вдоль слоя катализатора снижается. Это означает, что для экзотермических реакций выгоден не изотермический режим, а режим падающих температур вдоль слоя катализатора [104, 475, 884].

Аналогичным образом, так как при проведении реакции в статической системе степень превращения возрастает со временем, в этом случае выгодным окажется режим температур, снижающихся во времени.

3. При оптимальном температурном режиме увеличение степени превращения должно отвечать соответствующее снижение температуры процесса, так как увеличение x означает приближение системы к равновесию, а снижение T — удаление от него. При оптимальном температурном режиме и небольших концентрациях продуктов c' относительный выход $x^* = c'/c'_{\text{eq}}$ не должен изменяться.

Следовательно, оптимальный температурный режим означает проведение процесса при постоянном x^* . Действительно, при небольших концентрациях продукта реакции (когда концентрации исходных веществ изменяются мало), из уравнения (XI.12) следует:

$$\prod_j (c'_j)^{\nu'_j} \left(\frac{\bar{E}}{E} \right)^{\sum \nu'_j} = \prod_j (c'_j)_{\text{eq}}^{\nu'_j} \quad (\text{XI.18})$$

или

$$\frac{\prod_i (c_i')^{v_i'}}{\prod_i (c_i)_{eq}^{v_i'}} = \left(\frac{\vec{E}}{\bar{E}} \right)^{n_L} = \prod_i (x_i)_{T=T_{\text{опт}}}^{v_i'} \quad (\text{XI.19})$$

т. е. отношение величин энергии активации прямой и обратной реакций указывает на значение относительного выхода, отвечающего оптимальному температурному режиму при небольших концентрациях продуктов.

Так, например, для процесса синтеза аммиака из уравнения (XI.14) следует [104]:

$$x_{\text{опт}} = \left(\frac{\vec{E}}{\bar{E}} \right)^{1/2} \quad (\text{XI.19a})$$

Подстановка значений $\vec{E} = 16$ ккал/моль и $\bar{E} = 42$ ккал/моль приводит к величине $x_{\text{опт}} = 0,62$.

В соответствии с изложенным, проведение процесса при оптимальном температурном режиме на практике может оказаться более выгодным, чем при изотермическом режиме. Это иллюстрируют данные по окислению сернистого газа [475].

При 475°C в изотермическом режиме степень превращения 0,9 достигается за время контакта 1,7 сек. Если же процесс проводится по оптимальной температурной кривой, то для достижения той же степени превращения время контакта должно составлять 0,7 сек.

Выражению оптимальной температуры может быть придана и другая форма. Так как

$$\Delta G = -RT \ln K + RT \ln \frac{(P_1')^{v_1'} (P_2')^{v_2'} \dots}{P_1^{v_1} P_2^{v_2} \dots} \quad (\text{XI.20})$$

где ΔG — изменение свободной энергии Гиббса, из уравнения (XI.12) следует:

$$T_{\text{опт}} = \frac{\Delta G}{n_L R \ln \frac{\vec{E}}{\bar{E}}} \quad (\text{XI.20a})$$

или

$$\frac{\Delta G}{T_{\text{опт}}} = n_L R \ln \frac{\vec{E}}{\bar{E}} \quad (\text{XI.21})$$

Отсюда видно, что если состав реакционной смеси изменяется, максимальная скорость реакции будет достигаться не при постоянной температуре, а при постоянном отношении $\Delta G/T$, что равнозначно условию (XI.19).

Приведенные соотношения относятся к кинетической области протекания реакции. При этом также существенно, чтобы оптимальная температура процесса была ниже температуры, при которой заметное влияние оказывают побочные реакции.

Если в системе возможны несколько реакций, кинетика которых известна, то анализ оптимальных температурных условий каждой из них должен помочь выбору температуры проведения желаемого процесса.

Эта температура, естественно, должна быть значительно меньше оптимальных температур побочных реакций.

Если при проведении процесса заметное влияние оказывают диффузионные факторы, то скорость его снижается. При этом, как показали Г. К. Боресков и М. Г. Слинько [475, 860] она определится выражением:

$$\int_{(c_j)_{eq}}^{c_j} \left[\frac{\vec{E}}{E} K \vec{f}(c_j, c_j) - \vec{f}(c_j, c_j) \right] dc_j = 0; \quad (\text{XI.21a})$$

оптимальная температура также снижается и тем на большую величину, чем меньше степень превращения. Так, например, по данным Борескова для окисления сернистого газа на ванадиевом катализаторе, если процесс идет с внутренне-диффузионным торможением, то при степени превращения $x = 0,9$ снижение оптимальной температуры $\Delta T_{\text{опт}}$ составляет 10°C ; при $x = 0,5$, когда заметно влияние и внутренней и внешней диффузии, $\Delta T_{\text{опт}} = 55^\circ \text{C}$. В результате, различие между оптимальными температурами для малых и больших x сглаживается.

2. Оптимальный состав смеси

Вопрос об оптимальном составе исходной реакционной смеси, очевидно, имеет смысл лишь для реакций, в которых участвует более чем одно исходное вещество. В отношении таких процессов, как, например, дегидрирование, дегидратация, крекинг, нет необходимости говорить об оптимальном составе. Поэтому наше рассмотрение будет относиться к случаям, когда исходная смесь содержит по крайней мере два реагирующих вещества.

Если процесс протекает вблизи равновесия, то оптимальным должен быть стехиометрический состав смеси. Действительно, всякое отклонение исходного состава от стехиометрического будет вести к уменьшению равновесного выхода продуктов реакции, что видно из следующего.

Пусть для реакции



исходные вещества взяты в стехиометрическом соотношении:

$$\left. \begin{aligned} P_{A_1} &= \frac{v_1}{v_1 + v_2} P \\ \text{и} \quad P_{A_2} &= \frac{v_2}{v_1 + v_2} P. \end{aligned} \right\} \quad (\text{XI.23})$$

Тогда, если молярная доля продукта реакции при равновесии равна z и общее давление P , то при равновесии

$$K = \frac{z^{v'_1} P^{v'_1 - v_1 - v_2} (v_1 + v_2)^{v_1 + v_2}}{v_1^{v_1} v_2^{v_2} (1-z)^{v_1 + v_2}}, \quad (\text{XI.24})$$

где K — константа равновесия, или

$$\frac{z^{v'_1}}{(1-z)^{v_1 + v_2}} = \eta K, \quad (\text{XI.25})$$

причем множитель η включает в себя остальные постоянные:

$$\eta = v_1^{v_1} v_2^{v_2} (v_1 + v_2)^{-v_1 - v_2} P^{v_1 + v_2 - v'_1}. \quad (\text{XI.25a})$$

Если исходный состав отклоняется от стехиометрического, т. е.

$$\left. \begin{aligned} P_{A_1} &= \frac{\gamma v_1}{v_1 + v_2} P, \\ P_{A_2} &= \frac{\left[1 + (1 - \gamma) \frac{v_1}{v_2} \right] v_2}{v_1 + v_2} P \end{aligned} \right\} \quad (\text{XI.26})$$

(γ — множитель, показывающий отклонения от стехиометрического состава, $\gamma = 1$ отвечает стехиометрическому составу), то

$$K = \frac{z^{v_1'} P_1^{v_1' - v_1 - v_2} (v_1 + v_2)^{v_1 + v_2}}{v_1^{v_1} v_2^{v_2} (1 - z)^{v_1 + v_2} \gamma^{v_1} \left[(1 - \gamma) \frac{v_1}{v_2} + 1 \right]^{v_2}} \quad (\text{XI.27})$$

или

$$\frac{z^{v_1'}}{(1 - z)^{v_1 + v_2}} = \gamma^{v_1} \left[(1 - \gamma) \frac{v_1}{v_2} + 1 \right]^{v_2} \eta K. \quad (\text{XI.28})$$

Решение уравнения (XI.28) на экстремум показывает, что максимальное значение z соответствует $\gamma = 1$, т. е. стехиометрическому составу смеси.

Таким образом, при проведении процесса вблизи равновесия оптимальный состав исходной смеси отвечает соотношению

$$P_{A_1} : P_{A_2} = v_1 : v_2. \quad (\text{XI.29})$$

Если реакция проводится вдали от равновесия, то оптимальный состав смеси может уже не отвечать стехиометрическому составу.

Пусть мы имеем реакцию (XI.23) вдали от равновесия (т. е. можно пренебречь влиянием обратной реакции), скорость которой выражается уравнением

$$v = \vec{k} P_1^{n_1} P_2^{n_2} P_3^{n_3}. \quad (\text{XI.30})$$

При этом исходные парциальные давления P_1^0 и P_2^0 выразятся следующим образом:

$$\left. \begin{aligned} P_1^0 &= rP, \\ P_2^0 &= (1 - r)P, \end{aligned} \right\} \quad (\text{XI.31})$$

т. е. исходный состав смеси отвечает соотношению:

$$\frac{P_1^0}{P_2^0} = \frac{r}{1 - r}. \quad (\text{XI.32})$$

Поскольку мы рассматриваем процесс вдали от равновесия, выход продукта реакции мал и можно приближенно считать $P_1^0 \approx P_1$ и $P_2^0 \approx P_2$. Тогда, подставляя соотношения (XI.31) в уравнение (XI.30), имеем:

$$v = \vec{k} r^{n_1} (1 - r)^{n_2} P_3^{n_3} P^{n_1 + n_2}. \quad (\text{XI.33})$$

Для нахождения оптимального состава смеси необходимо решить выражение (XI.33) на максимум, т. е. рассмотреть условие

$$\frac{\partial v}{\partial r} = 0. \quad (\text{XI.34})$$

Применяя условие (XI.34) к уравнению (XI.33), получаем:

$$\frac{r}{1-r} = \frac{n_1}{n_2} \quad (\text{XI.35})$$

Соотношение (XI.35) — условие оптимального состава смеси. Оно показывает, что вдали от равновесия максимальная скорость процесса отвечает соотношению исходных веществ, равному отношению показателей степеней, с которыми они входят в кинетическое уравнение.

Данный подход был применен ранее [104, 138] в частном случае, для выяснения оптимального состава смеси в процессе синтеза аммиака.

Аналогичным путем можно рассмотреть вопрос об оптимальном составе смеси, содержащей три разных исходных вещества A_1 , A_2 и A_3 . Так, если соотношение исходных парциальных давлений этих веществ выражается как $P_{A_1}^0 : P_{A_2}^0 : P_{A_3}^0 = r_1 : r_2 : r_3$ (где r_1, r_2, r_3 — молярные доли A_1, A_2 и A_3), то вдали от равновесия получаем

$$(r_1 : r_2 : r_3)_{\text{опт}} = (P_{A_1}^0 : P_{A_2}^0 : P_{A_3}^0)_{\text{опт}} = n_1 : n_2 : n_3 \quad (\text{XI.36})$$

(n_1, n_2 и n_3 — показатели степеней при парциальных давлениях в кинетическом уравнении).

Таким образом, при проведении процесса вдали от равновесия оптимальный состав смеси в общем случае не соответствует стехиометрическому составу, а зависит от характера кинетического уравнения.

При переходе от области, близкой к равновесию, к области удаления от равновесия оптимальный состав должен изменяться от v_1/v_2 до n_1/n_2 .

В случае оптимального состава смеси выход продукта реакции при прочих равных условиях (т. е. одинаковых температуре, давлении, времени контакта и свойствах катализатора) должен быть максимальным. Так, например, для реакции синтеза аммиака выход его на железном и на других катализаторах вдали от равновесия максимален, если исходный состав $P_{N_2} : P_{N_2} = 1,5$ [104, 520] или $P_{N_2} : P_{N_2} \approx 1$ [437], но не равен стехиометрическому $P_{N_2} : P_{N_2} = 3$.

Как видно, для предсказания оптимального состава реакционной смеси вдали от равновесия необходимо знание кинетического уравнения. Если в кинетическое уравнение входит лишь один из исходных компонентов, то тогда скорость процесса должна зависеть от парциального давления этого компонента, с увеличением которого выход продукта будет возрастать (вдали от равновесия!).

Нетрудно получить выражение и для оптимального соотношения компонентов исходной смеси при заданной степени превращения в промежуточной области между равновесием и большим удалением от него. Для этого рассмотрим выражение суммарной скорости реакции (XI.22):

$$\omega = \vec{k} P_{A_1}^{n_1} P_{A_2}^{n_2} P_{A_3}^{n_3} - \overleftarrow{k} P_{A_1}'^{n_1'} P_{A_2}'^{n_2'} P_{A_3}'^{n_3'} \quad (\text{XI.37})$$

Из уравнений (XI.37) и (XI.26) имеем:

$$\omega = \vec{k} \left(\frac{\gamma v_1}{v_1 + v_2} \right)^{n_1} \left[\frac{1 + (1-\gamma) \frac{v_1}{v_2}}{v_1 + v_2} \right]^{n_2} v_2^{n_2} (1-z)^{n_1+n_2+n_3} P^{n_1+n_2+n_3} - \overleftarrow{k} \left(\frac{\gamma v_1}{v_1 + v_2} \right)^{n_1'} \left[\frac{1 + (1-\gamma) \frac{v_1}{v_2}}{v_1 + v_2} \right]^{n_2'} v_2^{n_2'} (1-z)^{n_1'+n_2'+n_3'} P^{n_1'+n_2'+n_3'} \quad (\text{XI.38})$$

Для оптимального состава смеси:

$$\frac{\partial \omega}{\partial \gamma} = 0. \quad (\text{XI.39})^*$$

Отсюда, учитывая соотношения (VIII.60) и (XI.11), получаем:

$$K \left(\frac{n_1 n_2}{n_1' n_2'} \right)^{n_L} = \frac{z^{v_1' p^{v_1' - v_1 - v_2}} (v_1 + v_2)^{v_1 + v_2}}{(1 - z)^{v_1 + v_2} v_1^{v_1} v_2^{v_2} \gamma_{\text{опт}}^{v_1}} \left[(1 - \gamma_{\text{опт}}) \frac{v_1}{v_2} + 1 \right]^{v_2} \quad (\text{XI.40})$$

(K — константа равновесия).

Сравнение с уравнением (XI.27) показывает, что правая часть уравнения (XI.40) представляет собой выражение для константы равновесия реакции (XI.22), в которое, однако, подставлены значения заданной (a не равновесной) степени превращения и оптимальная величина γ . Это выражение должно быть равно левой части уравнения (XI.40). Поэтому оптимальным в данном случае должно быть такое соотношение исходных компонентов при заданной степени превращения, подстановка значения которой в выражение закона действующих масс для равновесия приведет к величине константы равновесия, умноженной на отношение $\left(\frac{n_1 n_2}{n_1' n_2'} \right)^{n_L}$. Аналогичное выражение получается и тогда, когда в реакции образуется несколько продуктов.

Оптимальный состав смеси может быть найден также графическим путем, как это рекомендует Г. К. Боресков [475]. Для этого строятся графики производительности катализатора в зависимости от исходного состава при разных степенях превращения, откуда и находится кривая оптимальных составов.

3. Оптимальное давление

Изменение давления может оказывать различное влияние на скорость процесса. Характер этого влияния может зависеть от следующих факторов (в кинетической области).

1. Влияние на равновесные выходы продуктов реакции, обусловленное характером процесса.

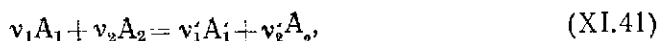
Если процесс идет с увеличением числа молекул, то с повышением давления в соответствии с принципом Ле-Шателье, равновесные выходы продуктов уменьшаются, а при уменьшении числа молекул ($\Delta v < 0$) — возрастают, при $\Delta v = 0$ — не изменяются.

2. Влияние на адсорбционное равновесие и на константу скорости реакции вследствие отклонений от законов идеальных газов.

Этот вопрос был рассмотрен в главе V. Влияние давления на константу скорости становится заметным, когда отклонения от законов идеальных газов оказываются ощутимыми. Оно обусловлено различием в сжимаемости адсорбированного слоя и активированных комплексов. При не очень высоких давлениях изменения величин констант скорости по сравнению с величинами их для невысоких давлений в общем невелики.

3. Влияние на скорость самого процесса, обусловленное характером кинетической зависимости.

Рассмотрим реакцию



скорость которой выражается уравнением:

$$\omega = \vec{k} P_1^{n_1} P_2^{n_2} (P_1')^{m_1} (P_2')^{m_2} - \overleftarrow{k} P_1^{r_1} P_2^{r_2} (P_1')^{u_1} (P_2')^{u_2}. \quad (\text{XI.42})$$

Если, как в соотношениях (XI.26),

$$\left. \begin{aligned} P_1 &= \frac{\gamma v_1}{v_1 + v_2} (1 - y) P, \\ P_2 &= \frac{\left[1 + (1 - \gamma) \frac{v_1}{v_2} \right] v_2 P (1 - y)}{v_1 + v_2}, \\ P_1' &= \frac{v_1'}{v_1} y P, \\ P_2' &= \frac{v_2'}{v_1} y P \end{aligned} \right\} \quad (\text{XI.43})$$

(y — доля превратившегося вещества A_1), то

$$\omega = \vec{k} \eta (1 - y)^{n_1 + n_2} y^{m_1 + m_2} P^{\Sigma n} - \overleftarrow{k} \eta' (1 - y)^{r_1 + r_2} y^{u_1 + u_2} P^{\Sigma n'}, \quad (\text{XI.44})$$

где

$$\left. \begin{aligned} \Sigma n &= n_1 + n_2 + m_1 + m_2, \\ \Sigma n' &= r_1 + r_2 + u_1 + u_2 \end{aligned} \right\} \quad (\text{XI.45})$$

а постоянные величины η и η' рассчитываются по формулам:

$$\left. \begin{aligned} \eta &= \frac{\gamma_1^{n_1} v_1^{n_1 - m_1 - m_2} v_2^{n_2} (v_1')^{m_1} (v_2')^{m_2} \left[1 + (1 - \gamma) \frac{v_1}{v_2} \right]^{n_2}}{(v_1 + v_2)^{n_1 + n_2}}, \\ \eta' &= \frac{\gamma_1^{r_1} v_1^{r_1 - u_1 - u_2} v_2^{r_2} (v_1')^{u_1} (v_2')^{u_2} \left[1 - (1 - \gamma) \frac{v_1}{v_2} \right]^{r_2}}{(v_1 + v_2)^{r_1 + r_2}} \end{aligned} \right\} \quad (\text{XI.46})$$

По характеру кинетической зависимости, при $\Sigma n > 0$ скорость процесса должна возрастать с увеличением P , при $\Sigma n < 0$ она уменьшается и при $\Sigma n = 0$ не зависит от P .

Если $\Sigma n = 0$ и $\Delta v > 0$ (т. е. реакция идет с увеличением числа молекул), то при некотором P (больше данного) состав смеси, т. е. значение y , окажется равновесным, и тогда $\omega = 0$. Следовательно, при заданном y , если $\Sigma n = 0$ и $\Delta v > 0$ с увеличением P величина ω будет уменьшаться вследствие приближения к равновесию. При $\Sigma n = 0$ и $\Delta v < 0$, напротив, с увеличением P скорость реакции ω должна возрастать вследствие удаления от равновесия.

При $\Delta v > 0$ и $\Sigma n > 0$ скорость процесса будет возрастать с увеличением P , благодаря характеру кинетической зависимости, но уменьшаться вследствие приближения к равновесию. Поэтому при некотором P должен достигаться максимум скорости процесса, отвечающий данному составу смеси. Для его нахождения необходимо решить уравнение (XI.42) или (XI.44) на максимум, т. е. рассмотреть условие

$$\frac{\partial \omega}{\partial P} = 0. \quad (\text{XI.47})$$

Из уравнений (XI.44) и (XI.47) следует:

$$\frac{\vec{k}}{\overleftarrow{k}} = \frac{\Sigma n' \eta' y^{u_1 + u_2 - m_1 - m_2}}{\Sigma n \eta (1 - y)^{n_1 + n_2 - r_1 - r_2}} P^{\Sigma n' - \Sigma n} \quad (\text{XI.48})$$

или, если учесть уравнения (VIII.60) и (XI.43):

$$K^{1/n_L} = \frac{\Sigma n' (P'_1)^{u_1-m_1} (P'_2)^{u_2-m_2}}{\Sigma n P_1^{n_1-r_1} P_2^{n_2-r_2}} \quad (\text{XI.49})$$

Учитывая также соотношения (XI.11), получаем:

$$K = \left(\frac{\Sigma n'}{\Sigma n} \right)^{n_L} \frac{(P'_1)^{v'_1} (P'_2)^{v'_2}}{P_1^{v_1} P_2^{v_2}} \quad (\text{XI.50})$$

В уравнении (XI.50) сумма $\Sigma n'$ не может быть равна нулю или быть отрицательной, так как из соотношений (XI.11) следует, что

$$\frac{\Delta v}{n_L} = \Sigma n' - \Sigma n \quad (\text{XI.51})$$

Так как по условию $\Delta v > 0$ и $\Sigma n > 0$, то $\Sigma n' > \Sigma n$.

Уравнение (XI.50) эквивалентно следующему:

$$\frac{z^{v'_1+v'_2} \eta'}{(1-z)^{v_1+v_2} \eta} P_{\text{опт}}^{\Delta v} = K \left(\frac{\Sigma n}{\Sigma n'} \right)^{n_L} \left(\frac{\eta}{\eta'} \right)^{n_L} \quad (\text{XI.52})$$

Уравнение (XI.52) указывает путь нахождения оптимального давления $P_{\text{опт}}$. Для этого необходимо, подставив в выражение закона действующих масс для равновесия соответствующие заданные молярные доли продуктов реакции и исходных веществ, найти давление, подстановка которого в это выражение даст численное значение константы равновесия при данной температуре, умноженное на $(\Sigma n / \Sigma n')^{n_L} \left(\frac{\eta}{\eta'} \right)^{n_L}$.

Отсюда:

$$P_{\text{опт}} = K^{1/\Delta v} \left(\frac{\Sigma n}{\Sigma n'} \right)^{n_L/\Delta v} \frac{\eta^{n_L/\Delta v} (1-z)^{\frac{v_1+v_2}{\Delta v}}}{(\eta')^{n_L/\Delta v} z^{\frac{v'_1+v'_2}{\Delta v}}} \quad (\text{XI.52a})$$

Так, например, равновесие реакций дегидрирования при невысоких температурах сдвинуто в неблагоприятную сторону, поэтому для получения заметных выходов в этих условиях процесс целесообразно проводить при низких давлениях. При дегидрировании парафиновых углеводородов



(А — олефин), если процесс описывается кинетическим уравнением:

$$\omega = \bar{k} P_{\text{АН}_2} - \bar{k}' P_{\text{А}} P_{\text{Н}_2} \quad (\text{XI.54})$$

то $\Sigma n = 1$, $\Sigma n' = 2$, $\Delta v = 1$, $\left(\frac{\Sigma n}{\Sigma n'} \right) = \frac{1}{2}$, $\eta = \eta'$.

Для выбора оптимального давления воспользуемся уравнением (XI.52). Из него при $n_L = 1$ следует:

$$\frac{y^2}{1-y} P_{\text{опт}} = \frac{1}{2} K, \quad (\text{XI.55})$$

т. е.

$$P_{\text{опт}} = \frac{1-y}{2y^2} K, \quad (\text{XI.56})$$

где K — константа равновесия, y — заданная молярная доля продуктов реакции.

Так, для реакции дегидрирования циклогексана $K \approx 10^{-3}$ при 200°C [894]. Если задаться составом смеси, отвечающим $y=0,1$, то, подставляя эти величины в уравнение (XI.56), получаем $P_{\text{опт}} \approx 0,045 \text{ атм.}$ При этом давлении заданное значение y отвечает $\sim 0,7 y_{\text{eq}}$.

Аналогичным образом могут быть рассмотрены условия, при которых изменение давления даст минимум скорости процесса.

Вопрос об оптимальном давлении для некоторых реакций рассмотрен недавно в работах [895, 896].

4. Оптимальная селективность процесса

Если в системе идут основной и побочные процессы, кинетические зависимости которых известны, то условие селективности выразится неравенством:

$$\omega \gg \omega^* \quad (\text{XI.57})$$

(ω — скорость основного процесса, ω^* — скорость побочных процессов).

В случае, когда кинетические зависимости этих процессов близки, условие (XI.57) приближенно может быть выражено неравенством:

$$k \gg k^* \quad (\text{XI.58})$$

При известных значениях констант скорости и энергии активации основного и побочного процесса можно выбрать условия, отвечающие неравенствам (XI.57) или (XI.58), которые и определяют оптимум селективности процесса.

При разных кинетических зависимостях основного и побочных процессов варьирование времени контакта может вести к изменению селективности. Так, например, если основная и побочная реакции протекают по уравнениям n -ного и соответственно m -го порядков ($n > 1$ и $m > 1$ или $n < 1$ и $m < 1$), вдали от равновесия после интегрирования соответствующего уравнения следует:

$$\frac{c'_{\text{осн}}}{c'_{\text{побочн}}} = \frac{k}{k^*} \tau^{\frac{n-m}{(1-n)(1-m)}} \quad (\text{XI.59})$$

($c'_{\text{осн}}$ и $c'_{\text{побочн}}$ — соответственно концентрации продуктов основной и побочных реакций).

При увеличении τ , если $n > m$, селективность процесса возрастает, а при $n < m$ уменьшается. Следовательно, из кинетических уравнений основной и побочных реакций (если можно найти эти уравнения раздельно) возможен выбор времени контакта, при котором выход основного продукта и селективность процесса достаточно велики, а также выбор других, оптимальных для селективности процесса условий.

5. Оптимальные макрохарактеристики катализатора

1) Количество катализатора

При проведении исследований каталитических процессов и их осуществлении на практике желательно знать, какое количество катализатора данной активности необходимо для получения заданной степени превращения. Рассмотрение вопроса об оптимальном количестве катализатора эквивалентно обсуждению вопроса об оптимальном времени контакта и зависит в первую очередь от области протекания реакции. Чем меньше требуемое количество (объем) катализатора, необходимое для достижения заданной степени превращения, тем, очевидно, при прочих равных условиях выгоднее проведение процесса.

Если процесс идет в кинетической области, то из общего уравнения скорости реакции:

$$\frac{dx}{d\tau} = kf(c_j^0, x_j) \quad (\text{XI.60})$$

(x_j — степени превращения j -тых компонентов, c_j^0 — начальные концентрации) или

$$d\tau = \frac{dx}{k f(c_j^0, x_j)} \quad (\text{XI.61})$$

Если учесть равенства (IX.20), (IX.25) и (IX.30), то уравнение (XI.61) можно переписать следующим образом:

$$dW = \frac{dx}{k f^*(c_j^0, U, x_j)} \quad (\text{XI.62})$$

W — объем катализатора, U — скорость потока) или

$$W = \int_0^x \frac{dx}{k f^*(c_j^0, U, x_j)} \quad (\text{XI.63})$$

В уравнении (XI.63) величины c_j^0 , U и x заданы, поэтому если известны f^* и k , т. е. вид кинетической зависимости и величина константы скорости как функции температуры, то интегрирование этого уравнения дает количество катализатора как функцию x при разных температурах.

Данные количества катализатора будут отвечать желаемой степени превращения при заданной скорости потока (т. е. при определенных времени контакта и температуре). Поскольку объем катализатора определяет размеры контактных аппаратов, значительное превышение его сверх оптимального (разумеется, с учетом таких факторов, как дезактивация, унос и т. п.) будет невыгодным. Поэтому нахождение оптимальных количеств катализатора представляется весьма важной задачей.

Следовательно, каждой степени превращения при заданных параметрах процесса (время контакта, температура, исходный состав смеси) отвечает определенное количество катализатора. Оно может быть найдено, если известны кинетическое уравнение и численные значения входящих в него констант.

Г. К. Боресков и М. Г. Слинько [475, 897] рекомендуют графические приемы определения W с учетом различных условий отвода тепла от катализатора. В работе [932] приведен пример расчета оптимального объема псевдооживленного слоя ванадиевого катализатора окисления сернистого газа из графических данных.

При проведении процесса во внутренне-диффузионной или переходной областях характер констант и функций в уравнении (XI.63) изменяется. Однако если известна соответствующая кинетическая зависимость, то уравнение, аналогичное (XI.63), окажется полезным. При этом следует иметь в виду, что изменение температуры в пределах переходной области может вести к изменению функции f^* (т. е. характера кинетической зависимости) вследствие приближения к внутренне-диффузионной или кинетической областям. Если же процесс протекает во внешне-диффузионной или внешней переходной области, то соотношения (XI.61) — (XI.63) неприменимы.

Вопрос о влиянии количества катализатора в частном случае протекания реакций в жидкой фазе рассматривается в работах [303, 823, 898, 900—904]; в них учитываются лишь процессы в идеальных адсорбированных слоях.

2) Размеры гранул

Как указывалось в предыдущей главе, если процесс протекает в кинетической области, то размеры гранул катализатора не влияют на скорость реакции. Поэтому вопрос об оптимальном размере гранул будет определяться учетом некоторых факторов, которые могут снижать производительность процесса или исказить результаты измерений. Такими факторами являются:

1. Гидравлическое сопротивление слоя катализатора, возрастающее пропорционально $d_{гр}^n$, где $d_{гр}$ — диаметр гранулы катализатора, $n = 1,2—1,3$ [830]. Следовательно, уменьшение размеров гранул ведет к уменьшению производительности катализатора из-за увеличения гидравлического сопротивления. Увеличение доли свободного объема ϕ при тех же размерах гранул катализатора и высоте слоя будет приводить к уменьшению гидравлического сопротивления; так, увеличение ϕ на 0,1 даст уменьшение гидравлического сопротивления вдвое [888, 905].

2. Изменение поля скоростей потока вдоль сечения катализатора. Этот вопрос рассмотрен в работах [906 — 908].

Согласно экспериментальным данным М. Э. Аэрова [907], при прохождении газового потока через зернистый слой в цилиндрической трубке существенное значение имеет соотношение диаметров зерен ($d_{гр}$) и трубки ($d_{тр}$). При недостаточно большом соотношении $d_{тр}/d_{гр}$ скорость потока у стенок трубки значительно превышает скорость в середине сечения слоя. По данным К. Шварца и Дж. Смита [906], лишь при соотношении $d_{тр}/d_{гр} > 30$ скорость потока у стенок превышает скорость в центре сечения не более чем на 10—20%. При меньших соотношениях $d_{тр}/d_{гр}$ различие величин скорости может достигать 30—100%.

Следовательно, увеличение размеров гранул катализатора может приводить к несоответствию измеряемой скорости потока со скоростью потока в разных местах сечения слоя катализатора вследствие неоднородности поля скоростей (при неблагоприятном соотношении $d_{тр}/d_{гр}$).

3. Уменьшение размеров гранул может быть невыгодным из-за неблагоприятных условий отвода тепла от катализатора.

Перепад температур между центром сечения слоя катализатора и его периферией, согласно Г. К. Борескову и М. Г. Слинко [908], определяется уравнением:

$$\Delta T = \frac{\omega Q d_{гр}^2}{16\lambda^*}, \quad (\text{XI. 64})$$

где λ^* — эффективная теплопроводность слоя катализатора, Q — тепловой эффект, ω — скорость реакции.

Величина λ^* уменьшается с уменьшением размеров гранул. Поэтому перепад температур с уменьшением $d_{гр}$ возрастает [908].

Таким образом, возникает необходимость выбора оптимальных размеров гранул катализатора, при которых гидравлическое сопротивление не будет заметно влиять на производительность катализатора, а распределение скоростей потока вдоль сечения слоя и перепад температур между центром слоя и его периферией не будут заметно искажать результаты измерений.

Г. К. Боресков и М. Г. Слинко [908] на основании анализа влияния соотношения $d_{тр}/d_{гр}$ на изменение поля скоростей и перепад температур указывают, что оптимальное соотношение, когда перепад температур невелик, должно быть в пределах:

$$6 < \frac{d_{тр}}{d_{гр}} < 12 \quad (\text{XI. 65})$$

(если тепловой эффект реакции не очень мал).

уменьшение размеров пор ниже 10^{-5} см становится ненужным. Если же процесс осуществляется при высоких давлениях ($\lambda \approx 10^{-7}$ см), тогда выгодна наиболее тонкопористая структура.

Во внутренней и внешней переходных областях соотношения остаются качественно такими же.

Если процесс протекает при невысоких давлениях, когда достижение слишком тонкой структуры пор становится нецелесообразным из-за кнудсеновской диффузии, то для катализаторов средней активности оказывается наиболее выгодной разнородная пористость. Тогда сочетание длинных широких пор, подводящих вещества к тонким коротким порам, наличие которых приводит к достаточно развитой поверхности, даст наибольший эффект, причем возможно повышение скорости реакции в 10—100 раз по сравнению со скоростью реакции на катализаторах с наиболее выгодной однородной структурой [587].

Для реакции, идущей во внешне-кинетической области, нет необходимости применять катализаторы с большой внутренней поверхностью и вполне возможно применение непористых катализаторов, или катализаторов, нанесенных на непористые носители.

6. Оптимальная кристаллическая структура катализатора

Вопрос о необходимости оптимальной кристаллической структуры катализатора поставлен А. А. Баландиным в известном принципе структурного соответствия мультиплетной теории катализа [46—48, 471, 483, 909, 910] (см. также [70, 126—128]). Этот вопрос применительно к химической адсорбции уже частично рассматривался в главе II.

Данный принцип может быть сформулирован следующим образом: максимальная скорость процесса достигается при оптимальных для данной реакции кристаллической структуре и параметрах решетки катализатора, которые должны определенным образом соответствовать конфигурации и межатомным расстояниям реагирующих молекул (оптимальные характеристики рассматриваются при прочих равных других условиях осуществления процесса).

Это означает, что при оптимальной кристаллической структуре наложение реагирующих молекул на поверхность должно осуществляться с минимальной деформацией межатомных расстояний и валентных углов [70]. Отсюда следует, что разные кристаллические грани твердого тела могут обладать неодинаковой каталитической активностью, что и наблюдается на опыте [77, 78, 406, 911—913].

Как известно, мультиплетная теория катализа предполагает, что

Таблица 22

Металлы с благоприятной кристаллической структурой для ускорения реакции дегидрирования циклогексана, по А. А. Баландину [909]

	Гранецентрированная кубическая решетка		Гексагональная решетка	
	<i>d</i> , Å		<i>d</i> , Å	
Pt	2,7746	Re	2,741	2,760
Pd	2,7511	Tc	2,703	2,735
Ir	2,714	Os	2,6754	2,7354
Rh	2,6901	Zn	2,6649	(2,9129)
Cu	2,5560	Ru	2,6502	2,7052
Co	2,5061			
Ni	2,4916			

активные участки поверхности катализатора состоят из нескольких атомов («мультиплетов»), взаимное расположение которых определяет способ наложения реагирующих молекул.

Например, в случае дегидрирования циклогексана из двух возможных способов наложения его на поверхность — плоскостного или реберного, первый должен вести к большей скорости реакции. С этой точки зрения максимальная скорость данной реакции (при плоскостной ориентации циклогексана) должна достигаться на металлах, перечень которых помещен в табл. 22 (межатомные расстояния d взяты в статье А. А. Баландина [909] из сводки [914]).

Опыт подтверждает, что указываемые А. А. Баландиным металлы являются катализаторами дегидрирования циклогексана. В частности, недавно было показано, что катализаторами данной реакции являются рений [915] и медь [916, 933]. Как отмечает А. А. Баландин [909], оптимальной кристаллической структурой для реакции гидрирования олефинов обладает родий, а для гидрирования связи $>C=O$ — рутений, что согласуется с опытом [85, 917].

А. М. Рубинштейн с сотрудниками [918, 919] показали, что наибольшая скорость реакции на разных образцах катализаторов, различающихся методами приготовления, соответствует определенным величинам межатомных расстояний кристаллической решетки.

Структурные факторы должны быть особенно существенны для реакций сложных органических соединений, конфигурация которых требует благоприятного рельефа поверхности катализатора. Так, по данным А. А. Баландина и Е. И. Клабуновского [920], производные триптицена (соединения со сложной пространственной конфигурацией) гидрируются над никелем, хотя их форма исключает возможность плоскостной ориентации. Предполагается, что это происходит вследствие наличия благоприятного рельефа поверхности катализатора, позволяющего располагаться указанным соединением в соответствующих углублениях и на выступах.

Дегидрирование бицикло-(0,3,5)-декана в азулен, протекающее над палладием с выходом не более 30% [921] (на разложенное вещество), А. А. Баландин [224, 909] объясняет отсутствием симметрии последнего с гранцентрированной кубической решеткой палладия, не позволяющей осуществиться плоскостной ориентации.

Суждение о благоприятной структуре катализатора на основе его объемных кристаллических характеристик предполагает тождественность или близость величин межатомных расстояний в кристаллической решетке и на поверхности. В принципе не исключена и возможность различия межатомных расстояний в обоих случаях. На это могут указывать наблюдаемые расширения кристаллических решеток металлов при переходе к тонким слоям [1241] (см. также [1242]).

Следует также учитывать, что сопоставление скоростей реакции на разных катализаторах, отличающихся, в результате их неодинакового генезиса, межатомными расстояниями кристаллической решетки, должно, строго говоря, производиться при известной пористости образцов или при обязательном, доказанном отсутствии внутренне-диффузионного торможения. В противном случае возможные изменения скорости реакции при переходе от одного образца катализатора к другому, возникающие в результате разной степени диффузионного торможения, обусловленной изменением пористости, могли бы быть приняты как эффект влияния изменений межатомных расстояний.

Искажение упорядоченности структуры и величин межатомных расстояний на поверхности возможно и при образовании «полупроводникового чехла» на металлах (в тех случаях, когда он возникает, см. главу II).

или при $\alpha \approx 1/2$:

$$(b_i)_{\text{opt}} \approx p. \quad (\text{XI.82})$$

Таким образом, при протекании реакции на неоднородной поверхности катализатора скорость ее должна быть максимальной на тех местах, на которых выполняются условия (XI.80) — (XI.82), т. е. вероятность покрытия которых при данном p близка к $1/2$. Эти места неоднородной поверхности и являются оптимальными.

Вероятность того, что такие места найдутся на данной поверхности, весьма велика, если учесть, что величины b_i на неоднородной поверхности могут изменяться в 10^{20} раз (см. главу III). Поскольку величины α близки к $1/2$, соотношения (XI.77) и (XI.80) показывают, что максимальная скорость реакции достигается обычно в области средних заполнений поверхности катализатора. Эта область и является оптимальной для протекания реакции как в идеальном адсорбированном слое, так и на неоднородной поверхности катализатора. Действительно, чем больше на неоднородной поверхности катализатора будет мест, вероятность покрытия которых близка к α , тем больше, следовательно, будет и скорость реакции на данной поверхности.

В области Генри равновесное давление p таково, что выполняются условия:

$$b_0 \gg p \text{ и } b_1 \gg p,$$

т. е. на всех местах вероятность покрытия поверхности значительно меньше $1/2$ и, следовательно, скорость реакции на всех местах будет ниже максимальной.

В области насыщения выполняются условия:

$$b_0 \ll p \text{ и } b_1 \ll p,$$

т. е. вероятность покрытия всех мест поверхности значительно больше $1/2$, и скорость реакции на всех местах ниже максимальной. Лишь в области средних заполнений поверхности благодаря выполнению условия (III.70):

$$b_0 \ll p \ll b_1$$

всегда найдутся места, вероятность покрытия которых близка к $1/2$, а следовательно, скорость реакции максимальна. Поэтому область средних заполнений поверхности катализатора и является наиболее выгодной для протекания реакции.

Условия (XI.80) — (XI.82) справедливы для заданного равновесного давления p адсорбированного вещества; при изменении p оптимальными станут уже другие места поверхности, на которых реализуются указанные условия. Это означает, что скорость реакции будет максимальной на тех или иных местах неоднородной поверхности катализатора в зависимости от величины p . Очевидно, чем больше на единице поверхности катализатора таких оптимальных мест, тем выше скорость реакции. Наиболее выгодным случаем был бы случай, если вся поверхность состояла из оптимальных участков, т. е. случай однородной поверхности, оптимальной при данном p .

Как видно из уравнений (XI.72) и (XI.73), в области Генри максимальная скорость реакции достигается при наименьшем значении b , т. е. на местах с наибольшей адсорбционной способностью, а в области насыщений — при наибольшем значении b , т. е. на местах с наименьшей адсорбционной способностью.

Для сравнения скорости реакции в идеальном адсорбированном слое (т. е. на однородной поверхности катализатора) и на неоднородной поверхности, необходимо принять какой-либо характер распределения

мальных участков поверхности в общую скорость процесса. Проведенное здесь рассмотрение аналогично данному М. И. Темкиным и автором [138] для конкретного случая реакции синтеза аммиака (рис. 25).

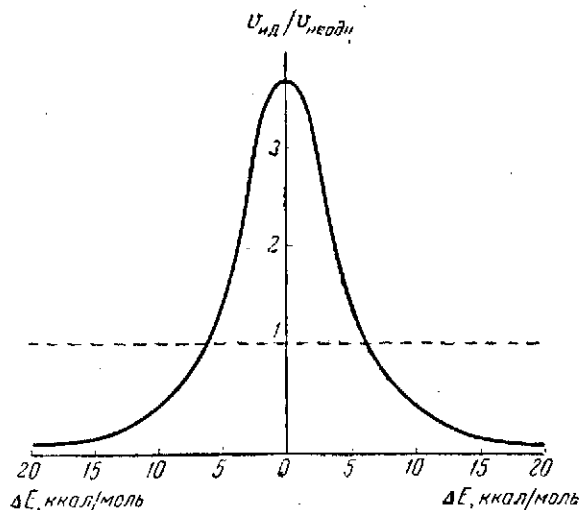


Рис. 25. Соотношение скоростей реакции синтеза аммиака на разных местах железного катализатора [138]

Для оптимальных мест поверхности катализатора должно быть справедливо уравнение, отвечающее уравнению (III.48):

$$b_{\text{опт}} = B_0 e^{-\frac{q_{\text{опт}}}{RT}}, \quad (\text{XI.89})$$

а так как при $\alpha = 1/2$ выполняется условие (XI.82), т. е. в данном случае:

$$b_{\text{опт}} = p, \quad (\text{XI.90})$$

следовательно:

$$p = B_0 e^{-\frac{q_{\text{опт}}}{RT}}. \quad (\text{XI.91})$$

Если же $\alpha \neq 1/2$, то из соотношения (XI.78) следует:

$$p = \frac{\alpha}{\beta} B_0 e^{-\frac{q_{\text{опт}}}{RT}}. \quad (\text{XI.92})$$

Другие места неоднородной поверхности характеризуются величинами q_i и b_i , отличающимися от оптимальных. Из уравнений (XI.91) и (III.48) имеем:

$$\frac{p}{b_i} = e^{\frac{q_i - q_{\text{опт}}}{RT}} \quad (\text{XI.93})$$

или

$$b_i = p e^{-\frac{\Delta q}{RT}}, \quad (\text{XI.94})$$

где

$$\Delta q = q_i - q_{\text{опт}}. \quad (\text{XI.95})$$

В общем случае из уравнений (XI.91) и (III.48) получаем:

$$b_i = \frac{\beta}{\alpha} p e^{-\frac{\Delta q}{RT}}, \quad (\text{XI.96})$$

На любом i -том участке неоднородной поверхности скорость реакции v_i может быть выражена уравнением, соответствующим уравнению (XI.71)

$$v_i = \frac{GP_A b_i^\beta}{p + b_i} \quad (\text{XI.97})$$

Учитывая соотношение (XI.96), имеем:

$$v_i = \frac{\left(\frac{\beta}{\alpha}\right)^\beta GP_A p^{-\alpha} e^{-\frac{\beta \Delta q}{RT}}}{1 + \frac{\beta}{\alpha} e^{-\frac{\Delta q}{RT}}} \quad (\text{XI.98})$$

Для $\alpha = 1/2$ из соотношений (XI.94) и (XI.97) получаем:

$$v_i = \frac{GP_A p^{-1/2} e^{-\frac{\Delta q}{2RT}}}{1 + e^{-\frac{\Delta q}{RT}}} \quad (\text{XI.99})$$

Для реакции на оптимальных участках поверхности из уравнений (XI.71) и (XI.81) следует:

$$v_{\text{опт}} = \frac{\left(\frac{\beta}{\alpha}\right)^\beta GP_A p^{-\alpha}}{1 + \frac{\beta}{\alpha}} \quad (\text{XI.100})$$

или при $\alpha = 1/2$:

$$v_{\text{опт}} = \frac{G}{2} P_A p^{-1/2} \quad (\text{XI.101})$$

Сравнение скорости реакции на оптимальных и других участках приводит от уравнений (XI.98) и (XI.100) к следующему уравнению:

$$\frac{v_{\text{опт}}}{v_i} = \frac{1 + \frac{\beta}{\alpha} e^{-\frac{\Delta q}{RT}}}{\left(1 + \frac{\beta}{\alpha}\right) e^{-\frac{\beta \Delta q}{RT}}} \quad (\text{XI.102})$$

или, при $\alpha = 1/2$,

$$\frac{v_{\text{опт}}}{v_i} = \frac{1 + e^{-\frac{\Delta q}{RT}}}{2e^{-\frac{\Delta q}{2RT}}} \quad (\text{XI.103})$$

Из соотношений (XI.85) и (XI.98) имеем:

$$\frac{v_i}{v_{\text{неодн}}} = \frac{\left(\frac{\beta}{\alpha}\right)^\beta f \sin \alpha \pi e^{-\frac{\beta \Delta q}{RT}}}{\pi \left(1 + \frac{\beta}{\alpha} e^{-\frac{\Delta q}{RT}}\right)} \quad (\text{XI.104})$$

или, при $\alpha = 1/2$,

$$\frac{v_i}{v_{\text{неодн}}} = \frac{f e^{-\frac{\Delta q}{2RT}}}{\pi \left(1 + e^{-\frac{\Delta q}{RT}}\right)} \quad (\text{XI.105})$$

Соотношения (XI.104) и (XI.105) показывают, во сколько раз скорость на данных i -тых участках отличается от средней скорости на всей неоднородной поверхности катализатора.

Из уравнений (XI.102) и (XI.103) можно вычислить отклонения скорости реакции от максимальной, характеризующей оптимальные участки, задаваясь определенными значениями Δq для разных участков. Так, если $\Delta q = \pm 10$ ккал/моль (т. е. интервал неоднородности составляет 20 ккал/моль), то при 450° С из уравнения (XI.103) имеем, что скорость реакции на таких местах лишь в 22,4 раза меньше, чем на оптимальных.

Принятый интервал неоднородности 20 ккал/моль, в соответствии с уравнением (III.75), отвечает при 450° С значению $f = 13,8$. Тогда из соотношения (XI.87) следует, что скорость реакции на оптимальных участках в 2,2 раза больше, чем средняя скорость реакции на всей поверхности. При этом из уравнения (XI.105) вытекает, что скорость реакции на i -тых участках, характеризующихся отклонениями $\Delta q = \pm 10$ ккал/моль (т. е. на концах принятого интервала неоднородности), лишь приблизительно в 10 раз меньше средней скорости на всей поверхности.

Уравнение (XI.105) может быть использовано и другим образом: из него можно найти величину Δq , отвечающую участкам, на которых скорость реакции составит заданную долю от средней скорости на всей поверхности.

Для процесса синтеза аммиака на железном катализаторе при 450° С, согласно расчету [138], скорость реакции составляет 0,1 от средней скорости на участках, характеризующихся величиной $\Delta q = \pm 14$ ккал/моль (см. рис. 25).

Следовательно, в интервале изменения адсорбционной способности поверхности, составляющем 28 ккал/моль, скорость реакции по сравнению со средней изменяется лишь в 10 раз, т. е. по сравнению со скоростью на оптимальных участках — в 33 раза (см. выше стр. 453).

Таким образом, реакция на неоднородной поверхности катализатора может осуществляться в достаточно широком интервале мест с разной адсорбционной способностью, а не на определенных участках одного вида, характеризующихся только оптимальными величинами q и не в очень узком интервале мест с близкими величинами q . Поэтому было бы неправильно считать, что реакция во всех случаях идет только на каких-то немногочисленных «активных центрах». Относительная доля мест, вклад которых в суммарную скорость процесса достаточно заметен, может быть различной в зависимости от характера и степени неоднородности поверхности катализатора, а также от условий протекающей реакции.

Соотношение (XI.105) позволяет также выяснить, при каком отклонении адсорбционной способности однородной поверхности от оптимальной, скорость реакции на ней окажется равной скорости реакции на неоднородной поверхности (при $\alpha = 1/2$). Тогда величину v_i можно рассматривать как величину скорости реакции $v_{нд}$ на участках, составляющих гипотетическую однородную поверхность. Поэтому из соотношения (XI.105) имеем:

$$\frac{v_{нд}}{v_{неодн}} = \frac{f e^{-\Delta q/2RT}}{\pi (1 + e^{-\Delta q/RT})} = 1, \quad (XI.106)$$

откуда

$$\Delta q = 2RT \operatorname{arc} \operatorname{ch} \frac{f}{2\pi}. \quad (XI.107)$$

При $e^{-\frac{\Delta q}{RT}} \ll 1$ из соотношения (XI.106) следует:

$$\Delta q \approx 2RT \ln \frac{f}{\pi}. \quad (XI.108)$$

Соотношения (XI.107)—(XI.108) показывают, насколько величина теплоты адсорбции на однородной поверхности катализатора должна отличаться от величины теплоты адсорбции на оптимальных участках неоднородной поверхности, чтобы скорости реакции на обоих поверхностях были равны.

При $f=13,8$ и $T=723^\circ\text{K}$ из соотношения (XI.108) получаем $\Delta q = \pm 4,3$ ккал/моль. Это значит, что если величина теплоты адсорбции на однородной поверхности отличается от оптимальной больше чем на 4,3 ккал/моль, то реакция в идеальном адсорбированном слое в данных условиях будет идти медленнее, чем на неоднородной поверхности, характеризующейся интервалом изменений теплот адсорбции в 20 ккал/моль.

Приведенный простой расчет показывает преимущество осуществления реакции на неоднородной поверхности катализатора. Поскольку вероятность подбора однородной поверхности с оптимальной адсорбционной способностью весьма мала, уже небольшие отклонения величин теплот адсорбции на такой поверхности от оптимальных в данных условиях, приведут к тому, что скорость процесса окажется меньшей, чем на неоднородной поверхности. В случае же неоднородной поверхности вероятность существования участков с оптимальной адсорбционной способностью весьма велика.

Задача подбора оптимальной однородной поверхности (если бы такая поверхность и существовала) осложнилась бы также тем, что изменение условий проведения процесса могло бы приводить к изменению величин оптимальной адсорбционной способности.

Рассмотрим в связи с этим, как будут изменяться характеристики оптимальных мест поверхности катализатора с изменением параметров реакции.

Оптимальные места поверхности характеризуются величинами $b_{\text{опт}}$, определяемыми соотношениями (XI.89)—(XI.91), поэтому изменение величин T или p должно вести к изменению $b_{\text{опт}}$.

Если повышается температура процесса, но величина p поддерживается неизменной, то для сохранения того же значения $b_{\text{опт}}$ должна возрасти величина $q_{\text{опт}}$. Это означает, что в таком случае оптимальными станут места с большей адсорбционной способностью, чем при первоначальной температуре.

При повышении равновесного давления величина $b_{\text{опт}}$, в соответствии с уравнением (XI.90) должна возрастать. Если при этом температура не изменяется, то увеличению значения $b_{\text{опт}}$ отвечает уменьшение величины $q_{\text{опт}}$, т. е. повышение величины p при данной температуре должно вести к тому, что оптимальными станут места с меньшей адсорбционной способностью, чем при первоначальном p .

Изменение температуры может приводить и к изменению величины p . В самом деле, принятому выше механизму реакции отвечает значение p , определяемое условием адсорбционно-химического равновесия быстрой стадии, т. е. уравнением (IV.64):

$$p = K^{-1}P_B,$$

где P_B — парциальное давление продукта реакции, K — константа равновесия. При повышении температуры значение K может увеличиваться или уменьшаться, определяя этим и изменение p .

Из уравнений (IV.64) и (XI.89) имеем:

$$q_{\text{опт}} = RT \ln \frac{KB_0}{P_B}. \quad (\text{XI.109})$$

Следовательно, при возрастании K с повышением температуры (т. е. для эндотермической реакции) будет возрастать $q_{\text{опт}}$, т. е. оптимальная скорость реакции будет отвечать местам с большей адсорбционной способностью. Для экзотермической реакции должна быть справедлива обратная закономерность, если с повышением T величина K^T уменьшается.

Если скорость процесса определяется стадией десорбции продукта (или поверхностным актом реакции при слабой адсорбции исходного вещества), то в соответствии с уравнением (IV.83),

$$p = KP_A$$

(P_A — парциальное давление исходного вещества), поэтому вместо уравнения (XI.109) получаем:

$$q_{\text{опт}} = RT \ln \frac{B_0}{KP_A}. \quad (\text{XI.110})$$

В данном случае, если реакция экзотермическая, то $q_{\text{опт}}$ возрастает с повышением температуры, если же реакция эндотермическая, то $q_{\text{опт}}$ должно уменьшаться.

Уравнения (XI.109) и (XI.110) показывают также возможность перемещения реакции с одних оптимальных мест на другие при постоянной температуре в ходе самого процесса. Так, при проведении процесса в статической системе, с непрерывным накоплением продуктов реакции, непрерывно увеличивается P_B и уменьшается P_A , что должно вызывать изменение $q_{\text{опт}}$ в соответствии с указанными уравнениями. Однако такие изменения не могут быть велики. Так, например, если концентрации исходных веществ или продуктов реакции изменяются в 100 раз, то это приведет к изменению $q_{\text{опт}}$ при 350°C на 5,7 ккал/моль, а при изменении в 10 раз — на 2,8 ккал/моль. Следовательно, при данной температуре и не очень больших колебаниях концентраций компонентов реакции изменение $q_{\text{опт}}$ будет невелико.

Мы рассмотрели вопрос об оптимальных местах поверхности катализатора и оптимальной степени ее заполнения на примере простейшей реакции $A=B$. Аналогичное рассмотрение могло бы быть проведено и для более сложных реакций с сохранением тех же соотношений, но с небольшими количественными изменениями, что было видно на примере более сложной реакции синтеза аммиака.

Такой же результат в отношении оптимальной степени покрытия поверхности был получен в работе [305] в общем виде для реакций, протекающих по обобщенной двустадийной схеме.

Рассмотрим скорость реакции, идущей по обобщенной двустадийной схеме, на i -той группе мест неоднородной поверхности. Она может быть выражена как скорость реакции в идеальном адсорбированном слое, на поверхности, характеризуемой тем же значением теплоты образования промежуточного поверхностного соединения. В соответствии с уравнениями (IV.136) и (V.264) имеем:

$$\omega_i = \frac{(\vec{k}_I)_i (\vec{k}_{II})_i P_A P_C - (\vec{k}_I)_i (\vec{k}_{II})_i P_X P_Y}{(\vec{k}_I)_i P_A + (\vec{k}_{II})_i P_X + (\vec{k}_{II})_i P_C + (\vec{k}_I)_i P_Y} \quad (\text{XI.111})$$

(величину ds здесь опускаем).

На основании соотношения линейности, из уравнений (V.271) и (V.268) при $\alpha = \beta = 1/2$ следует:

$$(\vec{k}_I \vec{k}_{II})_i = G_I G_{II} K^{1/2}, \quad (\text{XI.112})$$

$$(\vec{k}_I \vec{k}_{II})_i = G_I G_{II} K^{-1/2}, \quad (\text{XI.113})$$

где K — константа равновесия реакции; величины G_I и G_{II} не зависят от места поверхности. Следовательно, числитель в уравнении (XI.111) не зависит от адсорбционной способности того или другого участка поверхности.

Максимальная скорость процесса отвечает поэтому минимальной величине знаменателя в уравнении (XI.111). Этот минимум отвечает условию [305]:

$$(\vec{k}_1)_i P_A + (\vec{k}_{II})_i P_Y = (\vec{k}_1)_i P_X + (\vec{k}_{II})_i P_C. \quad (XI.114)$$

Сравнение этого соотношения с выражением для стационарной степени покрытия однородной поверхности (или вероятности заполнения i -той группы мест поверхности) [305]:

$$\sigma_i = \frac{(\vec{k}_1)_i P_A + (\vec{k}_{II})_i P_Y}{(\vec{k}_1)_i P_A + (\vec{k}_1)_i P_X + (\vec{k}_{II})_i P_C + (\vec{k}_{II})_i P_Y}, \quad (XI.115)$$

показывает, что оптимум скорости реакции на данной группе мест поверхности достигается при заданных условиях опыта, если $\sigma_i = 1/2$.

Из этого видно, что не могут существовать вообще оптимальные места поверхности катализатора. Некоторые ее места могут быть оптимальными лишь при данных, определенных условиях ведения процесса, с изменением которых оптимальными станут другие места, если они имеются на поверхности.

Следует отметить, что проведенное здесь рассмотрение было приближенным и основывалось на предположениях о справедливости соотношения линейности при $\alpha \approx 1/2$. Поэтому оно не может быть пригодным для всех случаев, хотя при $\alpha \neq 1/2$ изменения будут невелики (за исключением $\alpha \approx 1$ и $\beta \approx 1$).

2) Оптимальное соотношение скоростей стадий

При достаточном удалении от равновесия быстрые стадии процесса уже нельзя трактовать как практически равновесные. Поэтому целесообразно рассмотреть вопрос, при каком соотношении скоростей стадий скорость процесса вдали от равновесия окажется оптимальной. Если исходить из обобщенной двустадийной схемы, то вдали от равновесия можно считать, что

$$\left. \begin{aligned} (\vec{k}_1)_i P_A &\gg (\vec{k}_{II})_i P_Y, \\ (\vec{k}_1)_i P_A &\gg (\vec{k}_1)_i P_X, \end{aligned} \right\} \quad (XI.116)$$

поэтому соотношение (XI.115) переходит в следующее:

$$\sigma_i = \frac{(\vec{k}_1)_i P_A}{(\vec{k}_1)_i P_A + (\vec{k}_{II})_i P_C}. \quad (XI.117)$$

Оптимуму скорости реакции на данных местах поверхности отвечает значение $\sigma_i \approx 1/2$. Это условие выполняется при

$$(\vec{k}_1)_i P_A = (\vec{k}_{II})_i P_C. \quad (XI.118)$$

Скорости стадий (IV.131) на данной группе мест поверхности выражаются уравнениями

$$(\vec{v}_1)_i = (\vec{k}_1)_i P_A (1 - \sigma_i) \quad (XI.119)$$

и

$$(\vec{v}_{II})_i = (\vec{k}_{II})_i P_C \sigma_i. \quad (XI.120)$$

При $\sigma_i = 1/2$ и условии (XI.118) имеем:

$$(\vec{v}_1)_i = (\vec{v}_{II})_i. \quad (\text{XI.121})$$

Для обратной реакции вдали от равновесия:

$$\left. \begin{aligned} (\vec{k}_{II})_i P_Y &\gg (\vec{k}_I)_i P_A, \\ (\vec{k}_{II})_i P_Y &\gg (\vec{k}_{II})_i P_C. \end{aligned} \right\} \quad (\text{XI.122})$$

Из уравнения (XI.115) и условий (XI.122) получаем аналогичным путем, что значение $\sigma_i \approx 1/2$, а следовательно, оптимальная скорость обратной реакции достигается при равенстве:

$$(\vec{k}_I)_i P_X = (\vec{k}_{II})_i P_Y. \quad (\text{XI.123})$$

означающем, что

$$(\vec{v}_1)_i = (\vec{v}_{II})_i. \quad (\text{XI.124})$$

Условия (XI.118) и (XI.123) в общем случае не обязательно должны совпадать для одного и того же катализатора, поскольку рассматриваются разные направления процесса в противоположном удалении от равновесия [305].

Таким образом, из условия оптимальности при половинном покрытии поверхности вытекает требование, что вдали от равновесия скорости обеих стадий должны быть равны или близки. Такое соотношение скоростей стадий является оптимальным; тогда ни одна из стадий не будет тормозить скорость процесса. Если процесс протекает через несколько медленных стадий вдали от равновесия, то оптимальным случаем будет равенство скоростей этих стадий.

Рассмотренные условия отражают разные стороны осуществления процесса, поэтому, как правило, выполнения только некоторых из них недостаточно для достижения максимальной скорости. С такой точки зрения и следует рассматривать проблему оптимального катализатора, что сделано в следующей главе.

Анализируя оптимальные условия с точки зрения кинетических закономерностей, мы не касались важного вопроса о методах математического моделирования каталитических процессов для расчетов реакторов, для нахождения и анализа оптимальных режимов, с одновременным учетом разных факторов. Эти методы, успешно развиваемые в последнее время в работах М. Г. Слинько и И. И. Иоффе с сотрудниками [885—888, 1239, 1240], с применением электронных вычислительных машин [1146] (см. также обзоры Г. К. Борескова и М. Г. Слинько [1175, 1271], имеют широкие перспективы. Изложение их выходит за рамки нашей книги. Математические приемы анализа оптимальных режимов каталитических процессов и общие вопросы использования кинетических данных для этой цели обсуждаются также в работах [889—892].

Глава XII

ПРОБЛЕМА ОПТИМАЛЬНОГО КАТАЛИЗАТОРА

На основе изложенного в предыдущей главе, мы можем рассмотреть вопрос об оптимальном катализаторе, т. е. катализаторе наибольшей удельной активности для данной реакции. Этот вопрос был впервые поставлен А. А. Баландиным [46—48, 922].

Здесь мы будем рассматривать оптимальный катализатор только в аспекте его наибольшей активности, хотя в некоторых случаях (например, при осуществлении нескольких параллельных реакций в системе, затруднений в отводе тепла и т. п.), оптимальный катализатор может и не быть максимально активным.

Проблема оптимального катализатора имеет, очевидно, кинетическое содержание, т. е. сводится к определению того, какой катализатор при осуществлении процесса в оптимальных для данной реакции условиях, позволит достигнуть максимальной скорости реакции (в расчете на единицу поверхности катализатора).

Выбор такого катализатора может быть сделан на основе его оптимальных структурных и адсорбционных характеристик (обусловленных в значительной мере электронными характеристиками поверхности), а также с учетом механизма данного процесса и его параметров.

Адсорбционные свойства катализатора зависят от определенных энергетических параметров его поверхности. Поэтому здесь мы будем рассматривать оптимальный катализатор в основном с точки зрения его оптимальных энергетических характеристик, подходя к данному вопросу главным образом с кинетических позиций.

1. Оптимум прочности промежуточных поверхностных соединений

Как следует из предыдущей главы, максимальной скорости процесса в данных условиях должен отвечать оптимум величин теплот адсорбции компонентов реакции. Это означает, что образующиеся промежуточные поверхностные соединения* при максимальной скорости реакции характеризуются некоторой оптимальной прочностью. При малой прочности таких поверхностных соединений скорость их образования, как видно из соотношения линейности, будет мала, а скорость разложения велика. Следовательно, можно ожидать, что стационарная концентрация поверхностного соединения будет мала, т. е. область средних заполнений поверхности катализатора не будет достигнута, что приведет к малой скорости реакции.

Если промежуточные поверхностные соединения характеризуются слишком большой прочностью, то, как вытекает из соотношения линей-

* Этот термин мы здесь понимаем условно в широком смысле, как отмечалось во II главе.

ности, скорость их образования будет велика, а скорость разложения мала. Следовательно, из-за малой скорости разложения поверхностных соединений можно ожидать стационарного покрытия ими большей части поверхности катализатора. Поэтому реакция опять будет протекать не в области средних заполнений, т. е. скорость ее будет мала.

Как показывает приближенное рассмотрение, проведенное в предыдущей главе, оптимальные величины теплот адсорбции должны отвечать степеням покрытия поверхности, близким к половине.

Таким образом, оптимальным для данной реакции должен быть такой катализатор, прочность промежуточных поверхностных соединений с которым в данных условиях оптимальна, т. е. не слишком велика и не слишком мала.

Это утверждение фактически является качественным выражением принципа энергетического соответствия мультиплетной теории А. А. Баландина [46, 224, 922, 923].

Представление о необходимости оптимальной прочности промежуточных поверхностных соединений как об одном из факторов, определяющих оптимальный катализатор, в настоящее время можно считать общепринятым. Оно подтверждено рядом данных (см. обзор Х. С. Тэйлора [924]).

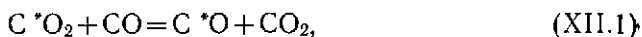
Так, например, М. И. Темкин и автор [138] дали оценку величин теплот адсорбции азота, оптимальных для реакции синтеза аммиака. Значения их оказались примерно средними между максимальными и минимальными величинами, экспериментально найденными из данных для адсорбционно-химического равновесия азота на железе [153].

На необходимость оптимальной прочности образующихся поверхностных нитридов для активного катализатора синтеза аммиака указывали также ранее Н. И. Кобозев [925] и В. Франкенбургер [926].

Ж. Фаренфорт, Л. ван Рейен и В. Захтлер [352, 927] показали, что наиболее активными катализаторами разложения муравьиной кислоты являются металлы, образующие промежуточные формиаты средней прочности.

С. Макишима, И. Ионедэ и И. Сайто [928] отмечают, что наиболее активному катализатору окисления окиси углерода отвечает оптимальная средняя прочность его связи с кислородом.

При изучении кинетики реакции изотопного обмена



аналогичной реакции (V.222). С. С. Строевой, Н. В. Кульковой и М. И. Темкиным [929] было показано, что у наиболее активных катализаторов прочность связи с кислородом близка к оптимальной.

Изменение свободной энергии Гиббса ΔG при образовании поверхностного соединения $M-[K]$ в общем случае может существенно зависеть от его избыточной свободной энергии $\delta\Delta G$ и складываться из двух частей

$$(\Delta G)_{M-[K]} = \Delta G_{M-K}^* + \delta\Delta G_{M-[K]}, \quad (XII.2)$$

где ΔG_{M-K}^* — часть свободной энергии, не зависящая от поверхностных свойств компонентов данного соединения.

Если сравнить величины свободной энергии образования поверхностного соединения $M-[K]$ и соответствующего объемного соединения $M-K$ (например, поверхностных и объемных окислов, нитридов, карбидов, гидридов и т. п.), то они должны различаться между собой значениями $\delta\Delta G$.

Из применения теплового закона Нернста к явлениям адсорбции [134], как указывалось в главе II, следует, что изменение энтропии при

переходе от поверхностного соединения к соответствующему объемному соединению в первом приближении можно принять равным нулю. Тогда величина $\delta\Delta G$ характеризует различие энергии образования соответствующих соединений — объемных и поверхностных.

Величина $\delta\Delta G$ может существенно изменяться при переходе от одного места поверхности к другому. Так как принимается, что величина энтропии не изменяется на разных местах поверхности, изменение $\delta\Delta G$ характеризует изменение энергии образования на них поверхностного соединения, т. е. изменение его прочности.

Поэтому при проведении реакции в реальном адсорбированном слое данному катализатору в общем случае не может отвечать какая-то характеристика прочности промежуточного поверхностного соединения, одинаковая для всех мест поверхности. Речь может идти о некоторых местах, которые характеризуются оптимальной прочностью поверхностных соединений, а не о катализаторе, вся поверхность которого образует соединения оптимальной прочности.

Избыточную свободную энергию поверхностного соединения $\delta\Delta G$ можно рассматривать, как складывающуюся из двух частей:

$$\delta(\Delta G)_{M-[K]} = (\delta\Delta G)_{[K]} + (\delta\Delta G)_M, \quad (\text{XII.3})$$

т. е. из слагаемого, обусловленного ненасыщенностью поверхности катализатора, и слагаемого, зависящего от свободных валентностей реагирующих молекул. Если последние насыщены за счет свободных валентностей поверхности катализатора, то можно считать приближенно $(\delta\Delta G)_M \approx 0$.

При переходе от одного поверхностного соединения $M-[K]$ к другому поверхностному соединению $M'-[K]$ с тем же катализатором, различие в их прочности на тех же участках может в основном определяться разницей прочности соответствующих объемных соединений [930], если

$$(\delta\Delta G)_{M-[K]} \approx (\delta\Delta G)_{[K]} \quad (\text{XII.4})$$

см. также [953]).

Суммарная свободная энергия образования поверхностных соединений в целом определяется соотношением (XII.2), и данные места поверхности, оптимальные для образования одного соединения, могут не быть оптимальными в отношении другого соединения. Поэтому катализатор может быть оптимальным при одном механизме процесса, но не быть оптимальным в других условиях, отвечающих другому механизму реакции.

2. Количественный критерий прочности поверхностных соединений

Выше мы обычно характеризовали прочность промежуточных поверхностных соединений величинами теплот их образования (теплот адсорбции). Удобным критерием их прочности являются также величины энергий связей, которые рассмотрены ниже.

Величины энергий связей — одна из важнейших характеристик химических соединений, существенно отражающая особенности их структуры, реакционной способности, природу связей и другие свойства.

В качестве энергии связи Q_{A-B} молекулы АВ (А и В — соответствующие атомы) рассматривают энергию ее диссоциации, т. е. тепловой эффект реакции



при абсолютном нуле, если компоненты реакции находятся в основных

$$Q_{A-B} = (\Delta H_{AB})_{T=0}. \quad (\text{XII.6})$$

Для молекулы $R'R''$ энергия разрыва связи $R'-R''$ выражается через величины теплот образования R' , R'' и $R'R''$ из элементов [935]:

$$Q_{R'-R''} = \Delta H_{R'R''} - \Delta H_{R'} - \Delta H_{R''} \quad (\text{XII.6})$$

Для простых соединений различие величин энергий диссоциации при абсолютном нуле и при комнатных температурах весьма незначительно (например, $Q_{\text{H-H}}$ для $T = 0$ и $T = 298^\circ \text{K}$ равна, соответственно, 103,24 и 104,18 ккал/моль [162, 163]).

Поэтому обычно без заметной ошибки за величины энергий связей принимают значения тепловых эффектов образования данных соединений из элементов (в невозбужденных состояниях) при 25°C (или при температуре реакции).

Если соединение состоит из нескольких разных атомов, то по определению, сумма отдельных энергий связей, образующих данное соединение, должна быть равна теплоте его атомизации, т. е. тепловому эффекту реакции

$$A_l B_m C_n \dots = lA + mB + nC + \dots \quad (\text{XII.7})$$

Если в данное соединение входит несколько одинаковых атомов (наряду с другими), то энергии их связи обычно неравноценны, т. е. $Q_{A-A_1 A_2 B_m C_n \dots} \neq Q_{A-A_1 A_2 B_m C_n \dots} \neq \dots$ и т. д., вследствие изменения конфигурации и электронной плотности системы при отщеплении составляющих ее атомов. Так например, в метане энергия отрыва атома H не равна энергии отрыва его от метильного и метиленового радикалов (метан имеет тетраэдрическую конфигурацию, радикалы — плоскую или линейную). Поэтому различают энергии индивидуальных связей и средние энергии связей (например, $Q_{\text{H-C}} = 102$ ккал/моль и средняя $Q_{\text{C-H}} = 99$ ккал/моль [935]).

Величины средних энергий связей обычно не учитывают энергию, требуемую для изменения конфигурации данной системы при разрыве связей. Средние энергии связей вычисляются из теплот атомизации соответствующих соединений и их теплот образования. Для данного гомологического ряда, в качестве средних энергий связей обычно выбирают величины, которые дают наилучшее совпадение с опытом для большинства членов этого ряда.

Таким образом, для молекулы AB_n средняя энергия связи $A-B$ выразится следующим образом

$$Q_{A-B} = \frac{\Delta H}{n} \quad (\text{XII.8})$$

В случае поверхностных соединений величины энергий связей соответственно должны зависеть от их природы и конфигурации, а также от природы связи.

В статье Б. Нокса и Х. Паленера [936] отмечается необходимость различия понятий энергий связей (здесь мы их именуем средними энергиями связей) и энергий диссоциации связей (здесь мы их называем индивидуальными энергиями связей). Авторы приводят ряд примеров, когда использование одних величин вместо других дает искаженные результаты.

В общем случае промежуточное поверхностное соединение может состоять из нескольких адсорбированных атомов или групп атомов, т. е.

$$M = A_l B_m C_n \dots \quad (\text{XII.9})$$

Наличие определенной ориентации реагирующих атомов и групп атомов на поверхности позволяет свести рассмотрение прочности всего поверхностного соединения к рассмотрению прочности отдельных его частей, т. е.:

$$Q_{M-[K]} = lQ_{A-[K]} + mQ_{B-[K]} + nQ_{C-[K]} + \dots \quad (\text{XII.10})$$

Если некоторые атомы или группы атомов, входящие в данное соединение, не образуют связей с поверхностью, то соответствующие величины в уравнении (XII.10) равны нулю.

Величины $Q_{M-[K]}$ зависят от природы атомов и групп атомов, входящих в M , от природы и характера связей, влияния других, не адсорбирующихся частей, входящих в поверхностное соединение, и от природы $[K]$. Последняя определяется химической природой катализатора, его кристаллической и электронной структурой и величиной избыточной свободной энергии $\delta\Delta G$.

При образовании промежуточных поверхностных соединений, кроме возникающих адсорбционных связей, могут сохраняться или возникать связи между адсорбируемыми атомами или с другими группами атомов (например заместителями, не участвующими в реакции). Поэтому энергии связей $Q_{A-[K]}$ в данном сложном соединении в общем случае могут быть не равны соответствующим величинам тепловых эффектов

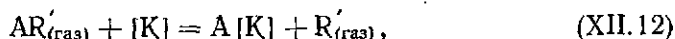


из-за неравноценности аналогичных связей, влияния соседних частей поверхностного соединения, природы заместителей, не участвующих в реакции, наличия кратных, сопряженных или циклических связей. Такие различия вносят поправки в величину энергий одних и тех же связей, образующихся в разных соединениях.

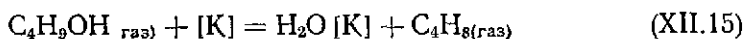
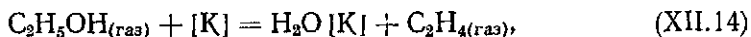
В случае близкой природы поверхностных соединений $M-[K]$ и $M'-[K]$, например, если они различаются только природой неучаствующих в реакции заместителей, являющихся гомологами, в первом приближении различия $Q_{M-[K]}$ и $Q_{M'-[K]}$ (вносимые переходом от одного гомолога к другому) могут не учитываться.

Природа исходных молекул может быть несущественной для прочности образующегося поверхностного соединения, если связи входящих в него атомов с исходными молекулами полностью разорваны.

Так, если образуется поверхностное соединение $A [K]$ из молекул AR' или AR'' :



например,



(т. е. $A = H_2O$; $R' = C_2H_4$; $R'' = C_4H_8$), то прочность связи $A-[K]$ не должна зависеть от R' или R'' . В самом деле, если тепловые эффекты реакции (XII.12) и (XII.13) равны соответственно Q' и Q'' , то, вычитая одно уравнение реакций из другого, сводим их к уравнению реакции замещения



тепловой эффект которой $(Q'' - Q') = \Delta Q$. Следовательно, величина ΔQ обус-

ловлена только различием в энергиях диссоциации $A-R'$ и $A-R''$ и не зависят от $A-[K]$.

Если же поверхностные соединения образуются без полного отрыва атомов и групп атомов от исходных молекул, то природа последних может сильно влиять на величины $Q_{M-[K]}$.

Таким образом, проблема оптимальной прочности промежуточных поверхностных соединений может трактоваться как проблема оптимальных величин энергий связей, характеризующих эти соединения.

Теплота образования q промежуточного поверхностного соединения и энергия связи $Q_{M-[K]}$ связаны соотношением:

$$q = -\Sigma Q_{(исх)} + Q_{M-[K]}, \quad (XII.17)$$

где $\Sigma Q_{(исх)}$ — сумма энергий разрывающихся связей (в предположении, что поверхность не оказывает непосредственного влияния на величины $\Sigma Q_{(исх)}$). Если данное соединение образуется без полного разрыва исходных связей, то

$$q = -\Sigma \rho Q_{(исх)} + Q_{M-[K]}, \quad (XII.18)$$

где ρ — коэффициент разрыва [946], обычно близкий к единице.

Величина $Q_{M-[K]}$ определяется соотношением (XII.10).

При оптимальной теплоте образования поверхностного соединения, очевидно,

$$q_{opt} = -\Sigma Q_{(исх)} + Q_{M-[K]_{opt}}. \quad (XII.19)$$

Если величина $Q_{M-[K]}$ является оптимальной, то условие (XII.19) еще не требует оптимальности величин энергии каждой связи. Формально достаточно, чтобы сумма их была оптимальной, т. е. значения $Q_{A-[K]}$, $Q_{B-[K]}$ и т. д. могут быть больше или меньше оптимальных, лишь бы выполнялось условие

$$lQ_{A-[K]} + mQ_{B-[K]} + nQ_{C-[K]} + \dots = Q_{M-[K]_{opt}}. \quad (XII.20)$$

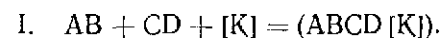
Однако такие отклонения должны быть невелики, так как резкие отклонения значений энергий отдельных связей от оптимальных приведут к снижению реакционной способности всего поверхностного соединения. Это значит, что указанная возможность в известной мере оказывается формальной, каждая из величин энергий связей $Q_{A-[K]}$, $Q_{B-[K]}$ и т. д. должна быть близка к оптимальной.

§. Оптимальные энергетические факторы

Для количественного выражения принципа энергетического соответствия А. А. Баландин [922] рассмотрел в общем виде реакцию дублетного типа (V.310):



Эта реакция рассматривается идущей через стадии образования промежуточного поверхностного соединения и его разложения. Она может быть представлена схемой (V.311):



Для осуществления реакции, согласно А. А. Баландину, должны быть преодолены энергетические барьеры обеих стадий H_I и H_{II} :

$$H_I = -Q_{A-B} - Q_{C-D} + Q_{M-[K]}, \quad (\text{XII.21})$$

$$H_{II} = -Q_{M-[K]} + Q_{A-C} + Q_{B-D}, \quad (\text{XII.22})$$

где

$$Q_{M-[K]} = Q_{A-[K]} + Q_{B-[K]} + Q_{C-[K]} + Q_{D-[K]} \quad (\text{XII.23})$$

Из сравнения уравнений (XII.21)—(XII.23) и (XII.17) видно, что величина H_I представляет собой теплоту образования промежуточного поверхностного соединения (ABCD [K]), т. е. сумму теплот диссоциативной адсорбции соединений АВ и CD:

$$H_I = q_{AB} + q_{CD}. \quad (\text{XII.24})$$

Аналогичным образом величина H_{II} является теплотой разложения соединения (ABCD [K]), т. е. теплотой десорбции (ABCD) с образованием АС и ВD или суммой теплот диссоциативной адсорбции продуктов реакции АС и ВD с обратным знаком:

$$H_{II} = -(q_{AC} + q_{BD}). \quad (\text{XII.25})$$

Величина энергии, требуемой для разрыва исходных связей А—В и С—D, уменьшается, вследствие образования поверхностного соединения, на величину $Q_{M-[K]}$. Аналогично этому величина энергии, требуемой для разложения поверхностного соединения М—[K], снижается за счет энергии образования связей АС и ВD в продуктах реакции. В обеих стадиях необходимо преодолеть высоту энергетических барьеров — соответственно $-H_I$ и $-H_{II}$.

Как указывает А. А. Баландин, из двух рассматриваемых стадий лимитирующей должна быть наиболее эндотермическая стадия, т. е. та, для которой высота энергетического барьера больше. Н. И. Кобозев [31, 937] также отмечает, что лимитирующей стадией процесса является наиболее эндотермическая стадия.

Следовательно, с этой точки зрения оптимальным для данной реакции должен быть катализатор, обеспечивающий минимальную высоту энергетического барьера в обеих стадиях.

Из условия минимума величин $-H_I$ и $-H_{II}$ в уравнениях (XII.21)—(XII.22) получается [922]:

$$(H_I)_{\text{opt}} = (H_{II})_{\text{opt}}. \quad (\text{XII.26})$$

Из равенств (XII.26), (XII.21) и (XII.28) вытекает:

$$Q_{M-[K]_{\text{opt}}} = 1/2(Q_{A-B} + Q_{C-D} + Q_{A-C} + Q_{B-D}). \quad (\text{XII.27})$$

Уравнение (XII.27) и является количественным выражением принципа энергетического соответствия (для реакций дублетного типа). Оно выражает условие оптимального для данной реакции катализатора, требующее, чтобы суммарная энергия связи промежуточного поверхностного соединения («мультиплетного комплекса») была равна полусумме энергий, образующихся и разрывающихся связей.

Величины энергий связей промежуточных поверхностных соединений в общем случае могут определять соответствующие значения энергии активации, а также энтропии активации (предэкспонент константы скорости)

или влиять на них. А. А. Баландин [922] связывает эти величины в первую очередь со значениями энергии активации соответствующих реакций.

Условие (XII.26) означает, что в случае оптимального катализатора величины тепловых эффектов обеих стадий схемы (V.311) равны. Из уравнений (XII.21), (XII.22), (XII.26) и (XII.27) следует:

$$H_{\text{опт}} = 1/2 Q, \quad (\text{XII.28})$$

где Q — тепловой эффект реакции,

$$Q = Q_{A-C} + Q_{B-D} - Q_{A-B} - Q_{C-D}. \quad (\text{XII.29})$$

В условии (XII.27) правая часть не зависит от природы катализатора, а зависит только от самой реакции. При переходе от одной реакции к другой варьируются величины энергий разрыва и образования отдельных связей (при сохранении предполагаемого механизма). Левая часть уравнения (XII.27) определяется природой катализатора и реагирующих веществ.

Приведенные уравнения получены, строго говоря, для реакций в идеальном адсорбированном слое, для однородной поверхности катализатора. Они могут быть отнесены к данной группе мест неоднородной поверхности катализатора, характеризующихся значениями энергий соответствующих связей, различающихся не более чем на бесконечно-малую величину. Тогда условие (XII.27) должно указывать, что оптимальными окажутся те места поверхности катализатора, для которых оно будет выполнено. Чем больше на поверхности найдется таких участков, тем выше должна быть суммарная скорость реакции на всей поверхности, т. е. тем больше активность катализатора.

Наибольшая скорость реакции будет отвечать случаю, когда на всех участках поверхности выполняется условие (XII.27), т. е. на однородной поверхности катализатора. Этот вопрос мы уже рассматривали в предыдущей главе, где была отмечена малая вероятность такого случая.

Условие (XII.27) можно было бы рассматривать и как характеристику средних величин $Q_{M-[K]}$ для всей поверхности оптимального катализатора, однако такое рассмотрение было бы неточным. Если считать величину $Q_{M-[K]}$ в левой части уравнения (XII.27) характеризующей среднее значение энергии связи промежуточного поверхностного соединения на всей поверхности, то эта величина могла бы также выражать условие, что оптимальные участки должны находиться в середине интервала изменений $Q_{M-[K]}$. В самом деле, условие (XII.27) тогда могло бы равным образом выполняться, если бы, например, на поверхности имелось 90% таких участков, или же, если бы на ней был лишь 1% оптимальных мест, но характеризующихся как раз значением $Q_{M-[K]}$ находящимся в середине интервала изменений $Q_{M-[K]}$ от максимального до минимального.

Поэтому при одном и том же среднем значении $Q_{M-[K]}$, относимом ко всей поверхности, суммарная скорость реакции может как угодно сильно различаться. Следовательно, условие (XII.27), отнесенное ко всей поверхности катализатора, не может характеризовать максимальную скорость реакции и оптимальную активность поверхности катализатора в целом.

Таким образом, выражение (XII.27) является характеристикой оптимальных мест поверхности катализатора и должно быть отнесено к отдельным ее участкам. С данной точки зрения, оптимальным должен быть такой катализатор, на единице поверхности которого находится наибольшее количество оптимальных участков, для которых выполняется условие (XII.27).

Рассмотрение, близкое к трактовке А. А. Баландина, проводится в работе Н. И. Кобозева [31] на примере реакции гидрирования этилена. Кобозев также исходит из двухстадийной схемы реакции, идущей через «адсорбционную» и «реакционную» стадии. С увеличением теплового эффекта «адсорбционной» стадии скорость ее должна возрастать, а скорость «реакционной» стадии — уменьшаться; поэтому данной реакции должно отвечать некоторое оптимальное значение теплоты образования поверхностного соединения, которое находится из условия равенства активационных барьеров стадий.

В упомянутой выше работе [928] фактически предполагается, что в промежуточных стадиях реакции участвуют не только поверхность, но и объемная фаза катализатора. Эти промежуточные стадии постулируются для каждого процесса, причем указывается, что в случае оптимального катализатора такие стадии должны протекать легко, с возможно более близкими тепловыми эффектами. При этом не учитывается действительный механизм рассматриваемых ими процессов (например синтеза аммиака). Отождествление свойств поверхностных и объемных соединений в некоторых случаях возможно в первом приближении, если избыточная свободная энергия поверхностных соединений невелика; однако в общем случае такое предположение не может быть оправданным. Г. И. Голодец и В. А. Ройтер [1243], хотя и расценивают расчеты с использованием термодинамических величин для объемных (а не поверхностных) соединений как грубое приближение, но считают такой прием возможным. Они проанализировали данные для ряда реакций с точки зрения выполнения условия (XII.26) и отмечают согласие расчетов с опытом.

При рассмотрении в этом параграфе трактовки оптимального катализатора с точки зрения энергетики его поверхности мы не касались вопроса о влиянии кинетических факторов на условия оптимального действия катализатора. Можно ожидать, что закономерности протекания реакции, в частности осуществление ее вблизи равновесия или вдали от него, приводя к разным соотношениям скорости стадий, будут специфически влиять на условия оптимального действия катализатора и на возможность достижения максимальной скорости реакции. Поэтому ниже будет рассмотрена энергетика поверхности оптимального катализатора во взаимосвязи с кинетическими факторами.

4. Кинетические факторы в проблеме оптимального катализатора

Как показывает изложенное в предыдущей главе, оптимальные характеристики катализатора должны обсуждаться с учетом соответствующих условий его применения. Так, например, если имеется катализатор, удовлетворяющий оптимальным структурным и энергетическим характеристикам, с оптимальными макрохарактеристиками, но реакция проводится в условиях, далеких от оптимальных, то процесс может идти значительно медленнее, чем на худшем катализаторе, но в условиях, более близких к оптимальным. Поэтому необходим анализ совокупности условий, при которых скорость реакции окажется максимальной.

Вопрос об оптимальном катализаторе, с точки зрения кинетических факторов, был поставлен М. И. Темкиным [305] и рассмотрен на основании общей двухстадийной схемы и соотношения линейности. Как указывалось, максимальная скорость реакции (охватываемой двухстадийной схемой) на данных местах поверхности катализатора достигается, когда стационарная степень их покрытия промежуточным поверхностным соединением близка к $1/2$. Следовательно, анализ оптимальных условий протекания реакции может быть сведен к выяснению вопроса

об условиях достижения таких стационарных степеней покрытия. Другими словами такой анализ должен показать, какие места поверхности катализатора при данных условиях осуществления реакции окажутся оптимальными.

Здесь мы рассмотрим этот вопрос в несколько более общем виде, чем в работе [305].

Рассмотрим сначала реакцию, протекающую по двустадийной схеме в области средних заполнений, вдали от равновесия. В соответствии с условием оптимальности, скорость ее должна иметь максимальное значение на местах поверхности, стационарное покрытие которых близко к $1/2$. При этом соотношение скоростей стадий должно удовлетворять условиям (XI.118) или (XI.123), справедливым вдали от равновесия для прямой или обратной реакции. Следовательно, оптимальным будет такой катализатор, на наибольшем числе мест которого выполняются эти соотношения.

Если учесть соотношение линейности, то из уравнений (XI.118) и (V.271) при $\alpha = \beta = 1/2$ следует:

$$G_I (K_I)_i^{1/2} P_A = G_{II} (K_{II})_i^{1/2} P_C, \quad (\text{XII.30})$$

где $(K_I)_i$ и $(K_{II})_i$ — константы равновесия стадий на i -тых местах поверхности.

Аналогично этому из уравнений (XI.123) и (V.271) вытекает:

$$G_I (K_I)_i^{-1/2} P_X = G_{II} (K_{II})_i^{-1/2} P_Y. \quad (\text{XII.31})$$

Так как

$$(K_I)_i = K_I^0 e^{\frac{(Q_I)_i}{RT}} \quad (\text{XII.32})$$

и

$$(K_{II})_i = K_{II}^0 e^{\frac{(Q_{II})_i}{RT}}, \quad (\text{XII.33})$$

где $(Q_I)_i$ и $(Q_{II})_i$ — тепловые эффекты стадий на i -тых местах поверхности, K_I^0 и K_{II}^0 — множители, в первом приближении не зависящие от температуры и не зависящие от места поверхности, то

$$(Q_I)_i = (Q_{II})_i + 2RT \ln \frac{G_{II}}{G_I} \left(\frac{K_{II}^0}{K_I^0} \right)^{1/2} \frac{P_C}{P_A}. \quad (\text{XII.34})$$

Соответственно, для обратной реакции

$$(Q_I)_i = (Q_{II})_i + 2RT \ln \frac{G_I}{G_{II}} \left(\frac{K_{II}^0}{K_I^0} \right)^{1/2} \frac{P_X}{P_Y}. \quad (\text{XII.35})$$

Соотношения (XII.34) и (XII.35) описывают условия, при выполнении которых, вдали от равновесия, данные места поверхности будут оптимальными для прямой и, соответственно, обратной реакции. Частным случаем его является условие, полученное в работе [305] для $P_A = P_C$ и $P_X = P_Y$.

Эти условия (XII.34) и (XII.35) в общем случае могут не совпадать друг с другом, поэтому места поверхности, оптимальные для прямой реакции вдали от равновесия, могут не являться оптимальными для обратной реакции.

Рассмотрим, в каких случаях условия оптимальности для прямой и обратной реакций будут совпадать.

Поскольку рассматривается реакция вдали от равновесия, из условий (XI.116) и (XI.122) и уравнения (V.273) следует для прямой и соответственно обратной реакций:

$$\omega = \vec{v} = \frac{\pi}{f} [(\vec{k}_I)_0 (\vec{k}_{II})_0]^{1/2} (P_A P_C)^{1/2}, \quad (\text{XII.36})$$

$$\omega = \overleftarrow{v} = \frac{\pi}{f} [(\overleftarrow{k}_I)_0 (\overleftarrow{k}_{II})_0]^{1/2} (P_X P_Y)^{1/2}. \quad (\text{XII.37})$$

Из уравнений (XII.36) и (XII.37) и условия (XI.35) вытекает, что оптимальный состав исходной смеси для прямой и обратной реакций отвечает соотношениям:

$$P_A = P_C, \quad (\text{XII.38})$$

$$P_X = P_Y \quad (\text{XII.39})$$

[строго говоря, условие (XI.35) относится к двум исходным компонентам, но может быть распространено и на более общий случай, как видно из соотношения (XI.36)]. Тогда, если, кроме того,

$$G_I = G_{II}, \quad (\text{XII.40})$$

$$K_I^0 = K_{II}^0, \quad (\text{XII.41})$$

условия оптимальности (XII.34) и (XII.35) переходят в условие [305]:

$$(Q_I)_i = (Q_{II})_i, \quad (\text{XII.42})$$

одинаковое для прямой и обратной реакций вдали от равновесия.

При выполнении условия (XII.42) скорость процесса в прямом и обратном направлениях должна быть максимальной на одних и тех же местах поверхности.

Условия (XII.40) — (XII.42) отвечают случаю симметричных реакций [305], которые уже рассматривались в главе V. Следовательно, на оптимальных местах поверхности катализатора, при выполнении вдали от равновесия условий (XII.38) — (XII.41), тепловые эффекты образования и разложения промежуточного поверхностного соединения должны быть равны. В отсутствие условий (XII.38) — (XII.41), для оптимальных мест поверхности справедливы соотношения (XII.34) и (XII.35).

Как видно, условие (XII.42), полученное из анализа кинетических зависимостей, совпадает с условием А. А. Баландина (XII.26), полученным из других соображений.

Следовательно, уравнения (XII.30) — (XII.42) показывают, какие кинетические факторы необходимы для осуществления условия (XII.26). Для этого, как видно, необходимо, чтобы реакция, выражаемая дублетной схемой, была симметричной.

Из соотношения (XII.17) следует:

$$(Q_I)_i = -\Sigma Q_{(\text{исх})} + Q_{M-[K]_i}, \quad (\text{XII.43})$$

$$(Q_{II})_i = -Q_{M-[K]_i} + \Sigma Q_{(\text{прод})}, \quad (\text{XII.44})$$

где $\Sigma Q_{(\text{исх})}$ и $\Sigma Q_{(\text{прод})}$ — суммы энергий разрыва реагирующих связей в исходных молекулах и соответственно в продуктах реакции, не зависящие от места поверхности.

Из условия (XII.42) и соотношений (XII.43) и (XII.44) следует:

$$Q_{M-[K]_{\text{опт}}} = 1/2(\Sigma Q_{(\text{исх})} + \Sigma Q_{(\text{прод})}). \quad (\text{XII.45})$$

Как видно, условие (XII.45) совпадает в частном случае, для дублетных реакций, с условием (XII.27), т. е. с количественным выражением принципа энергетического соответствия [922].

Данный вывод, очевидно, показывает, в каких условиях, с точки зрения кинетики, будет реализовываться уравнение принципа энергетического соответствия.

Для несимметричных реакций, вдали от равновесия, вместо соотношения (XII.45) из условий (XII.34), (XII.35), (XII.43) и (XII.44) вытекает:

$$Q_{M-[K]_{\text{опт}}} = 1/2 (\Sigma Q_{(\text{исх})} + \Sigma Q_{(\text{прод})} + RT \ln \frac{K_{II}^0}{K_I^0} \pm \Delta) \quad (\text{XII.46})$$

(знак плюс относится к прямой реакции, знак минус — к обратной), где

$$\Delta = RT \ln \frac{G_{II} P_{II}}{G_I P_I} \quad (\text{XII.47})$$

(P_I и P_{II} — парциальные давления компонентов реакции, вступающих в нее соответственно в I и II стадиях, в прямом или обратном направлениях).

Условия (XII.46) применительно к прямой и обратной реакциям могут в общем случае не совпадать.

Итак, оптимальным катализатором данной реакции, идущей вдали от равновесия, окажется такой катализатор, на единице поверхности которого будет наибольшее число мест, удовлетворяющих условию (XII.46).

Следовательно, у оптимального катализатора характеризующая его величина степени неоднородности f должна быть такова, чтобы наибольшее количество его участков отвечало условию (XII.46).

Условие (XII.46) показывает, что в общем случае оптимальные характеристики зависят от соотношений исходных компонентов, вступающих в реакцию в обеих стадиях. Изменение величины Δ может приводить к тому, что другие места поверхности должны будут стать оптимальными.

Однако если величины Δ носят поправочный характер, тогда при близких значениях K_I^0 и K_{II}^0 общее условие (XII.46) близко к (XII.45), т. е. будут приблизительно выполняться условия для симметричных реакций.

При изменении соотношения P_I/P_{II} в 10 раз изменение величины Δ при температуре 350°C составит 2,9 ккал/моль, т. е. при достаточно большом первом слагаемом соотношения (XII.46) величина Δ является поправочной. В некоторых же случаях, особенно если эксперимент проводится в большом интервале изменения параметров, влияние величины Δ на условие оптимальности может быть заметным.

Если $\alpha \neq \beta \neq 1/2$, то вместо соотношения (XII.46) получается аналогичным путем, соответственно для прямой и обратной реакций:

$$Q_{M-[K]_{\text{опт}}} = \alpha (\Sigma Q_{(\text{исх})} + \frac{\beta}{\alpha} Q_{(\text{прод})}) + RT \ln \frac{\alpha (K_{II}^0)^\beta G_{II} P_C}{\beta (K_I^0)^\alpha G_I P_A}, \quad (\text{XII.47a})$$

$$Q_{M-[K]_{\text{опт}}} = \beta (\Sigma Q_{(\text{исх})} + \frac{\alpha}{\beta} Q_{(\text{прод})}) + RT \ln \frac{\alpha (K_{II}^0)^\alpha G_{II} P_X}{\beta (K_I^0)^\beta G_I P_Y}. \quad (\text{XII.47б})$$

Для реакции дублетного типа, выражаемой уравнением (V.310) и схемой (V.311), из соотношений (XII.46) и (XII.47) вытекает: для прямой реакции

$$Q_{M-[K]_{\text{opt}}} = 1/2(Q_{AB} + Q_{CD} + Q_{AC} + Q_{BD}) + \Delta', \quad (\text{XII.48})$$

где

$$\Delta' = -RT \ln \left(\frac{K_I^0}{K_{II}^0} \right)^{1/2} \frac{G_I}{G_{II}} P_{AB} P_{CD} \quad (\text{XII.49})$$

и для обратной реакции

$$Q_{M-[K]_{\text{opt}}} = 1/2(Q_{AB} + Q_{CD} + Q_{AC} + Q_{BD}) + \Delta'', \quad (\text{XII.50})$$

где

$$\Delta'' = -RT \ln \left(\frac{K_I^0}{K_{II}^0} \right)^{1/2} \frac{G_{II}}{G_I} P_{AC} P_{BD}. \quad (\text{XII.51})$$

Как видно, при больших различиях G_I , G_{II} , $P_{AB} \cdot P_{CD}$ и $P_{AC} \cdot P_{BD}$ величины Δ' и Δ'' могут отличаться достаточно заметно, влияя на условия оптимальности. Если значения Δ' и Δ'' не изменяются очень сильно с варьированием параметров процесса, то вклад их в величину $Q_{M-[K]_{\text{opt}}}$ может быть все же достаточно заметен, что приведет к несовпадению условий (XII.27), (XII.48) и (XII.50). Если же величины Δ' и Δ'' невелики, то условия (XII.48) и (XII.50) совпадают с условием (XII.27)

Рассмотрим теперь условие оптимума для реакции, протекающей не очень далеко от равновесия. При небольшом удалении от равновесия в быстрых стадиях практически устанавливается адсорбционно-химическое равновесие между промежуточными поверхностными соединениями и другими компонентами, находящимися в газовой фазе.

Стационарная степень покрытия поверхности катализатора данным промежуточным соединением и должна определять скорость реакции. Скорость процесса будет максимальной, если степень покрытия близка к $1/2$. Вероятность заполнения разных участков поверхности определяется величиной равновесного давления (летучести адсорбированного слоя) p . Следовательно, если на поверхности катализатора устанавливается адсорбционно-химическое равновесие и определяемая им величина p такова, что вероятность заполнения данных участков близка к $1/2$, тогда скорость реакции на этих участках будет максимальной, т. е. эти места поверхности окажутся оптимальными. Катализатор, обладающий наибольшим количеством таких мест, и будет оптимальным.

Таким образом, в данном случае условие оптимальности выражается чисто термодинамическими факторами установления адсорбционно-химического равновесия в быстрых стадиях и его характером. Поэтому условие (XII.45) здесь уже неприменимо.

Величина p должна зависеть от значения константы равновесия и стационарных концентраций компонентов реакции в газовой фазе, т. е. от состава реагирующей смеси. При изменении стационарного состава смеси величина p также изменится, и оптимум скорости реакции сдвинется на другие места поверхности катализатора (если они имеются).

Если устанавливающееся в системе адсорбционно-химическое равновесие таково, что определяемое им значение летучести адсорбированного слоя равно p , то оптимальные места поверхности должны удовлетворять условию, вытекающему из соотношения (XI.91):

$$q_{\text{opt}} = RT \ln \frac{B_0}{p} \quad (\text{XII.52})$$

(при $\alpha = \beta = 1/2$).

Величина q в данном случае характеризует теплоту образования промежуточного поверхностного соединения; она выражается через значения энергий связей соотношением (XII.17) [в предположении, что коэффициент разрыва ρ в соотношении (XII.18) близок к 1]. Величина B_0 выражает предэкспонент в коэффициенте b («упругости десорбции»), в первом приближении не зависящий от температуры и от места поверхности (т. е. его энтропийную часть).

Для реакции, лимитирующей стадией которой является образование поверхностного соединения, величина p выразится условием адсорбционно-химического равновесия стадии разложения этого соединения:

$$p = K^{-1} \frac{P_Y}{P_C} \quad (\text{XII.53})$$

Здесь K константа равновесия, P_C и P_Y — соответственно произведения парциальных давлений веществ, вступающих в реакцию в данной быстрой стадии и образующихся в ней.

Аналогичным образом, если лимитирующей стадией является разложение поверхностного соединения, то величина p определится условием адсорбционно-химического равновесия стадии его образования:

$$p = K \frac{P_A}{P_X}, \quad (\text{XII.54})$$

где P_A и P_X — соответственно произведения парциальных давлений веществ, вступающих в реакцию в этой стадии и образующихся в ней.

Из соотношений (XII.52) — (XII.54) следует:

$$q_{\text{опт}} = RT \ln \frac{B_0 K P_C}{P_Y} \quad (\text{XII.55})$$

или

$$q_{\text{опт}} = RT \ln \frac{B_0 P_X}{K P_A}. \quad (\text{XII.56})$$

Отсюда с учетом соотношения (XII.17) получаем:

$$Q_{M-[K]_{\text{опт}}} = \Sigma Q_{(\text{исх})} + RT \ln B_0 K + RT \ln \frac{P_C}{P_Y}, \quad (\text{XII.57})$$

если лимитирующей стадией является образование промежуточного поверхностного соединения, или

$$Q_{M-[K]_{\text{опт}}} = \Sigma Q_{(\text{исх})} + RT \ln \frac{B_0}{K} - RT \ln \frac{P_A}{P_X}, \quad (\text{XII.58})$$

если скорость процесса определяется скоростью разложения поверхностного соединения.

Таким образом, суммарная оптимальная энергия связи промежуточного поверхностного соединения в данном случае определяется выражением:

$$Q_{M-[K]_{\text{опт}}} = Q_0 \pm RT \ln \frac{P_i}{P_j}, \quad (\text{XII.59})$$

где Q_0 — постоянная для данной реакции:

$$Q_0 = \Sigma Q_{(\text{исх})} + RT \ln B_0 \pm RT \ln K \quad (\text{XII.60})$$

и $RT \ln \frac{P_i}{P_j}$ — переменная, зависящая от произведения парциальных давлений веществ j , вступающих в реакцию в данной стадии (P_j) и образующихся в ней (P_j'); знаки + и — относятся соответственно к случаям, когда скорость реакции определяется скоростью образования или разложения поверхностного соединения. При $\alpha \neq \beta \neq 1/2$, вместо соотношения (XII.60) имеем:

$$Q_0 = \Sigma Q_{(исх)} + RT \ln \frac{\alpha B_0}{\beta} \pm RT \ln K. \quad (\text{XII.60a})$$

Соотношения (XII.55) — (XII.59) должны быть одинаково справедливы и для прямой, и для обратной реакций. В самом деле, лимитирующей стадией обратной реакции в тех же условиях должна быть обращенная лимитирующая стадия прямой реакции, поэтому стационарное покрытие поверхности определяется в обоих случаях одним и тем же адсорбционно-химическим равновесием быстрой стадии. Следовательно, величина p для прямой и обратной реакций выразится одинаково и приведет к одним и тем же соотношениям.

Поэтому, при небольшом удалении от равновесия, места поверхности катализатора, оптимальные для прямой реакции, одновременно должны быть оптимальными и для обратной реакции. Следовательно, катализатор, оптимальный для прямой реакции, должен быть оптимальным и для обратной реакции, если в быстрой стадии процесса устанавливается адсорбционно-химическое (или адсорбционное) равновесие.

Если в уравнении (XII.59) второе слагаемое правой части носит поправочный характер, то значение $Q_{M-[K]_{\text{опт}}}$ определяется в основном постоянными величинами, и, следовательно, оптимальные характеристики мест поверхности мало изменяются при изменении стационарного состава реакционной смеси.

Как видно, условия оптимальности для реакции, идущей в небольшом удалении от равновесия, не совпадают с условиями оптимальности для реакций, идущих вдали от равновесия. В обоих случаях оптимальные места поверхности зависят также в какой-то степени и от стационарного состава смеси.

Для реакций дублетного типа из соотношений (XII.57) и (XII.58) имеем соответственно:

$$Q_{M-[K]_{\text{опт}}} = Q_{A-B} + Q_{C-D} + RT \ln \frac{\alpha B_0 K}{\beta} - RT \ln (P_{AC} \cdot P_{BD}) \quad (\text{XII.61})$$

и

$$Q_{M-[K]_{\text{опт}}} = Q_{A-B} + Q_{C-D} + RT \ln \frac{\alpha B_0}{\beta K} - RT \ln (P_{AB} \cdot P_{CD}). \quad (\text{XII.62})$$

Эти соотношения указывают, какие места поверхности катализатора окажутся оптимальными для протекания дублетной реакции, константа равновесия которой равна K , а стационарный состав смеси выражается парциальным давлением компонентов реакции P_{AB} , P_{BC} , P_{AC} , P_{BD} .

Рассмотрим, как будет влиять изменение стационарного состава смеси на величину $Q_{M-[K]_{\text{опт}}}$. Если, например $P_{AC} = P_{BD} = 0,33 \text{ атм.}$, то при температуре 350°C имеем $RT \ln (P_{AC} \cdot P_{BD}) = 2,9 \text{ ккал/моль.}$

При уменьшении давления или концентрации продуктов реакции, если $P_{AC} = P_{BD} = 0,01 \text{ атм.}$, то $RT \ln (P_{AC} \cdot P_{BD}) = 11,5 \text{ ккал/моль,}$ т. е. изменение $Q_{M-[K]_{\text{опт}}}$ будет заметным. Это еще раз показывает, что оптимальные характеристики катализатора не могут быть оторваны от условий осуществления процесса.

Если в реакциях близких веществ промежуточные поверхностные соединения одинаковым образом ориентированы к поверхности (например, в

случае гомологов с разными заместителями), то сумма $Q_{M-[K]}$ может состоять из одних и тех же величин, отвечая соотношению (XII.23). Однако численные значения $Q_{M-[K]}$ могут быть тогда различными не только вследствие влияния заместителей на $\Sigma Q_{(исх)}$, но и благодаря разным значениям константы равновесия и величины B_0 .

Поэтому даже при одинаковой ориентации промежуточных поверхностных соединений в разных реакциях оптимальные места поверхности для них могут быть различными. Это следует иметь в виду и при использовании соотношений (XII.45) вдали от равновесия, поскольку при переходе от одной реакции к другой условия (XII.40) — (XII.42), вообще говоря, могут не соблюдаться.

Таким образом, для нахождения характеристик оптимальных мест поверхности катализатора при проведении реакции в небольшом удалении от равновесия необходимы данные о механизме соответствующих реакций. С помощью этих данных, исходя из оценки величины B_0 , табличных значений констант равновесия и энергий разрыва связей, могут быть вычислены $Q_{M-[K]}_{опт}$. Чем больше таких оптимальных мест на поверхности катализатора, тем он должен быть более активным.

Протекание реакции в области средних заполнений поверхности катализатора автоматически приводит к тому, что некоторые места поверхности станут оптимальными. Действительно, так как условием осуществления области средних заполнений является наличие одних мест, практически полностью покрытых и других, практически незаполненных при данном p , то, очевидно, имеются места, для которых α_i близка к $1/2$. В зависимости от доли этих мест, определяемой на равномерно неоднородной поверхности величиной степени неоднородности f , катализатор будет более или менее оптимальным. Следовательно, различие суммарной скорости данной реакции, идущей в области средних заполнений равномерно-неоднородной поверхности разных катализаторов (при одинаковом механизме), должно быть обусловлено в основном значениями величин f . Из рассмотрения уравнения (V.273) видно, что числитель его не зависит от максимальной адсорбционной способности данной поверхности в силу соотношений (XI.112) и (XI.113) (при $\alpha = \beta \approx 1/2$), а определяется значениями G_I и G_{II} [305]. Знаменатель уравнения (V.273) также не зависит от характеристик максимальной адсорбционной способности поверхности, что видно из уравнения (VII.162). Следовательно, скорость данной реакции определяется общими для всей поверхности величинами f , G_I и G_{II} . Аналогичный вывод может быть сделан и из рассмотрения скорости реакции вдали от равновесия из уравнений (XII.36) и (XII.37) и соотношений (XI.112) и (XI.113). Если при переходе от одной каталитической поверхности к другой величины G_I и G_{II} сохраняют соответственно свое значение, то различия в скорости данной реакции и будут обусловлены только величинами f . Такой случай отвечает выполнению соотношения линейности с теми же значениями постоянных на разных поверхностях.

В главе VII были приведены основания для такого предположения [138, 305].

Изменения величин f при переходе от одного катализатора к другому, как правило, не могут быть велики. Так, например, если на одной поверхности катализатора интервал неоднородности изменяется от 5 до 15 ккал/моль, а на другой поверхности — от 10 до 100 ккал/моль, то при 350°С величины f будут соответственно равны 8,0 и 80, т. е. будут различаться не более, чем на порядок. Таким образом, реакция, идущая по одному и тому же механизму в области средних заполнений поверхности разных катализаторов, не должна сильно различаться по своей скорости (на единицу поверхности). Это различие может быть увеличено из-за того, что в некоторых случаях, как было видно в гла-

ве V в выражение скорости реакции входит величина $1/f^2$ (например для реакции синтеза аммиака и других реакций, идущих с диссоциацией адсорбированных молекул), чего не учитывает простая двустадийная схема.

Итак, в пределах сохранения области средних заполнений поверхности (т. е. достаточной степени неоднородности) оптимальным будет такой катализатор, который характеризуется наименьшей величиной f поверхности (включающей оптимальные участки).

Проведенное здесь рассмотрение было приближенным, поскольку предполагалось выполнение соотношения линейности с одним и тем же значением коэффициента α для разных катализаторов, и принимался определенный характер образующихся промежуточных поверхностных соединений. Оно не может быть количественным рецептом для всех случаев, но пригодно для ориентировочной оценки.

В заключение данного параграфа упомянем также о сходных представлениях, развиваемых Г. Скейтом, Л. ван Рейеном и В. Захтлером [387]. Эти авторы вслед за Ч. Кембаллом [630] характеризуют активность катализатора температурой T_r , при которой скорость реакции равна единице (т. е. достигает фиксированной величины, например превращения одной молекулы в секунду на одном месте поверхности). На основе представлений об идеальном адсорбированном слое в работе показано, что выражение этой температуры складывается из двух частей:

$$T_r = T_r^0 + \Delta T_r, \quad (\text{XII.63})$$

где первое слагаемое зависит только от свойств исходных молекул и энергии активации реакции, а второе — от адсорбционных характеристик компонентов реакции и энтропийного множителя.

При малых покрытиях поверхности $\Delta T_r \ll T_r^0$ и активность катализатора определяется величиной энергии активации. Этот случай отвечает рассматриваемому принципу энергетического соответствия. При больших степенях заполнения член ΔT_r может стать преобладающим, т. е. активность катализатора определится соотношением теплот адсорбции и покрытием поверхности и зависит также от энтропийного множителя скорости реакции.

Оптимум активности, как отмечают авторы, должен быть обусловлен изменением величин энергии активации и теплот адсорбции в противоположных направлениях. Таким образом, здесь в скрытой форме также предполагается наличие оптимума активности при некотором среднем покрытии поверхности катализатора и некоторая взаимосвязь противоположных изменений величин E и q . Эти представления было бы правильнее относить к отдельным местам каталитической поверхности.

Полученные здесь соотношения могут быть применены для оценки оптимальных характеристик катализаторов, что и сделано ниже для некоторых случаев.

5. Оценка оптимальных мест поверхности катализатора

На основании полученных выше соотношений приближенно оценим оптимальные места поверхности катализаторов для некоторых реакций, изученных в наших работах.

Молярные величины энергий связей поверхностных соединений мы будем относить к одной адсорбционной связи (т. е., например, величину $Q_{O-[K]}$ делить на 2 и т. д.), хотя такие величины и менее чувствительны к изменениям теплот адсорбции q (например при изменении q_{O_2} на Δq величина $Q_{O-[K]}$ изменится лишь на $1/4 \Delta q$). Такие вели-

чины для сравнения энергий связей в сложных поверхностных соединениях оказываются иногда более удобными.

1. Реакция пара-орто-конверсии водорода (IV.132)

Кинетика этой реакции, изучавшейся И. Р. Давыдовой и автором на никелевом катализаторе при температурах, близких к комнатным, и давлениях 20—200 мм рт. ст., рассмотрена в работах [321, 1304]. Реакция может быть выражена схемой (IV.133), в которой вплоть до достижения степеней превращения, близких к равновесным, можно считать обе стадии, идущими со сравнимыми скоростями (вследствие симметричности реакции).

Тогда для оптимальных мест поверхности, характеризующихся значениями $\sigma_i \approx 1/2$, из условия (XI.121) вытекает, что

$$(\vec{k}_1)_i P_{p-H_2} = (\vec{k}_2)_i. \quad (XII.64)$$

Учитывая соотношение (V.271), получаем:

$$G_I (K_I)_i^{1/2} P_{p-H_2} = G_{II} (K_{II})_i^{1/2} \quad (XII.65)$$

или

$$\frac{G_I}{G_{II}} \left(\frac{K_I}{K_{II}} \right)_i^{1/2} P_{p-H_2} = 1, \quad (XII.66)$$

где $(K_I)_i$ и $(K_{II})_i$ — константы равновесия стадий на i -тых местах поверхности

При комнатных и более высоких температурах константа равновесия $K = 3$. Из соотношений (V.271), (I.34), (I.49) и условий (V.305) следует:

$$\frac{G_I}{G_{II}} = \frac{1}{\sqrt{3}} \quad (XII.67)$$

и

$$\left(\frac{K_I}{K_{II}} \right)_i^{1/2} = \frac{e^{\frac{q_i}{RT}}}{B_0 \sqrt{3}}. \quad (XII.68)$$

Из уравнений (XII.66)—(XII.68) получаем:

$$\frac{P_{p-H_2} e^{\frac{q_{\text{опт}}}{RT}}}{3B_0} = 1; \quad (XII.69)$$

учитывая соотношение (XII.17), имеем:

$$Q_{H-[K]_{\text{опт}}} = 1/2 (Q_{H-H} + RT \ln 3B_0 - RT \ln P_{p-H_2}). \quad (XII.70)$$

Если же считать II стадию схемы (IV.133) равновесной, то из соотношения (XII.57) получаем:

$$Q_{H-[K]_{\text{опт}}} = 1/2 (Q_{H-H} + RT \ln 3B_0 - RT \ln P_{o-H_2}). \quad (XII.71)$$

Аналогично, если представить I стадию схемы (IV.133) равновесной, из соотношения (XII.58) вытекает:

$$Q_{H-[K]_{\text{опт}}} = 1/2 (Q_{H-H} + RT \ln \frac{B_0}{3} - RT \ln P_{p-H_2}). \quad (XII.72)$$

По приведенным выше соображениям мы будем исходить из уравнения (XII.70).

Для вычисления значения $Q_{H-[K]_{\text{опт}}}$ необходимо оценить величину B_0 . Оценку ее произведем с помощью формулы (II.25). Для этой цели учтем, что

частоты колебаний адсорбированных веществ близки к частотам колебаний ν их в газообразном состоянии [938,939], см. также [11.10], хотя в частном случае, при изучении инфракрасных спектров адсорбированного на никеле водорода, значения ν установить не удалось [938]).

В уравнении (II.25) множитель $e^{T \frac{d \ln F}{dT}}$, как видно из сравнения с уравнением (I.69), выражается следующим образом:

$$e^{T \frac{d \ln F}{dT}} = e^{\left[2.5 + \frac{h\nu}{kT} \left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}} \right)^{-1} \right]}$$

Если в данном случае учитывать для адсорбированного водорода лишь

колебательные степени свободы, то тогда $e^{\frac{1 + T \frac{d \ln F}{dT}}{T \frac{d \ln F_a}{dT}}} \approx e^{3.5}$ (при $T \approx 300$),

а так как значения ν достаточно велики, то $F_a \approx 1$. Тогда, подставляя в уравнения (I.69) и (II.25) $m = 3,3 \cdot 10^{-24}$ г, $T = 300$, $\sigma = 2$, $I = 4,67 \cdot 10^{-41}$ г · см², $\nu = 1,2 \cdot 10^{14}$ сек⁻¹ [940], получаем $B_0 \approx 10^{6.6}$ атм.

Значения P_{p-H_2} изменяются в нашем случае, при общем давлении 20 мм рт. ст., от 0,0130 до 0,0065 атм. Учитывая эти величины, а также что $Q_{H-H} = 104,2$ ккал/моль [162,163] (энергии разрыва связи в молекулах пара- и орто-водорода практически совпадают, различаясь в ~ 20 кал), из уравнения (XII.70) получаем: $Q_{H-[K]_{\text{опт}}} = 58,3$ ккал/связь и $Q_{H-[K]_{\text{опт}}} = 58,5$ ккал/связь (соответственно для начала и конца процесса).

Если $P_{p-H_2} = 0,5$ атм, то $Q_{H-[K]_{\text{опт}}} = 56,5$ ккал/связь. При проведении реакции в условиях низких давлений, например при 0,02 мм рт. ст., $P_{p-H_2} = 1,3 \cdot 10^{-5}$ атм и $Q_{H-[K]_{\text{опт}}} = 60,4$ ккал/связь.

Таким образом, хотя изменение состава реакционной смеси влияет на величину $Q_{H-[K]_{\text{опт}}}$ лишь незначительно, варьирование давления приводит к достаточно заметным изменениям $Q_{H-[K]_{\text{опт}}}$.

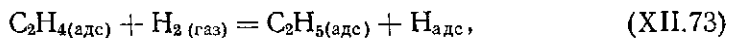
Значение $Q_{H-[K]_{\text{опт}}} = 58,3$ ккал отвечает значениям теплоты адсорбции водорода $q = 12,4$ ккал/моль. Эта величина характеризует как раз середину интервала изменения теплот адсорбции водорода на восстановленном никеле, изменяющихся от 22 до 4 ккал/моль [350]. Следовательно, можно считать, что на поверхности никелевого катализатора имеются места, оптимальные для данной реакции, находящиеся примерно в середине интервала между местами с разной адсорбционной способностью.

2. Реакция синтеза аммиака

В данном случае механизм реакции, идущей на железе и других катализаторах не очень далеко от равновесия, таков, что адсорбционно-химическое равновесие устанавливается во II стадии процесса, выражаемого схемой (V.241) или (V.287). Промежуточным соединением является поверхностный нитрид; энергия его связи может быть оценена с помощью уравнения (XII.57); М. И. Темкин и автор [138] получили для 450° С и 1 атм значение $q_{\text{опт}} = 38,7$ ккал/моль. Отсюда, предполагая полный разрыв связей $N \equiv N$ и учитывая значение $Q_{N \equiv N} = 225,8$ ккал [162], имеем $Q_{N-[K]_{\text{опт}}} = 44,1$ ккал/связь. При давлении 300 атм величина $q_{\text{опт}} = 30,3$ ккал/моль [138], откуда $Q_{N-[K]_{\text{опт}}} = 42,7$ ккал/связь. Значения $q_{\text{опт}}$ близки к середине интервала изменений величин q у железного катализатора [153].

3. Гидрирование этилена

Эта реакция на никелевом катализаторе может быть выражена схемой (V.207), в которой I стадия (адсорбция этилена) принимается быстрой [517]; II стадия может включать также быстрое взаимодействие адсорбированного этилена с водородом, с образованием полугидрированной формы, как это предполагает Дж. Твигг [941]:



с последующей десорбцией водорода.

Оптимальными местами в данном случае должны быть места, вероятность покрытия которых этиленом (или частицами C_2H_5 и H) близка к $1/2$. Если теплоту адсорбции этилена, в соответствии с уравнением (XII.17), выразить следующим образом:

$$q = -Q_{\text{C}=\text{C}} + 2Q_{\text{C}-[\text{K}]} \quad (\text{XII.74})$$

($Q_{\text{C}=\text{C}}$ — энергия разрыва π -связи в этилене), так как здесь

$$p = P_{\text{C}_2\text{H}_4}, \quad (\text{XII.75})$$

то из уравнений (XII.52), (XII.74) и (XII.75) получаем:

$$Q_{\text{C}-[\text{K}]_{\text{онт}}} = 1/2 (Q_{\text{C}=\text{C}} + RT \ln B_0 - RT \ln P_{\text{C}_2\text{H}_4}). \quad (\text{XII.76})$$

Для оценки величины B_0 воспользуемся уравнениями (II.23) и (I.70) и (II.24), подставляя в них $T = 300^\circ\text{K}$, $\sigma = 4$, $m = 46,4 \cdot 10^{-24}$ г, $(I_{\text{A}}/I_{\text{B}}/I_{\text{C}}) = 54,66 \cdot 10^{-118}$ г³см⁶ [894]. Значения частот колебаний в молекуле этилена составляют $2,5 \cdot 10^{13} - 9,5 \cdot 10^{13}$ сек⁻¹ [894]; величины их таковы, что статистическая сумма состояний по колебательным степеням свободы близка к единице. Частоты колебаний этилена и этана в адсорбированном состоянии на никеле близки к соответствующим величинам в газовой фазе [938]. Величины слагаемых энтропии, характеризующих колебательные степени свободы этилена и этана, оказываются тождественными [894]. Поэтому можно предполагать, что частоты внутренних колебаний молекул этилена в газообразном и адсорбированном состояниях окажутся по своим величинам близкими.

Если в уравнении (II.23) отношение $\frac{e^{\frac{T}{e} \frac{d \ln F}{dT}}}{e^{\frac{T}{e} \frac{d \ln F_a}{dT}}}$ выразить в виде:

$$\frac{e^{\frac{T}{e} \frac{d \ln F}{dT}}}{e^{\frac{T}{e} \frac{d \ln F_a}{dT}}} = \frac{e^{\frac{T}{e} \frac{d \ln F'}{dT}}}{e^{\frac{T}{e} \frac{d \ln F'_a}{dT}}} \cdot \frac{e^{\frac{T}{e} \frac{d \ln F''}{dT}}}{e^{\frac{T}{e} \frac{d \ln F''_a}{dT}}}, \quad (\text{XII.77})$$

где F' и F'_a — суммы состояний, относящиеся ко всем степеням свободы (кроме внутренних колебаний) молекул в газовой фазе и на поверхности, а F'' и F''_a — суммы состояний, характеризующие внутренние колебания, то второй множитель можно считать близким к единице:

$$\frac{e^{\frac{T}{e} \frac{d \ln F''}{dT}}}{e^{\frac{T}{e} \frac{d \ln F''_a}{dT}}} \approx 1. \quad (\text{XII.78})$$

Тогда из уравнений (II.23) и (II.25) следует:

$$\frac{e^{\frac{r \frac{d \ln F}{dT}}}}{e^{\frac{r \frac{d \ln F a}{dT}}}} \approx e^{-1.5}. \quad (\text{XII.79})$$

Подставляя эти величины в уравнение (II.23), получаем $B_0 \approx 10^{7.5}$ атм. Отсюда для опытов при атмосферном давлении, считая $P_{\text{C}_2\text{H}_4} \approx 0,4$ атм, учитывая $Q_{\text{C}=\text{C}} = 63,3$ ккал/моль [935], получаем $Q_{\text{C}-[\text{K}]_{\text{опт}}} = 36,1$ ккал/связь. Эта величина отвечает значению $q_{\text{опт}} = 11$ ккал/моль.

Для $P_{\text{C}_2\text{H}_4} = 1$ мм рт. ст. получаем $Q_{\text{C}-[\text{K}]_{\text{опт}}} = 37,8$ ккал/связь. По мере протекания реакции, оптимальными должны становиться места с большей адсорбционной способностью (хотя изменение невелико), как и при увеличении давления.

Согласно О. Биду [85], максимальная теплота адсорбции этилена на никеле равна 58 ккал/моль. Минимальные величины теплот адсорбции близки к 40 ккал/моль, но они определялись лишь для малых покрытий с поверхности. Независимо от этого, из сравнения данной величины с величиной $q_{\text{опт}}$, оцененной выше, можно видеть, что оптимальные места для никелевого катализатора находятся лишь на конце распределения или вообще отсутствуют. Поэтому более вероятно, что реакция гидрирования этилена на никеле протекает при температурах, близких к комнатным, в области больших заполнений поверхности, в соответствии с ее кинетическими закономерностями [517]. Из изученных Биком [85] катализаторов максимальной активностью обладает родий, теплота адсорбции этилена на котором как раз минимальна. Последнее указывает на то, что наличие оптимальных мест на поверхности родия более вероятно, чем у других катализаторов, или относительное количество таких мест у родия более велико.

4. Дегидрирование изопропилового спирта и гидрирование ацетона

Кинетика этих реакций на никелевом катализаторе изучалась в наших работах [480, 517]. В них был сделан вывод, что лимитирующей стадией реакции в прямом направлении является десорбция ацетона [II стадия схемы (V.210)] и соответственно в обратном направлении — адсорбция ацетона.

В быстрой стадии устанавливается адсорбционно-химическое равновесие между адсорбированным ацетоном с водородом и спиртом. Теплота адсорбции ацетона может быть выражена следующим образом:

$$q = -Q_{\text{C}=\text{O}} + Q_{\text{C}-[\text{K}]} + Q_{\text{O}-[\text{K}]} \quad (\text{XII.80})$$

($Q_{\text{C}=\text{O}}$ — энергия разрыва одной из связей в карбонильной группе), а равновесное давление ацетона:

$$p = K \frac{C_{\text{сп}}}{C_{\text{H}_2}} \quad (\text{XII.81})$$

($C_{\text{сп}}$ и C_{H_2} — соответственно, концентрации спирта и водорода). Тогда из уравнений (XII.58), (XII.80) и (XII.81) следует:

$$Q_{\text{O}-[\text{K}]_{\text{опт}}} + Q_{\text{C}-[\text{K}]_{\text{опт}}} = Q_{\text{C}=\text{O}} + RT \ln \frac{B_0}{K} + RT \ln \frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{сп}}}. \quad (\text{XII.82})$$

Для оценки величины B_0 воспользуемся уравнениями (II.23), (I.70) и (II.24), предполагая также справедливость соотношения (XII.78). Подстав-

для значения $m = 96,2 \cdot 10^{-24}$ г, $\sigma = 2$, $(I_A I_B I_C) = 151,99 \cdot 10^{-116}$ г³см⁶ [894], $T = 360^\circ\text{K}$, учитывая величины частот колебаний, обращающих колебательную часть сумм состояний (в газовой фазе и адсорбированных молекул) в единицу, и значение $e^{\tau \left(\frac{d \ln F}{dT} - \frac{d \ln F_a}{dT} \right)}$, из уравнений (II.23) и (II.24), получаем $B_0 \approx 10^{10,8}$ атм. Подставляя в уравнение (XII.82) значение $K = 2 \cdot 10^{-3}$ атм (для реакции в жидкой фазе), $Q_{C \dots O} = 89,3$ ккал/моль (в ацетоне), $\frac{C_{\text{H}_2(\text{раств})}}{C_{\text{сп}}} \approx 10^{-4}$ [942, 943], получаем:

$$Q_{O-[K]_{\text{опт}}} + Q_{C-[K]_{\text{опт}}} = Q_{M-[K]_{\text{опт}}} = 105,9 \text{ ккал/моль.}$$

Эта величина $Q_{M-[K]_{\text{опт}}}$ отвечает значению $q_{\text{опт}} = 16,6$ ккал/моль.

Если условно принять, что места, оптимальные для реакции гидрирования этилена, близки к оптимальным местам для данной реакции, то, считая $Q_{C-[K]_{\text{опт}}} = 36,1$ ккал/связь, получаем $Q_{O-[K]_{\text{опт}}} = 69,8$ ккал/связь. Однако эта величина может сильно отличаться от действительной, поскольку значение $Q_{C-[K]_{\text{опт}}}$ в данном случае может быть иным.

Действительно, для разных реакций, идущих не очень далеко от равновесия, оптимальные места могут быть различными; в частности, они зависят от величины константы равновесия и температуры. Поэтому изменение температуры может резко влиять на характеристики оптимальных мест. Так, например, для реакции дегидрирования изопропилового спирта в газовой фазе при температуре 600°K имеем $K = 3,6$; $B_0 \approx 10^{10,5}$ и если $\frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{сп}}} \approx 0,5$ (в газовой фазе), то $Q_{O-[K]_{\text{опт}}} + Q_{C-[K]_{\text{опт}}} = 113,1$ ккал/связь, отвечая оптимальной теплоте адсорбции $q_{\text{опт}} = 29,3$ ккал/моль.

Итак, мы дали оценку характеристики оптимальных мест поверхности катализатора для дегидрирования спирта. Возникает вопрос, не являются ли те же места оптимальными для дегидратации спирта. Для выяснения такой возможности необходимо предположить определенный механизм этой реакции.

Если реакция дегидратации спирта протекает по схеме (IV.135), I стадия которой является быстрой, то оптимальными должны быть места, степень покрытия которых адсорбированной водой близка к $1/2$.

При диссоциативной адсорбции образующейся воды тепловой эффект I стадии может быть выражен следующим образом:

$$q = -Q_{C-H} - Q_{C-O} + Q_{O-[K]} + Q_{H-[K]} + Q_{C \dots C}, \quad (\text{XII.83})$$

где Q_{C-H} , Q_{C-O} и $Q_{C \dots C}$ — соответственно, энергии разрыва связей C—H, C—O и π -связи в олефине. Из уравнений (XII.58) и (XII.83) следует:

$$Q_{O-[K]_{\text{опт}}} + Q_{H-[K]_{\text{опт}}} = Q_{C-H} + Q_{C-O} - Q_{C \dots C} + RT \ln \frac{B_0}{K} + RT \ln \frac{P_{C_2H_6}}{P_{\text{сп}}}. \quad (\text{XII.84})$$

Ориентировочная оценка B_0 для этого случая дает величину $B_0 \approx 10^{10}$ атм. Подставляя ее значение в уравнение (XII.84), а также $T = 500^\circ\text{K}$, $K = 10^2$ [894], $Q_{C-H} = 98,8$ ккал/моль, $Q_{C-C} = 63,3$ ккал/моль, $Q_{C-O} = 91,3$ ккал/моль (для изо- C_3H_7OH) [935], $P_{C_2H_6} \approx P_{\text{сп}} = 0,3$ атм, получаем: $Q_{H-[K]_{\text{опт}}} + Q_{O-[K]_{\text{опт}}} = 153,8$ ккал/связь, что соответствует $q = 27,6$ ккал/моль.

В реакции дегидрирования спирта оптимальными являются места значительно меньшей адсорбционной способности. Для рассмотренных выше реакций мы имели бы приблизительно $Q_{H-[K]_{\text{опт}}} + Q_{O-[K]_{\text{опт}}} \approx 127 \text{ ккал/связь}$.

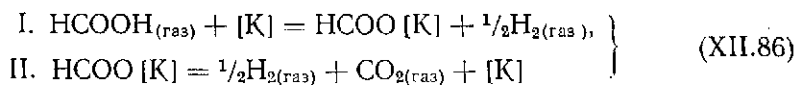
Действительно, как известно, дегидратация спиртов практически не идет на металлических катализаторах; на окисных же катализаторах механизм адсорбции воды, по-видимому, оказывается другим.

5. Разложение муравьиной кислоты на металлах

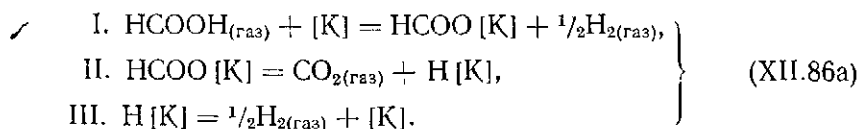
Реакция разложения муравьиной кислоты на никеле и других металлических катализаторах протекает в основном в направлении ее дегидрирования:



Предполагается [927, 944, 1201], что промежуточным соединением является поверхностный формиат, разложение которого, в случае никелевого катализатора, определяет скорость процесса. В соответствии с этим механизмом, реакция (XII.85) может быть представлена схемой [1154]:



или



В некоторых работах (например в [226]) предполагается, что продукты реакции (XII.85) получаются в результате промежуточного образования окиси углерода и водяного пара:



с их быстрым взаимодействием по реакции (V.220). Такую возможность не исключает схема (XII.86), если представить ее II стадию состоящей в свою очередь из других стадий — образования CO и H₂O и их быстрого взаимодействия. Однако в таком случае необходимо допустить промежуточную десорбцию этих веществ перед их взаимодействием (или по крайней мере одного вещества), иначе, как видно из соотношения (VIII.75), число независимых маршрутов реакции (см. главу VIII) было бы равно нулю, т. е. реакция по этой схеме не могла бы идти стационарно. Образование окиси углерода и водяного пара на никелевом катализаторе по реакции (V.220) при низких температурах в равновесных количествах (как предполагается в [226]) вообще представляется мало вероятным.

Формиатные радикалы могут быть связаны с поверхностью через карбоксильный кислород или через углерод. Этим случаям отвечают выражения теплоты образования поверхностного соединения:

$$q = -Q_{O-H} + \frac{1}{2}Q_{H-H} + Q_{O-[K]}, \quad (\text{XII.88})$$

$$q = -Q_{O-H} + Q_{O-[K]} + Q_{H-[K]}, \quad (\text{XII.89})$$

$$q = -Q_{C-H} + \frac{1}{2}Q_{H-H} + Q_{C-[K]}, \quad (\text{XII.90})$$

$$q = -Q_{C-H} + Q_{C-[K]} + Q_{H-[K]}. \quad (\text{XII.91})$$

В соответствии с этими уравнениями, из уравнения (XII.58) имеем следующее:

$$Q_{O-[K]_{\text{опт}}} = Q_{O-H} - 1/2 Q_{H-H} + RT \ln \frac{B_0}{K} - RT \ln \frac{P_{\text{HCOOH}}}{P_{\text{H}_2}^{1/2}} \quad (\text{XII.92})$$

[для схемы (XII.86)],

$$Q_{O-[K]_{\text{опт}}} + Q_{H-[K]_{\text{опт}}} = Q_{O-H} + RT \ln \frac{B_0}{K} - RT \ln P_{\text{HCOOH}} \quad (\text{XII.93})$$

[для схемы (XII.87a)] или если образуется связь C-[K]:

$$Q_{C-[K]_{\text{опт}}} = Q_{C-H} - 1/2 Q_{H-H} + RT \ln \frac{B_0}{K} - RT \ln \frac{P_{\text{HCOOH}}}{P_{\text{H}_2}^{1/2}} \quad (\text{XII.94})$$

и

$$Q_{C-[K]_{\text{опт}}} + Q_{H-[K]_{\text{опт}}} = Q_{C-H} + RT \ln \frac{B_0}{K} - RT \ln P_{\text{HCOOH}}. \quad (\text{XII.95})$$

Здесь $K = 10^{6.9}$ для 450°K [894]. Величину B_0 оценим с помощью соотношений (II.23), (II.24), (I.70) и (XII.78). Подставляя $T = 450^\circ\text{K}$, $m = 76,4 \cdot 10^{-24}$ г, $(J_A J_B J_C) = 6,2 \cdot 10^{-116}$ г³см⁶ [947], получаем $B_0 \approx 10^{10.6}$ атм. Отсюда, учитывая $Q_{O-H} = 110,8$ ккал/моль, $Q_{H-H} = 104,2$ ккал/моль [935]), $P_{\text{HCOOH}} = P_{\text{H}_2} = 0,33$ атм, получаем из уравнений (XII.92) и (XII.93) соответственно: $Q_{O-[K]_{\text{опт}}} = 66,3$ ккал/связь, $q_{\text{опт}} = 7,6$ ккал/моль или $Q_{O-[K]_{\text{опт}}} + Q_{H-[K]_{\text{опт}}} = 119,4$ ккал/связь. Из уравнений (XII.94) и (XII.95), учитывая значение $Q_{C-H} = 98,8$ ккал/моль [935], получаем соответственно: $Q_{C-[K]_{\text{опт}}} = 54,3$ ккал/связь и $Q_{C-[K]_{\text{опт}}} + Q_{H-[K]_{\text{опт}}} = 107,4$ ккал/связь.

Такая оценка может быть близкой к действительности, если справедлив принятый механизм образования промежуточного поверхностного формиата. Она является весьма приближенной, так как величины энергии связей могут быть снижены вследствие образования ионных связей. При более точной оценке следует учитывать, что в данном случае, при образовании поверхностного формиата никеля могут возникать связи [Ni]—O с ослабленной прочностью, за счет связывания кислорода соседними атомами никеля [1202].

Мы привели такие расчеты лишь как иллюстрацию применимости уравнений для оценки оптимальной прочности промежуточных поверхностных соединений с основными элементами, считая, однако, полученные значения ориентировочными. Как видно из расчетов, в одних случаях оптимальная прочность поверхностных соединений резко зависит от значений констант равновесия реакции, температуры и состава смеси, в других случаях эти факторы имеют поправочное значение (для реакции пара-ортоконверсии водорода). Изменение давления может играть существенную роль, значительно сдвигая оптимум прочности связи.

Таким образом, на этом основании можно еще раз подчеркнуть то, что в разных условиях характеристики оптимальности катализатора, строго говоря, оказываются различными. Поэтому сами по себе в отрыве от конкретных условий осуществления данного процесса они могут не иметь существенного значения.

Н. И. Кобозев [31] рассматривает «идеальный катализатор», обеспечивающий наилучшее протекание процесса гидрирования углеводов. Для этого он рассчитывает минимальные величины теплот адсорбции, обеспечивающие компенсацию изменения энтропии при покрытии поверхности

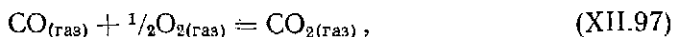
катализатора на 0,1. Вычисленные таким путем величины q Кобозев принимает за оптимальные. Так, для адсорбции водорода и этилена на никеле величины $q_{\text{опт}}$ равны соответственно 7,5 и 6,0 ккал/моль [31]. Отсюда, принимая $Q_{\text{H-H}} = 103$ ккал/моль и $Q_{\text{C-C}} = 38$ ккал/моль, Кобозев получает $Q_{\text{H-[K]опт}} = 55$ ккал/связь и $Q_{\text{C-[K]опт}} = 22$ ккал/моль.

Из условия равенства энергии активации обеих стадий — «адсорбционной» и «реакционной» [фактически отвечающих схеме (IV.131)], Н. И. Кобозев вновь рассчитывает величину $Q_{\text{H-[K]опт}}$ с использованием оцененного им значения $Q_{\text{C-[K]опт}}$. При этом постулируется определенное соотношение между величинами энергий активации и энергий связей, которое будет рассмотрено ниже. Как видно, такой подход основан на принятии в качестве оптимальной энергии одной из связей при допущении о том, что теплота адсорбции данного соединения, обеспечивающей степень покрытия поверхности 0,1, является оптимальной. Н. И. Кобозев, как и А. А. Баландин, характеризует не оптимальные места поверхности, а оптимальный катализатор в целом.

При оценке величины $q_{\text{опт}}$ для реакции изотопного обмена (XII.1) в работе [929] авторы ее исходят из того, что оптимальная скорость реакции должна отвечать половинному покрытию данных мест поверхности кислородом. Для этого рассматривается изменение термодинамических функций в реакции



При половинном заполнении поверхности стандартное изменение свободной энергии Гиббса $\Delta G^0 = 0$. Приняв типичное значение изменения энтропии в аналогичных реакциях $\Delta S^0 \approx 2$ э. е. и комбинируя полученную величину изменения энтальпии для 300°C со значением ΔH^0 реакции



авторы нашли $q_{\text{опт}} = 138,0$ ккал/моль.

В данном случае энтропийный член не вносит заметного вклада в величину ΔH^0 , поэтому отсутствие его точного значения не может сильно исказить результаты расчета. Из значения $q_{\text{опт}}$, с помощью соотношения (XII.17) и величины $Q_{\text{O-O}} = 119,1$ ккал/моль [162] получаем $Q_{\text{O-[K]опт}} = 64,3$ ккал/связь, близкую к оцененной выше для других реакций.

6. Оценка величин энергий связей

Как видно из изложенного, величины энергий связей промежуточных поверхностных соединений являются их важнейшей характеристикой. Поэтому мы кратко остановимся на рекомендуемых в литературе методах оценки величин энергий связей поверхностных соединений и на вопросе о том, насколько они могут характеризовать близость катализатора к оптимальному. Мы не будем касаться методов определения энергий связей в обычных соединениях, поскольку они обстоятельно описаны в литературе [162, 163, 935, 948].

Вопрос об оценке величин энергий связей атомов реагирующих соединений с катализатором был впервые поставлен А. А. Баландиным [949].

Как указывалось выше, прочность промежуточных поверхностных соединений в целом может характеризоваться величинами энергий отдельных связей поверхности с составляющими эти соединения атомами или группами атомов. Поэтому мы и рассмотрим различные пути оценки таких величин.

Средние энергии разрыва связей Q_{A-B} при 25°C




Связь A—B	Характеристика энергии связи	Q_{A-B} , ккал/моль	Литературный источник
Энергии атомизации:			
H—H	водорода	104,18 104,2	[162, 935] [1179]
D—D	дейтерия	106,0	[1179]
H—D	дейтероводорода	105,0	[1179]
O=O	кислорода	119,1 119,0	[162, 1179] [935]
N≡N	азота	226,0 225,8 225,96	[935, 1179] [162] [1179]
C—C	твёрдого углерода	171,3 170,9±0,5	[935] [162]
F—F	фтора	37,6	[935]
Cl—Cl	хлора	58,0	[935]
Br—Br	брома	53,4	[935]
J—J	йода	51,0	[935]
Энергии разрыва связей:			
O—O	в перекисях	33,4	[950]
O—H	в гидроксильных группах	110,6 110,8	[162] [935]
O—N	в азотистых соединениях	75,5	[935]
O=N	в нитросоединениях	103,2	[950]
O—C _(ал.)	в алифатических соединениях	85,5	[162, 935]
O—C _(ар.)	в ароматических соединениях	95,2	[935]
O=C<	в альдегидах	173,0 176,0	[950] [162]
O=C<	в кетонах	180,6 179,0	[950] [162]
O—C	в окиси этилена	76,9	[935]
O—Cl	в хлорокисных соединениях	49,6	[935]
N—H	в амнах	93,4	[162, 935]
N—C _(ал.)	в алифатических соединениях	69,0 72,8	[935] [162]
N=C	то же	147,0	[162]
N≡C	в нитрилах	212,6 204,3	[162] [935]
N=C (ар.)	в ароматических соединениях	85,2	[950]
N—Cl	в хлоразотистых соединениях	37,9	[935]
C _(ал.) —H	в алифатических соединениях	98,75	[162]
C _(ар.) —H	в ароматических соединениях	108,1 108,3	[950] [162]
C _(ал.) —C _(ал.)	в алифатических соединениях	82,87 82,6	[935] [162]
C _(ал.) —C _(ар.)	в алкилированных ароматических соединениях	95,2	[950]
C _(ар.) —C _(ар.)	в ароматических соединениях	112,0	[950]
	в циклопропане	73,8 73,5	[950] [162]
	в циклобутане	76,4	[950]
	в циклопентане	81,7	[950]
C=C	в олефинах	145,8	[162]

Таблица 23 (окончание)

Связь А—В	Характеристика энергии связи	Q_{A-B} , ккал/моль	Литературный источник
C = C	в α -олефинах нормального строения	146,2	[950]
C = C	в β -олефинах нормального строения	148,2	[950]
C = C	в γ -олефинах нормального строения	148,4	[950]
C = C	в олефинах с разветвленной цепью	151,5	[950]
C \equiv C	в алкинах	199,6 199,9	[162] [950]
C _(алиф.) — Cl	в алифатических соединениях	79,2	[935]
C _(алиф.) — Br	то же	66,6	[935]
C _(алиф.) — J	то же	52,4	[935]
Cl — H	в галогидоводородах	103,1	[935]
Br — H	» »	87,4	[935]
J — H	» »	52,4	[935]

Для оценки энергий связей поверхностных соединений необходимы значения энергий разрыва исходных связей в молекулах; в табл. 23 приведена сводка этих величин по последним данным и расчетам Т. Коттрелла [162], В. И. Кондратьева [935] и Г. И. Леви и А. А. Баландина [950] (см. также новый справочник [1179]).

1) Сравнительная оценка

А. А. Баландин [949, 951, 952] рассмотрел последовательность реагирования различных связей сложных органических соединений в процессах гидрирования и дегидрирования на никелевом катализаторе. На основании табличных значений энергий разрыва связей, тепловых эффектов реакций, а также величин некоторых энергий связей (например, Q_{H-Ni} , Q_{O-N^i}), вычисленных из термохимических данных для объемных соединений, им была дана ориентировочная оценка других энергий связей, например $Q_{C-[Ni]}$. Такая оценка является полезной, хотя и приближенной.

Как видно, этот путь приводит к усредненным величинам, относящимся ко всему катализатору, а не к отдельным участкам его поверхности.

2) Оценка из термохимических данных

В ряде работ, для оценки величин энергий связей поверхностных соединений используются значения, вычисленные из термохимических данных о теплотах образования соответствующих объемных соединений. Например, для суждения о прочности связи $[Me]-O$ ($[Me]$ — поверхностные атомы металла) применяются данные о прочности связи $Me-O$ [387, 928] и т. п.

Некоторые авторы указывают на наличие корреляции между прочностью соединений $[Me]X$ и MeX [935] и между MeX и MeY [387] (MeX и MeY — разные соединения данного металла).

Однако такие величины могут применяться лишь для самой ориентировочной оценки. Они не учитывают избыточной свободной энергии поверхностного слоя и ее изменений на разных участках поверхности катализатора.

3) Оценка из адсорбционных данных

Адсорбционные данные позволяют вычислить величины теплот адсорбции соответствующих соединений при разных заполнениях поверхности. Это может быть достигнуто и непосредственно термохимическими

измерениями. В адсорбционных измерениях учитывается избыточная свободная энергия поверхностного слоя, а потому такие данные более предпочтительны для рассматриваемой цели, чем термодимически (т. е. об объемных соединениях). Разумеется, при изучении адсорбции обычно не делается различия между адсорбирующими местами поверхности и ее реакционноспособными участками. Последнее дает основание некоторым авторам указывать на несоответствие получаемых таким путем величин с характеристиками активных участков поверхности. Однако некоторые из адсорбирующих участков, находящихся на данной поверхности, по-видимому, и должны быть оптимальными для рассматриваемой реакции. Как отмечают Г. В. Исагулянц, А. А. Баландин и Е. И. Попов [793], различие между величинами, характеризующими адсорбирующие и реакционноспособные участки, не должно быть значительным.

Характеристики, получаемые из усредненных величин теплот адсорбции, могут и не совпадать с значениями энергий связей, отвечающих оптимальным или другим реакционно-способным участкам поверхности катализатора. Однако если реакция протекает в области средних заполнений поверхности, то можно ожидать, что значения теплот адсорбции, близкие к половинным заполнениям, характеризуют величины энергий связей, отвечающих в том числе и реакционно-способным участкам. Энергии связи катализаторов с водородом в жидкой фазе могут быть вычислены из кривых заряджения, как это было, например, осуществлено Л. И. Барсовой [1303].

Вычисление значений энергий связей из адсорбционных данных для разных покрытий поверхности катализатора в сопоставлении с величинами оптимальных энергий связей, находимыми путями, описанными в предыдущем параграфе, позволяет установить наличие или отсутствие оптимальных мест для рассматриваемой реакции. Так, величины теплот адсорбции азота на вольфраме изменяются в зависимости от заполнения поверхности от 75 до 10 ккал/моль [341]. Величина средней теплоты адсорбции (при степени покрытия около $1/2$), равная 38 ккал/моль, отвечает значению $Q_{N-[W]} = 43,8$ ккал/связь, как раз совпадающему с вычисленным выше для оптимальных мест поверхности в случае реакции синтеза аммиака. Следовательно, на поверхности вольфрама находятся места, оптимальные для реакции синтеза аммиака. Действительно, вольфрам является активным катализатором этой реакции [521].

Теплота адсорбции азота на тантале изменяется от 140 до 90 ккал/моль (измерено до $\theta = 0,8$) [954], что отвечает минимальной энергии связи $Q_{N-[Ta]} = 53$ ккал/связь. Следовательно, можно считать, что поверхность тантала не содержит оптимальных мест для реакции синтеза аммиака или что ими являются места с наименьшей адсорбционной способностью. В последнем случае реакция на данном катализаторе могла бы идти лишь в области больших заполнений поверхности. Действительно, тантал не является катализатором синтеза аммиака, несмотря на значительную адсорбцию азота.

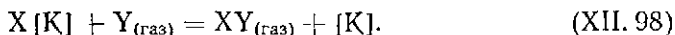
Для адсорбции водорода на никеле средняя величина теплоты адсорбции равна 13 ккал/моль [350], что, как отмечалось, почти совпадает с значением $q_{\text{опт}}$ для реакции пара-орто-конверсии водорода.

Теплота адсорбции кислорода на никелевых пленках равна 130 ккал/моль [77]. Этой величине соответствует значение $Q_{O-[Ni]} = 62,3$ ккал/связь, близкое к оцененному $Q_{O-[K]}_{\text{опт}}$ для реакций дегидрирования муравьиной кислоты (XII.85) и изотопного обмена (XII.1).

Таким образом, для активного катализатора величина энергии связи, отвечающая теплотам адсорбции при средних покрытиях поверхности, не должна сильно отличаться от оптимального значения. Однако такое сравнение, разумеется, ничего не говорит о количестве оптимальных мест, хотя на это могут косвенно указывать предельные значения теплот адсорбции.

4) Метод адсорбционно-химических равновесий

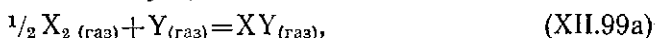
Развитием адсорбционных методов является метод адсорбционно-химических равновесий, разработанный А. Е. Романушкиной, М. И. Темкиным и автором [153] и примененный для определения величин теплот адсорбции и энергий связей на разных местах поверхности катализатора [95—97, 153, 955—957, 1213]. Метод заключается в изучении равновесия реакции между одними веществами, адсорбированными на поверхности катализатора, и другими веществами, находящимися в газовой фазе:



Комбинируя это равновесие с равновесием:



или (если X_2 — двухатомная молекула) с



данные о которых могут быть взяты из справочников, получаем данные для равновесия:



Определяя термодинамические функции при снятии разных количеств X (или покрытии ими поверхности), можно вычислить значения энергий связей $Q_{X-[K]}$:

$$Q_{X-[K]} = \frac{-(\Delta H)_{\text{полн}} + \frac{1}{2} Q_{X-X}}{n} \quad (XII. 101)$$

(n — валентность X).

При этом возможно также параллельное взаимодействие и другого компонента с поверхностью, т. е.



или



Однако при наличии диссоциативной адсорбции равновесие (XII. 103) сводится к равновесиям (XII. 98) и (XII. 102), а последнее, даже если адсорбция Y и происходит, приводит лишь к блокированию части поверхности. Обычно выбираются условия, когда адсорбция Y невелика.

Преимуществом метода является легкость достижения разных величин легучести адсорбированного слоя ρ путем варьирования соотношений концентраций Y и XY в газовой фазе при постоянном общем давлении. Поскольку значения ρ определяют степень покрытия поверхности, таким путем возможно получение данных в широких диапазонах величин θ при изменении ρ в пределах, трудно достижимых обычными адсорбционными методами.

Так как разные покрытия поверхности отвечают преимущественным заполнениям ее различных участков, получаемые таким методом данные могут характеризовать величины $Q_{X-[K]}$ для этих участков.

Метод позволяет изучать адсорбционно-

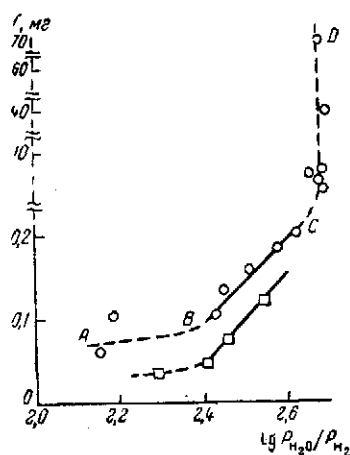
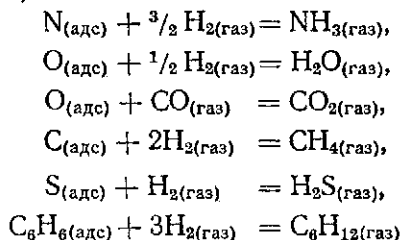


Рис. 26. Адсорбционно-химическое равновесие кислорода на никеле [96]

химические равновесия, такие как:



и т. п. Некоторые из них были изучены в цитированных выше работах.

На рис. 11 (см. стр. 94) нанесены данные по адсорбционно-химическому равновесию азота при 350°С на железном катализаторе (аналогичные данным [153]) в координатах $\Gamma - \lg p$, где значения p определяются соотношением (V. 246), Γ — количество вещества на поверхности.

На рис. 26 представлены изотермы адсорбции кислорода на никеле при 400°С по нашим адсорбционно-химическим данным [96], в координатах $\Gamma - \lg \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}^2}$. Пунктирная часть кривых указывает на область малых

покрытий поверхности, вертикальная часть отвечает области фазовых превращений, начинающейся до покрытия всей поверхности катализатора. Полученные данные отвечают значениям $Q_{O-[Ni]} = 56,6-58,7$ ккал/связь, соответствующим величинам теплот адсорбции $q = 107,3-115,7$ ккал/моль.

В табл. 24 приведены средние значения энергий связей поверхности катализаторов (металлических или окисных) с кислородом, полученные методом адсорбционно-химических равновесий.

Таблица 24

Величины энергий связи поверхности катализаторов с кислородом $Q_{O-[K]}$, полученные методом адсорбционно-химических равновесий

Связь	$Q_{O-[K]}$, ккал/связь	Литературный источник	Связь	$Q_{O-[K]}$, ккал/связь	Литературный источник
O — [Ni]	56,1—58,7	[95,96]	O — [Pt]	62,8	[97]
O — [Fe]	58,1—62,9	[97]	O — [Pd]	41,9	[957]
O — [Co]	58,6—61,8	[97]	O — [Ag]	56,5	[956]
O — [Cu]	59,0—60,1	[97]	O — [Ag]	58,0	[97]
O — [Pt]	42,8	[956]	O — [V]	62,8	[97]

Рассматривая свои данные, Н. В. Кулькова и М. И. Темкин [97] отмечают, что значения $Q_{O-[K]}$ находятся в соответствии с характером активности катализаторов: наибольшие величины $Q_{O-[K]}$ характеризуют пластину и окись ванадия, являющиеся оптимальными катализаторами процессов окисления; средние значения $Q_{O-[K]}$ относятся к окисям железа и кобальта, являющимся оптимальными катализаторами реакции окиси углерода с водяным паром; наименьшие значения относятся к окисям меди и серебра, катализирующим наилучшим образом мягкое окисление органических соединений. Таким образом, это подтверждает, что каждой реакции соответствует свой оптимум величин энергий связей с поверхностью катализатора.

5) Оценка из данных о прочности других поверхностных соединений

Автор [930] предложил метод, основанный на приближенном соотношении (XII.4), т. е. оценку прочности поверхностного соединения $M^{\prime}[K]$ из данных об избыточной свободной энергии $\delta\Delta G$ другого поверхностного соединения $M^{\prime\prime}[K]$ с тем же катализатором, по сравнению с прочностью объемного соединения $M^{\prime}K$.

Величины $\delta\Delta G$ могут быть вычислены из данных по адсорбционно-химическому равновесию $M^*[\text{K}]$. Таким путем была дана оценка средней величины $Q_{\text{C}-[\text{Ni}]} = 26,6-26,9$ ккал/связь и значения ее для полного покрытия поверхности $Q_{\text{C}-[\text{Ni}]} = 14,0-14,1$ ккал/связь из данных для поверхностных соединений $\text{O}-[\text{Ni}]$ и объемных соединений $\text{O}-\text{Ni}$ и $\text{C}-\text{Ni}$.

6) Оценка из кинетических данных

Одним из первых методов оценки величины энергии связи промежуточных поверхностных соединений явился кинетический метод, предложенный А. А. Баландиным [922]. С помощью этого метода оценка может быть осуществлена, если имеется некоторое определенное соотношение между кинетическими характеристиками и величинами энергий связей. В основе метода [922] лежит постулируемое приближенное соотношение между высотой энергетического барьера — H и величиной энергии активации* E :

$$E \approx -\gamma H. \quad (\text{XII.104})$$

Предполагается, что коэффициент γ характеризует степень деформации исходных связей, достаточную для начала реакции. Численное его значение принимается равным 0,75, причем, как указывается в работе А. А. Баландина и А. А. Толстопятовой [958], переход к величине $\gamma = 1$ не изменяет результаты заметным образом.

Соотношение (XII.104), очевидно, справедливо только при $H \leq 0$, иначе из него вытекало бы во всех таких случаях отрицательное значение энергии активации.

Поскольку величина H представляет собой теплоту образования или разложения промежуточного поверхностного соединения, соотношение (XII.104) предполагает эти стадии соответственно эндотермическими.

Если для прямой реакции справедливо соотношение (XII.104), то обратной реакции должно отвечать соотношение

$$E \approx (1-\gamma)H. \quad (\text{XII.105})$$

Соотношение (XII.104) качественно близко к соотношениям, принимаемым для простых гомогенных реакций между энергией активации и энергией разрываемых связей [7, 959, 960]. Так, Дж. Гиршфельдер [959] для экзотермической реакции $\text{A} + \text{BC} = \text{AB} + \text{C}$ принимает приближенное соотношение:

$$E = 0,055 Q_{\text{B-C}}, \quad (\text{XII.106})$$

а для эндотермической реакции:

$$E = -\Delta H + 0,055 Q_{\text{A-B}} \quad (\text{XII.107})$$

(ΔH — тепловой эффект реакции).

Таким путем К. Лейдлер и Р. Шулер [960] рассчитали значения энергий активации реакции $\text{H} + \text{H}[\text{Ni}] = [\text{Ni}] + \text{H}_2$ и некоторых других элементарных реакций.

В применении к гетерогенным каталитическим реакциям соотношение (XII.104) является приближенным выражением, аналогичным соотношению линейности [961, 962]:

$$E = A - \gamma H \quad (\text{XII.108})$$

(A — постоянная), причем для обратной реакции тогда должно быть справедливым выражение

$$E = A + (1-\gamma)H. \quad (\text{XII.109})$$

* В работах А. А. Баландина с сотрудниками величина E обозначает энергетический барьер, а энергия активации обозначается через ϵ .

А. А. Баландин и А. А. Толстопятова [958, 963] отмечают также аналогично соотношения (XII.104) с соотношением Н. Н. Семенова [6]

$$E = 11,5 - \frac{3}{4}q \quad (\text{XII.110})$$

для экзотермических гомогенных реакций с участием радикалов.

В отличие от соотношения линейности величина E , входящая в соотношения (XII.108) и (XII.109), представляет собой кажущуюся энергию активации всего процесса, в частном случае равную энергии активации данной стадии. Соотношение линейности предполагается для отдельных стадий процесса, так как в него входит величина истинной энергии активации стадии.

Соотношения (XII.108) и (XII.109) уже не предусматривают обязательного условия эндотермичности соответствующих стадий процесса.

Для реакций дублетного типа из соотношений (XII.104), (XII.21)—(XII.23) вытекает:

$$Q_{M-[K]} = Q_{A-[K]} + Q_{B-[K]} + Q_{C-[K]} + Q_{D-[K]} = Q_{A-B} + Q_{C-D} - \frac{E}{\gamma}, \quad (\text{XII.111})$$

если медленной стадией является образование поверхностного соединения, и

$$Q_{M-[K]} = Q_{A-[K]} + Q_{B-[K]} + Q_{C-[K]} + Q_{D-[K]} = Q_{A-D} + Q_{B-C} + \frac{E}{\gamma}, \quad (\text{XII.112})$$

если медленной стадией является разложение поверхностного соединения.

Так как в общем случае значения $Q_{A-[K]}$, $Q_{B-[K]}$, $Q_{C-[K]}$ и $Q_{D-[K]}$ характеризуют энергии разных связей, из значений энергии активации данной реакции можно вычислить лишь сумму таких величин.

Поэтому предлагается определять значения энергии активации нескольких реакций разных типов, но в которых величины $Q_{A-[K]}$, $Q_{B-[K]}$, $Q_{C-[K]}$ и $Q_{D-[K]}$ остаются неизменными. Тогда на основе соотношений (XII.111) или (XII.112) для нескольких реакций можно раздельно вычислить значения $Q_{A-[K]}$, $Q_{B-[K]}$ и т. д., т. е. с помощью системы уравнений:

$$\left. \begin{aligned} Q_{M'-[K]} &= \sum Q'_{(\text{исх})} - \frac{E'}{\gamma}, \\ Q_{M''-[K]} &= \sum Q''_{(\text{исх})} - \frac{E''}{\gamma}, \\ Q_{M'''-[K]} &= \sum Q'''_{(\text{исх})} - \frac{E'''}{\gamma} \end{aligned} \right\} \quad (\text{XII.113})$$

или

$$\left. \begin{aligned} Q_{M'-[K]} &= \sum Q'_{(\text{прод})} + \frac{E'}{\gamma}, \\ Q_{M''-[K]} &= \sum Q''_{(\text{прод})} + \frac{E''}{\gamma}, \\ Q_{M'''-[K]} &= \sum Q'''_{(\text{прод})} + \frac{E'''}{\gamma} \end{aligned} \right\} \quad (\text{XII.114})$$

и т. д.

Возможна также комбинация уравнений (XII.113) и (XII.114). В каждом из них сумма $Q_{M-[K]}$ включает различные комбинации $Q_{A-[K]}$, $Q_{B-[K]}$, $Q_{C-[K]}$ и т. д. (поскольку рассматриваются реакции разных типов), поэтому сравнение величин $Q_{M'-[K]}$, $Q_{M''-[K]}$, $Q_{M'''-[K]}$, ... позволяет вычислить значения $Q_{A-[K]}$, $Q_{B-[K]}$, $Q_{C-[K]}$, $Q_{D-[K]}$.

В качестве таких основных реакций А. А. Баландин [922] рекомендует следующие:

а) дегидрирование углеводов:

$$\left. \begin{aligned} Q_{M'-[K]} &= 2Q_{C-[K]} + 2Q_{H-[K]}, \\ \Sigma Q'_{(исх)} &= 2Q_{C-H}, \\ \Sigma Q'_{(прод)} &= Q_{H-H} + Q_{C=C}; \end{aligned} \right\} \quad (XII. 115)$$

б) дегидрирование спиртов:

$$\left. \begin{aligned} Q_{M''-[K]} &= Q_{C-[K]} + Q_{O-[K]} + 2Q_{H-[K]}, \\ \Sigma Q''_{(исх)} &= Q_{C-H} + Q_{O-H}, \\ \Sigma Q''_{(прод)} &= Q_{C=O} + Q_{H-H}; \end{aligned} \right\} \quad (XII. 116)$$

(здесь и далее $Q_{C=C}$ и $Q_{C=O}$ — энергии разрыва, соответственно одной из связей $C=C$ или $C=O$);

в) дегидратацию спиртов:

$$\left. \begin{aligned} Q_{M'''-[K]} &= 2Q_{C-[K]} + Q_{O-[K]} + Q_{H-[K]}, \\ \Sigma Q'''_{(исх)} &= Q_{C-O} + Q_{C-H}, \\ \Sigma Q'''_{(прод)} &= Q_{O-H} + Q_{C=C}. \end{aligned} \right\} \quad (XII. 117)$$

Подстановка соответствующих величин из уравнений (XII. 115) — (XII. 117) в уравнение (XII. 113) дает систему уравнений:

$$\left. \begin{aligned} 2Q_{C-[K]} + 2Q_{H-[K]} &= 2Q_{C-H} - \frac{E'}{\gamma}, \\ Q_{C-[K]} + 2Q_{H-[K]} + Q_{O-[K]} &= Q_{C-H} + Q_{O-H} - \frac{E''}{\gamma}, \\ 2Q_{C-[K]} + Q_{H-[K]} + Q_{O-[K]} &= Q_{C=O} + Q_{C-H} - \frac{E'''}{\gamma}. \end{aligned} \right\} \quad (XII. 118)$$

Уравнения (XII. 118) содержат три неизвестных $Q_{C-[K]}$, $Q_{H-[K]}$, $Q_{O-[K]}$; величина γ принимается равной $1/4$, величины энергий разрыва исходных связей Q_{C-H} , Q_{O-H} , $Q_{C=O}$ берутся из справочных данных, значения энергии активации E' , E'' , E''' должны быть определены на опыте.

Таким образом, метод А. А. Баландина, при его практическом осуществлении, основан на следующих допущениях:

1. Предполагается справедливым приближенное соотношение (XII. 104) и принимается определенное значение коэффициента в этом соотношении, независящее от рассматриваемой реакции и связи. Следовательно, предполагается, что величины энергий связей определяют значение энергии активации; влияние их на величину энтропии активации специально не рассматривается.

2. Принимается, что медленной стадией рассматриваемых реакций является образование промежуточного поверхностного соединения.

3. Предполагается определенная структура промежуточных поверхностных соединений, в которой во всех случаях все реагирующие атомы адсорбируются на поверхности.

4. Принимаются одинаковые значения энергий одних и тех же связей в разных поверхностных соединениях сравниваемых реакций, т. е. одни и те же значения $Q_{C-[K]}$, $Q_{H-[K]}$, $Q_{O-[K]}$ во всех уравнениях (XII. 118). Это означает, что не учитываются различия величин энергий связей из-за разного характера исходных молекул и заместителей или

вследствие изменения условий осуществления сравниваемых реакций. Такое предположение, строго говоря, справедливо, если имеется полный отрыв адсорбирующегося атома от исходного соединения, как указывалось выше, т. е. для энергии связи с атомами водорода. Кроме того, одинаковые значения энергий связей для разных реакций принимаются в предположении, что все эти реакции протекают на местах поверхности, характеризующихся одним и тем же интервалом изменений адсорбционной способности. Предполагается также отсутствие непосредственного влияния поверхности на величины $\Sigma Q_{(исх)}$ и $\Sigma Q_{(прод)}$.

5. Рассматриваются величины энергий связей, характеризующие поверхность катализатора в целом, а не ее отдельные участки. Это означает или принятие поверхности катализатора однородной, или усреднение величин энергий связей на разных участках.

Описанный метод был применен в работах А. А. Баландина и А. А. Толстопятовой с сотрудниками [718, 719, 800—802, 958, 963—970, 1187] для оценки величин энергий связей реагирующих молекул с поверхностью разных окисных катализаторов (сводка некоторых величин дана в обзорах [963, 964]). В этих работах использовались уравнения (XII.118) при $\gamma = 3/4$, причем величины энергий активации вычислялись непосредственно из температурной зависимости выходов продуктов реакций в проточной системе, кинетика которых принималась отвечающей общему уравнению (IX.102). Авторы исходили в основном из реакций дегидрирования циклогексана, его ближайших гомологов или других циклических углеводородов, дегидрирования и дегидратации низших алифатических спиртов.

В табл. 25 приведена сводка величин энергий связей, вычисленных в цитируемых выше работах и пересчитанных в необходимых случаях на одни и те же значения энергий исходных связей*.

Таблица 25

Величина энергий связей для окисных катализаторов (в ккал/связь)

Катализатор	Энергия связи [К]			Литературный источник	Катализатор	Энергия связи [К]			Литературный источник
	Q_H	Q_C	Q_O			Q_H	Q_C	Q_O	
Cr_2O_3	56,1	28,1	51,5	[963]	La_2O_3	47,5	17,2	64,9	[970]
TiO_2	54,3	27,5	46,9	[963]	Pr_2O_3	52,9	11,4	72,0	[718, 970]
WO_3	50,0	30,6	40,5	[963]	Nd_2O_3	52,8	16,0	64,7	[718, 970]
WS_2	58,9	29,3	53,5	[963]	Sm_2O_3	51,3	18,8	60,6	[718, 970]
MnO	43,6	33,9	54,2	[963]	Gd_2O_3	54,8	15,0	65,2	[719, 970]
MoO_3	40,2	31,5	65,6	[963]	Dy_2O_3	55,7	15,0	60,1	[719, 970]
CeO_2	57,6	19,8	49,6	[963]	Ho_2O_3	57,1	16,0	62,2	[719, 970]
ZrO_2	59,8	16,1	31,9	[963]	Er_2O_3	56,5	16,5	59,4	[718, 970]
ThO_2	65,2	19,1	52,5	[963]	Tu_2O_3	54,9	18,0	57,4	[718, 970]
BeO	49,8	19,1	66,8	[963]	Yb_2O_3	53,4	22,1	53,0	[718, 970]
Al_2O_3	38,6	41,5	44,0	[963]	Y_2O_3	53,6	22,1	58,8	[800]
V_2O_3	54,4	20,6	44,9	[965]					

Наряду с другими допущениями, указанными выше, к неточностям оценки величин энергий связей в данном случае может приводить взаимное наложение погрешностей при определении значений энергий активации разных реакций. Анализ этого вопроса, проведенный А. А. Баландиным и автором [962], показывает, что погрешности в определении

* Исходные значения энергий разрыва связей отвечают сводке [935], значения Q_C -[К] относятся к углероду в соединениях где он находится по соседству с образующейся в ходе реакций двойной связью.

значений E на 10% могут привести к неточностям вычисленных величин энергий связей до 7—9 ккал/связь. Поэтому некоторые из приводимых в табл. 25 значений могут быть искажены как из-за невыполнения сделанных допущений, так и из-за погрешностей в величинах, принимаемых за энергию активации реакции.

Таким образом, величины, получаемые с помощью данного метода, являются некоторыми усредненными характеристиками поверхности катализатора, связанными с энергией активации рассматриваемых реакций. Сравнение их с оптимальными характеристиками, строго говоря, неправомерно, поскольку последние должны относиться к отдельным участкам поверхности катализатора, что уже обсуждалось выше.

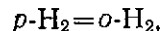
Отметим, что если при переходе от одного катализатора к другому выполняется соотношение линейности, т. е. величина энергии активации изменяется мало, то и величины $Q_{M-[K]}$ на разных катализаторах должны быть близкими. Это, действительно, наблюдается в ряде случаев.

При переходе от одного катализатора к другому возможны резкие изменения кинетических зависимостей и механизма процесса, даже в результате промотирования катализатора или других факторов, изменяющих электронную структуру поверхности. Поэтому, если отвлечься от других допущений, лежащих в основе кинетического метода, то можно считать, что надежность получаемых с его помощью величин зависит от надежности данных о кинетике и механизме процесса. Метод критикуется В. А. Ройтером [971] в основном с точки зрения произвольности выбора величин γ . В ответ на эту критику А. А. Баландин и А. А. Толстопятова [958] указывают, что выбор γ мало влияет на конечные величины энергий связей.

Н. И. Кобозев [31] для оценки величин энергий связей использует соотношение, аналогичное соотношению (XII.104), с тем отличием, что каждой из связей приписывается в общем случае разное значение коэффициента γ . В конкретных расчетах за отсутствием данных о величинах γ Кобозев приближенно считает их одинаковыми для разных связей.

7) Оценка с помощью реакции пара-орто-конверсии водорода

Нами [955, 961, 962, 972—975] был предложен другой вариант кинетического метода (в основном для поверхностных соединений с металлическими катализаторами). Этот метод использует соотношения (XII.104) или (XII.108) и (XII.109). В качестве основной реакции выбирается реакция пара-орто-конверсии водорода (IV.132)



идущая на большинстве металлических катализаторов.

Промежуточное поверхностное соединение в данном случае состоит только из атомов водорода и катализатора. Поэтому изучение реакции (IV.133) позволяет дать оценку энергии связи $H-[K]$.

В наших первых работах [961, 972—974] была дана ориентировочная оценка величин $Q_{H-[K]}$, $Q_{O-[K]}$, $Q_{C-[K]}$ и $Q_{N-[K]}$ для металлов VIII группы с помощью соотношений (XII.104) и (XII.105). Далее были использованы соотношения (XII.108) и (XII.109) [962], в которых постоянная A вычислялась путем сравнения с адсорбционными данными для средних заполнений поверхности никелевого катализатора.

Таким образом, предполагалось, что соотношение (XII.108), как и соотношение линейности, остается справедливым при переходе от одного катализатора к другому с теми же значениями постоянных. Таким путем из экспериментальных данных о значениях энергии активации

пара-орто-конверсии водорода на разных металлах с помощью соотношения:

$$E = 13,3 - 1/2 H \quad (\text{XII.119})$$

или

$$E = 16,6 - 3/4 H \quad (\text{XII.120})$$

были оценены величины $Q_{H-[K]}$ для Ni, Fe, Pt, Pd, а также Cu. Аналогичным путем была дана оценка соответствующих величинам энергий связи $D-[K]$ с помощью реакций изотопного обмена:



и орто-пара-конверсии дейтерия:



Далее было предположено, что величины $Q_{H-[K]}$ и $Q_{D-[K]}$ сохраняют свое значение и в других реакциях, поскольку при образовании промежуточных поверхностных соединений, содержащих $H_{(адс)}$ или $D_{(адс)}$, происходит полный отрыв этих атомов от исходных соединений. На основе предположения о справедливости тех же соотношений (XII.119) и (XII.120) или же соотношений:

$$E = 13,3 + 1/2 H \quad (\text{XII.123})$$

и

$$E = 16,6 + 1/4 H \quad (\text{XII.124})$$

(если лимитирующей стадией является разложение поверхностного соединения), с помощью такого метода были оценены величины энергий связей для разных поверхностных соединений углерода, а также кислорода и азота (с использованием значений $Q_{H-[K]}$ или $Q_{D-[K]}$, полученных из реакций пара-орто-конверсии или изотопного обмена водорода и дейтерия). При этом были использованы экспериментальные данные для реакций гидрирования этилена, ацетилен, метилацетилен и ацетона, гидрогенолиза этана, циклопропана, изотопного обмена водорода с дейтерием в этилене, воде, бензоле, спиртах, аммиаке и аминах.

В табл. 26 дана сводка величин энергий связей, оцененных нами для некоторых металлических катализаторов с помощью исходной реакции пара-орто-конверсии водорода и соотношений (XII.119) и (XII.123), с использованием справочных данных [935].

Таблица 26

Величины энергий связей промежуточных поверхностных соединений с металлическими катализаторами (в ккал/связь) [962]

[K]	$Q_{H-[K]}$	$Q_{D-[K]}$	$Q_{-C-[K]}$	$Q_{=C-[K]}$	$Q_{\equiv C-[K]}$	$Q_{\Delta C-[K]}$	$Q_{(ар)C-[K]}$	$Q_{O-[K]}$	$Q_{N-[K]}$
Ni	58,6	57,8	15,6	29,0	42,9	32,9	36,5	56,0	27,4
Fe	58,0	58,7	—	29,1	—	30,8	—	56,2	34,8
Pt	58,8	59,5	13,6	28,9	39,7	34,6	48,3	38,2	28,2
Pd	60,2	60,0	—	28,2	39,6	34,0	—	47,0	28,8
Cu	55,8	55,1	—	21,3	—	—	—	—	33,2

Значки слева у символов C(—;=;≡;Δ и (ар)) обозначают углерод в соединениях с одинарной связью C—C (в реакциях, идущих с разрывом этой связи), углерод в соединениях с олефиновой связью, с ацетиленовой связью, в циклопропане и в бензоле.

Как видно из таблицы, характер промежуточного поверхностного органического соединения резко влияет на величины $Q_{C-[K]}$ а именно:

$$Q_{C-[K]} < Q_{C-[K]} < Q_{C-[K]}, \text{ а также}$$

$$Q_{C-[K]} < Q_{\Delta C-[K]} < Q_{(ap)C-[K]}.$$

Значения энергий связей с кислородом оказываются близкими к данным, полученным методом адсорбционно-химических равновесий (см. табл. 24).

Как показывает анализ, проведенный в работе [962], точность величин, оцениваемых данным методом, оказывается значительно большей, чем оцененных предыдущим методом: при погрешности в определении энергии активации на 10% максимальная неточность для $Q_{H-[K]}$ составляет 0,4 ккал/связь, для других энергий связей 1,1—4,9 ккал/связь, причем чувствительность оцениваемых величин оказывается более высокой.

Таким образом, данный метод характеризуется следующими особенностями:

1) используется в качестве основной реакция пара-орто-конверсии или изотопного обмена водорода и дейтерия;

2) величины энергии связи с водородом или дейтерием принимаются такими же и в других реакциях на данном катализаторе;

3) используется соотношение, аналогичное соотношению линейности с оценкой его постоянной из данных для реакции пара-орто-конверсии и адсорбции водорода на одном из катализаторов;

4) рассматриваются реакции разных органических соединений, в основном гидрирования, гидрогенолиза и изотопного обмена, с оценкой влияния структуры поверхностных соединений на величины энергий связей с углеродом;

5) рассматриваются усредненные величины энергий связей для всей поверхности катализатора.

Данный метод, как и предыдущий, является весьма приближенным, поскольку в его основе лежат описанные выше постулируемые соотношения. Поэтому полученную таким путем оценку величин энергий связей можно рассматривать как ориентировочную.

Рассмотрение полученных этим методом величин (см. табл. 26) тем не менее показывает [955, 962], что величины одних и тех же энергий связей в большинстве случаев мало зависят от метода приготовления катализатора и мало изменяются при переходе от одного металлического катализатора к другому, несмотря на различия активности этих катализаторов. Исключение составляет связь $O-[K]$, прочность которой изменяется соответственно изменениям ее для связей $O-K$ в кристаллической решетке, поскольку различие свободной энергии объемного и поверхностных соединений $K-O$ и $[K]-O$ мало.

Такое приблизительное постоянство энергий большинства однотипных связей с металлическими катализаторами может быть обусловлено тем, что интервалы изменений энергий связей мест поверхности, на которых протекает в основном реакция, оказываются близки для разных катализаторов. Последнее может означать, что вещества, участвующие в реакции, как бы сами выбирают наиболее благоприятные места неоднородной поверхности катализатора [955, 961, 962, 973, 975]. С этой точки зрения величины средних энергий связей, полученные из кинетических данных, характеризуют не активность катализатора, а прочность связи с участками, на которых в основном протекает реакция.

Как показывает сравнение с оптимальными величинами, оценка которых была дана в предыдущем параграфе, в ряде случаев значения

энергий связей, полученные из кинетических данных, близки к оптимальным. Однако получаемые таким путем величины, даже если они близки к оптимальным, не могут характеризовать долю оптимальных участков, т. е. активность катализатора.

Действительно, сравнение табл. 25 и 26 показывает, что величины энергий отдельных связей соответствующих поверхностных соединений в целом могут оказаться очень близкими, несмотря на резкое различие удельной активности для металлических и окисных катализаторов.

По-видимому, кроме того, существенное значение имеет не только количественная оценка прочности данной связи, но и ее разная природа в случае металлических или окисных катализаторов (ионный характер, многоцентровые связи и т. п.), определяющая разный механизм реакций.

Из соотношений (XII.108) и (XII.109) видно, что получение близких значений энергий связей на разных катализаторах, при постоянных A и γ возможно, если сохраняется приблизительное постоянство средних величин E . Это, в соответствии с изложенным в главе VII, должно означать выполнимость соотношения линейности при переходе от одного катализатора к другому. Следовательно, приблизительное постоянство величин энергии связей также можно рассматривать, в частности, как показатель выполнимости соотношения линейности на разных катализаторах. Однако тогда из уравнений (VII.77) или (VII.91) следует, что постоянство q должно означать и постоянство $E_{ист}$ на рассматриваемых катализаторах. Действительно, если

$$E = C^* + RT, \quad (XII.125)$$

где
$$C^* = \bar{E}_{ист} + \alpha \bar{q} - \alpha Q \quad (XII.126)$$

или
$$C^* = E_{ист} - \beta \bar{q} + \beta Q, \quad (XII.127)$$

то при $C^* \approx \text{const}$ и $\bar{q} \approx \text{const}$ будет также $\bar{E}_{ист} \approx \text{const}$ (\bar{E} и \bar{q} — соответствующие средние величины на каждой поверхности).

8) Оценка из значений разности теплот адсорбции компонентов реакции (вычисленных из кинетических данных)

Автором [168, 946] был предложен метод оценки величин энергий связей из кинетических данных на основании вычисленных из этих данных значений разностей теплот адсорбции продуктов реакции и исходных веществ.

Если в ходе процесса адсорбируются исходные вещества и продукты реакции, то теплота адсорбции каждого из них может в общем случае характеризовать энергии связей с различными реагирующими атомами. Так, если спирт, в процессе его дегидрирования, адсорбируется на поверхности с образованием адсорбированного кетона и водорода, то

$$q_{сп} = -Q_{C-H} - Q_{O-H} + 2Q_{H-[K]} + Q_{O-[K]} + Q_{C-[K]}. \quad (XII.128)$$

Теплота адсорбции кетона выразится соотношением (XII.80), откуда

$$\Delta q = q_{кет} - q_{сп} = -(Q_{C=O} - Q_{C-H} - Q_{O-H}) - 2Q_{H-[K]}. \quad (XII.129)$$

Следовательно, если соотношения (XII.129) и (XII.80) согласуются с механизмом образования кетонов на поверхности катализатора, то из разности теплот адсорбции (XII.129) может быть дана оценка величины энергии связи катализатора с водородом.

Если реакция начинается без полного разрыва исходных связей (в соответствии с мультиплетной теорией), то в первое слагаемое вводится мно-

житель ρ — коэффициент разрыва, принимаемый одинаковым для разных связей; обычно он близок к единице.

Аналогичным образом для реакции дегидратации спиртов:

$$\Delta q = q_{H_2O} - q_{сп} = -\rho(Q_{O-H} - Q_{C-O} - Q_{C-H}) - 2Q_{C-[K]}; \quad (XII.130)$$

для дегидрирования углеводов:

$$\Delta q = q_{H_2} - q_{углев} = -\rho(Q_{H-H} - 2Q_{C-H}) - 2Q_{C-[K]}; \quad (XII.131)$$

для дегидрирования аминов:

$$\Delta q = q_{H_2} - q_{амин} = -\rho(Q_{H-H} - Q_{C-H} - Q_{N-H}) - Q_{C-[K]} - Q_{N-[K]} \quad (XII.132)$$

и т. п. Величины Δq могут быть вычислены из температурной зависимости относительных адсорбционных коэффициентов z [уравнение (VII.28)], если кинетика и механизм реакции и относительная адсорбируемость ее компонентов позволяют получить значения z из кинетических данных.

Если разности теплот адсорбции приводят к сумме величин разных энергий связей [как, например, в уравнении (XII.132)], то тогда необходимо знать еще величину Δq для других продуктов реакции или добавленных посторонних веществ, чтобы число уравнений оказалось равным числу неизвестных.

Оценка величин энергий связей этим методом может быть осуществлена и из адсорбционных данных для средних заполнений поверхности катализатора разными веществами при возможно более близких степенях покрытия. Так, если для одной и той же степени заполнения поверхности имеются опытные данные о величинах теплот адсорбции этилена и ацетона, то, если в первом приближении считать, что в обоих случаях характер связи C—[K] одинаков (т. е. что прочность связи олефинового и карбонильного углерода с поверхностью приблизительно одинакова), из уравнений (XII.74) и (XII.80) можно вычислить энергию связи $Q_{O-[K]}$:

$$Q_{O-[K]} = \frac{1}{2}(Q_{C...C} + Q_{C...O} + 2q_{ац} - q_{C_2H_4}). \quad (XII.133)$$

Примеры расчетов величин энергий связей из кинетических данных о разностях теплот адсорбции компонентов реакции приведены в статьях [168, 946].

В работе А. А. Баландина и П. Тетени [796] для реакции дегидрирования изопропилового спирта на никеле вычислено значение $\Delta q = q_{ац} - q_{сп} = 3,7$ ккал/моль, которое при подстановке в уравнение (XII.129) ($\rho = 1$) дает величину $Q_{H-[Ni]} = 58,3$ ккал/связь, в хорошем согласии с величиной 58,6 ккал/связь, получаемой из значения энергии активации парорто-конверсии водорода (см. табл. 26). Из данных А. В. Лозового и М. К. Дьяковой [976] по кинетике гидрирования толуола на никеле разность теплот адсорбции водорода и метилциклогексана $\Delta q = 25,6$ ккал/моль (вычислено в работе А. А. Баландина [482]). Подстановка этой величины в уравнение (XII.131) при $\rho = 1$ дает величину $Q_{(ар)C-[Ni]} = 43,2$ ккал/связь, близкую к приведенной в табл. 26.

Использование этого метода затруднено отсутствием достаточно надежных данных о разностях теплот адсорбций компонентов реакций, полученных в большом интервале температур, и о структуре промежуточных поверхностных соединений.

Если из кинетических данных определяются значения Δq и из величин энергии активации — значения энергий связей, то приведенные уравнения позволяют провести проверку точности и надежности таких величин. Так, например, в случае, если при подстановке величин Δq и энергий связей в уравнения (XII.130) — (XII.132) получаются значения $\rho > 1$ (что в принципе невозможно), то последнее указывает на погреш-

ности данных, которые могут быть не только из-за неточности эксперимента, но также из-за недостаточно обоснованных предположений о кинетике и механизме процесса. В статье [168] приведены соответствующие примеры.

Таким образом, в данном методе не применяются постулированных соотношений между энергиями связей и энергией активации, а оперируется величинами разностей теплот адсорбции. Он приводит или к усредненным значениям величин энергий связей для всей поверхности, или для данной степени покрытия поверхности.

Метод, сходный с нашим методом [168, 946], был предложен затем и В. Х. Матюшенко [977]. Однако В. Х. Матюшенко исходит из неточных предпосылок, что делает спорной его трактовку.

9) Расчетные методы

Рассмотрим кратко некоторые расчетные методы оценки величин энергий связей поверхностных соединений, без использования адсорбционных или кинетических данных.

Д. Эли [978] предложил метод расчета величин теплот адсорбции на металлах, промежуточным этапом которого является вычисление значений энергий адсорбционных связей.

Для этого используется эмпирическое уравнение Л. Полинга [948] («постулат о среднем арифметическом»):

$$Q_{A-B} = 1/2(Q_{A-A} + Q_{B-B}) + \Delta, \quad (\text{XII.134})$$

где Q_{A-B} — энергия связи в молекуле $A-B$, выражаемая через Q_{A-A} Q_{B-B} (энергии разрыва исходных связей в молекулах $A-A$ и $B-B$) и поправку Δ , учитывающую долю ионного характера связи:

$$\Delta = 23,06(X_A - X_B)^2, \quad (\text{XII.135})$$

причем X_A и X_B — электроотрицательности атомов A и B . Для чисто ковалентной связи $\Delta = 0$.

Уравнение (XII.134) было постулировано Полингом для простейших соединений с одноэлектронной связью, типа галондгидридов. В некоторых простейших случаях оно даёт удовлетворительное согласие с опытом. Эли распространяет это уравнение на поверхностные соединения с металлами, предполагая, что энергия адсорбционной связи также может быть выражена через энергии разрыва связей в исходных молекулах $A-A$ (Q_{A-A}) и в решетке металла $B(Q_{Me-Me})$.

Величину Q_{Me-Me} Эли выражает через энергию сублимации металла Q_s :

$$Q_{Me-Me} = \frac{2}{N_j} Q_s, \quad (\text{XII.136})$$

где $N = 12$ (предполагается, что каждый атом окружен 12-ю соседями, как в гранцентрированной кубической решетке; отлнчим N от 12 в случае других кристаллических решеток пренебрегается).

Величина $(X_A - X_{Me})$ в уравнении (XII.135) приравняется дипольному моменту адсорбционной связи μ :

$$|X_A - X_{Me}| = \mu, \quad (\text{XII.137})$$

выражаемому через значение контактного потенциала V при полном покрытии поверхности адсорбированным слоем:

$$\mu = \frac{V}{600\pi L} \quad (\text{XII.138})$$

(L — число мест на поверхности).

Величины V определяются на опыте для монослоя и экстраполируются к $\theta=0$ (см. также [88]), считается, что $\mu=\mu_{\theta=0}$ [979]. Такое предположение означает пренебрежение эффектами деполяризации диполей, которые даже в простейших случаях могут быть значительны [51].

С помощью уравнений (XII.134) — (XII.138) из значений энергий сублимации металлов, энергий разрыва исходных связей в адсорбирующихся молекулах и опытных значений контактных потенциалов адсорбированного слоя, Эли рассчитал ряд величин энергий связей $Q_{A-[Me]}$ и теплот адсорбции водорода, кислорода, азота, этилена на ряде металлов. В некоторых случаях получается удовлетворительное согласие вычисленных и опытных величин q (например, для H_2/W , H_2/Ta), в других — расхождения [H_2/Ni , H_2/Fe , N_2/W , $C_2H_4/(Cr, W, Ta, Ni, Fe)$].

Б. Трепвел [50] распространяет формулы (XII.134) — (XII.138) и на случаи полного разрыва всех кратных связей при адсорбции (Эли рассматривает разрыв одной из кратных связей — в молекулах O_2 , N_2 и C_2H_4) или образования кратных адсорбционных связей $Me=O$, $Me\equiv N$, $Me=C=O$. Этим способом, с учетом энергий разрыва кратных связей $Me=Me$ и $Me\equiv Me$ (принимаемых равным энергиям разрыва связи $Me-Me$, умноженным на кратность связи), в некоторых случаях достигается лучшее согласие с опытом (CO/Fe), но в других, — значительные расхождения (O_2/W , O_2/Ni и др.).

Таким образом, описываемый метод основан на эмпирической формуле, выполняющейся лишь для некоторых простейших систем, распространяемой на сложные гетерогенные системы. Специфика поверхности металла учитывается лишь тем, что используются значения контактных потенциалов адсорбированного слоя, относимые или экстраполируемые к малым степеням заполнения (т. е. учитываются лишь самые активные места). Для чисто ковалентной связи эта специфика вообще не принимается во внимание. Таким образом, специфика влияния поверхности фактически трактуется как вклад ее ионного характера связи.

Принятием значений Q_s , характерных для кристаллической решетки, не принимаются во внимание изменения этой величины на поверхности, которые могут быть значительными [980] и зависят, в частности, как показали О. М. Полторак и Г. П. Панасюк [981], от степени дисперсности металла.

Отметим также, что из уравнения (II.46):

$$q = -Q_{A-A} + 2Q_{A-[Me]} \quad (\text{XII.139})$$

и из уравнений (XII.134) — (XII.136) и (XII.139) следует:

$$q = \frac{Q_s}{6} + 46,12(X_A - X_B)^2, \quad (\text{XII.140})$$

т. е. отсюда должно было бы вытекать, что теплота адсорбции зависит только от энергии сублимации металла и разности электроотрицательностей, но не от энергии разрыва связи в адсорбирующейся молекуле, например H_2 [51].

Поскольку оба слагаемых в уравнении (XII.140) положительны, уравнение (XII.136) должно приводить к значительным величинам теплот адсорбции любого вещества на любом металле.

Этот вывод подчеркивает ограниченность метода [978], который таким образом фактически сводит специфику сложных поверхностных соединений лишь к поправкам на ионный характер адсорбционных связей.

Поскольку с помощью данного метода рассматриваются места поверхности с наибольшей адсорбционной способностью, тем самым не учитываются места, обычно наиболее существенные для каталитических реакций.

Чрезмерная приближенность метода [978] и ограниченные возможности его использования для оценки энергий связей уже отмечались в литературе [51, 961, 973, 980, 982].

Д. Стевенсон [983] использует уравнение (XII.134) для вычисления величин теплот адсорбции водорода на металлах.

В отличие от Д. Эли он рассчитывает величину Δ из значений работы выхода электрона металлов Φ_{Me} и табличных значений электроотрицательностей адсорбирующихся атомов, исходя из выражения (см. также [1244]):

$$X_{Me} = 0,355\Phi_{Me} \quad (\text{XII.141})$$

Как указывается [983], такие расчеты дают лучшее согласие с опытными данными, чем в работе [978]. Таким образом, здесь Стевенсон, в отличие от Эли, ограничивает применение уравнения Полинга только адсорбцией водорода, причём ее специфика учитывается величиной электроотрицательности $X_H = 2,5$ (влияние адсорбции на величину Φ_{Me} пренебрегается).

Упрощенные расчеты величин энергий связей даны в работах П. Руччи и П. Дэлахэй [984, 985] в применении к электродным процессам. Эти авторы в работе [984] используют уравнение (XII.134), не учитывая ионный характер связи, т. е. принимают $\Delta = 0$. Величину Q_{Me-Me} они рассчитывают также из уравнения (XII.136), но принимая во внимание изменения N на поверхности [986] в зависимости от характера кристаллической решетки. В последующей работе [985] авторы учитывают также значения Δ описанным выше методом Стевенсона. Таким путем они получают значения энергий связей $Q_{H-[Me]}$, в ряде случаев близкие к опытным, и применяют их для вычисления величины энергии активации разряда ионов водорода. Эти расчеты и выводы подвергались критике [987].

И. Гигучи, Т. Ри и Г. Эйринг [988] рассматривают адсорбционную связь с металлами с точки зрения ионной и ковалентной составляющих, при этом авторы отмечают, что связь образуется за счет неспаренных электронов поверхностных атомов, и дают соотношение:

$$\frac{Q_{A-[Me]} - H_i}{Q_{A-[Me]} - H_c} = 1 - \frac{1}{C_i^2} \quad (\text{XII.142})$$

Здесь H_i и H_c — величины $Q_{A-[Me]}$ для связи, соответственно, чисто ионной или чисто ковалентной, C_i^2 — доля ионной связи, причём величина C_i является множителем в выражении волновой функции связи:

$$\psi = C_i\psi_i + C_c\psi_c \quad (\text{XII.143})$$

характеризуемой уравнением Шредингера (H — оператор энергии):

$$H\psi = Q\psi \quad (\text{XII.144})$$

При этом

$$\left. \begin{aligned} H_i &= \int \psi_i H \psi_i dx \\ H_c &= \int \psi_c H \psi_c dx. \end{aligned} \right\} \quad (\text{XII.145})$$

Уравнение (XII.142) получается при решении уравнения (XII.144) с учетом соотношений (XII.143) и (XII.145).

В первом приближении величину H_c авторы выражают уравнением Полинга (XII.134) при $\Delta = 0$, а величину H_i — соотношением:

$$H_i = \epsilon\phi - \epsilon I + \frac{8}{9} \frac{\epsilon^2}{R} \quad (\text{XII.146})$$

В уравнении (XII.146) φ — работа выхода электрона, e — заряд электрона, I — ионизационный потенциал, R — длина связи A — [Me], коэффициент $2/3$, авторы находят из условия минимума энергии системы при равновесных расстояниях A — [Me]. Уравнение (XII.146) иотвечает уравнениям (II.57) и (II.58) для чисто ионного характера адсорбции.

Величину C_i^2 в работе [988] находят из значений дипольных моментов адсорбционной связи μ :

$$C_i^2 = \frac{\mu}{eR}, \quad (\text{XII.147})$$

вычисленных ранее [989] или полученных из значений контактных потенциалов адсорбированного слоя с учетом изменения степени покрытия поверхности. Таким путем в работе вычислены величины энергий адсорбционных связей и теплот адсорбции. При этом величины $Q_{\text{Me-Me}}$ рассчитывались из значений энергии сублимации, и принималось во внимание число соседних мест в кристаллической решетке, т. е. с коэффициентами $2/12$ для гранцентрированной кубической решетки, $2/8$ — для объемно-центрированной и т. д.; при образовании кратных связей, например, $O = Me$, $N \equiv Me$, величины $Q_{\text{Me-Me}}$, соответственно, удваивались или утраивались. Величины энергий связей вычислялись в расчете на все образующиеся при адсорбции связи (а не на одну связь, как в наших работах).

Таблица 27

Энергии связей и теплоты адсорбции при $\theta=0$, по расчетам [988]

Связь A — [Me]	Q_{A-Me} , ккал/связь	$q_{\theta=0}$, ккал/моль	Связь [A — Me]	Q_{A-Me} , ккал/связь	$q_{\theta=0}$, ккал/моль
H — [W]	80,9—83,5	58,4—53,6	O — [W]	58,6	116,2
H — [Ni]	59,8	16,2	O — [Ni]	36,9	29,4
H — [Fe]	63,9	24,4	O — [Fe]	41,8	47,2
H — [Ta]	79,4	55,4	N — [W]	67,1	177,7
H — [Rh]	63,8	24,2	N — [Ta]	63,0	152,9
H — [Cr]	62,0	20,6	N — [Fe]	50,7	78,9
H — [Cu]	63,4	23,4	CO — [Ni]	51,1	51,1
H — [Co]	61,8	20,2	CO — [Fe]	55,5	55,5
H — [Pt]	67,1	30,8			

В табл. 27 приведены значения энергий связей, вычисленные в работе [988], пересчитанные для связей с кислородом и азотом (в ккал/связь), а также величины теплот адсорбции при степени покрытия $\theta = 0$.

Эти величины относятся к степени покрытия поверхности, равной нулю, т. е. к местам поверхности с наибольшей адсорбционной способностью. В некоторых случаях они близки к опытным (например, для адсорбции водорода на родии, платине, кобальте), в других — расходятся с ними (например, для водорода на никеле, кислорода на никеле, железе, азота на вольфраме), давая заниженные значения.

Хотя расчеты [988] и несколько отличаются от изложенных выше, однако они также недостаточно учитывают специфику поверхностных соединений, сводя ее лишь к изменению дипольных моментов адсорбционных связей. Использование в этих расчетах постулата Полинга (XII.134) придает им также эмпирический характер.

В. Х. Матюшенко [990] исходит из постулата Полинга [948] о «среднем геометрическом»

$$Q_{A-B} = \sqrt{Q_{A-A} \cdot Q_{B-B}} + \Delta \quad (\text{XII.148})$$

[величина Δ выражается уравнением (XII.135)], предложенным Л. Полингом для простейших соединений с одноэлектронной связью в случаях, когда

постулат о «среднем арифметическом» дает неудовлетворительные результаты. Уравнение (XII.148) применяется [990] для вычислений энергий связей поверхностных соединений различных атомов А органических молекул с металлами. При этом в качестве Q_{A-A} используются значения энергий разрыва связей А—А в соответствующих молекулах.

В уравнении (XII.148), в соответствии с уравнением (XII.135) используются табличные значения X_A и X_{Me} , т. е. значения электроотрицательностей для атомов А и для кристаллической решетки металлов. Значения $Q_{[Me]-[Me]}$ вычисляются по уравнению:

$$Q_{[Me]-[Me]} = \frac{N_{(об)} - N_{(пов)}}{N_{(об)}} Q_s \quad (XII.149)$$

($N_{(об)}$ и $N_{(пов)}$) — координационные числа металла в кристаллической решетке и на поверхности, Q_s — энергия сублимации кристаллической решетки металла). Исходя из этого, В. Х. Матюшенко применяет для расчетов уравнение:

$$Q_{A-[Me]} = \frac{1}{n_A} \sqrt{\frac{N_{(об)} - N_{(пов)}}{N_{(об)}}} Q_s \cdot Q_{A-A} + 23,06 (X_A - X_{Me})^2, \quad (XII.150)$$

где множитель $1/n_A$, учитывающий валентность атома А, вводится для пересчета на величины, относящиеся к одной адсорбционной связи (в аналогичных случаях образования кратных связей при адсорбции в предыдущих работах [50, 988] перед величиной Q_s вводится в качестве сомножителя коэффициент кратности связи). Как указывает В. Х. Матюшенко [990], уравнение (XII.150) (без множителя $1/n_A$) выражает энергию образования кратной связи, отвечающей валентности А.

Работа [990] базируется на неверных исходных предположениях и содержит ряд неточностей. Метод В. Х. Матюшенко не может быть рекомендован и для ориентировочных расчетов. Подробная критика метода дана в статье А. А. Слинкина, Г. И. Леви и автора [992].

Мы рассмотрели ряд имеющихся в литературе методов оценки величин энергии связей промежуточных поверхностных соединений. Следует отметить, что наиболее перспективным, как нам представляется, является метод адсорбционно-химических равновесий, особенно если его сочетать с изучением кинетики и механизма соответствующих реакций при разных степенях покрытия поверхности катализатора. Для рассматриваемой цели целесообразно использовать физические методы, в сочетании с изучением кинетики и механизма реакций. Расчетные методы, рассмотренные в последнем параграфе, не являются надежным средством даже для самой грубой оценки.

Если величины энергий связей (достаточно надежные) известны для ряда катализаторов, то они могут указать, какой катализатор (или какие места его поверхности) является наиболее оптимальным для данной реакции при том или ином ее механизме (с учетом других условий оптимальности). Располагая значениями энергий связей для разных мест поверхности катализатора, очевидно, можно решить вопрос, какие из них благоприятны для реакции, и готовить катализатор так, чтобы получалось наибольшее количество таких участков.

Другие применения величин энергий связей поверхностных соединений в кинетике кратко рассмотрены ниже.

7. Применение величин энергий связей

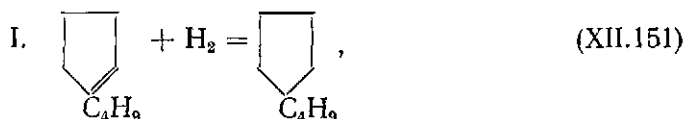
Хотя величины энергий связей, оцененные с помощью кинетических данных, и являются ориентировочными, они могут быть применены для предсказания последовательности реакций сложных органических соединений, а также значений энергии активации.

А. А. Баландин [48, 949, 951] вычислил величины энергетических барьеров реакций, идущих на никелевом катализаторе с разрывом разных связей, используя значения энергий связей $Q_{H-[Ni]}$, $Q_{C-[Ni]}$, $Q_{O-[Ni]}$ из термохимических данных и из оценки последовательности реакций. На основании положения о том, что чем ниже высота энергетического барьера, тем легче протекает реакция, им было указано, в какой последовательности должны разрываться различные связи на никелевом катализаторе, и предсказано соотношение продуктов гидрогенолиза сложных органических соединений, в согласии с опытом.

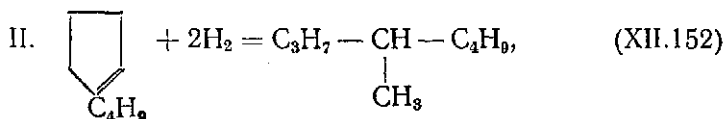
Аналогичный расчет был проведен А. А. Баландиным и А. А. Пономаревым [993] для реакций гидрогенолиза фурановых соединений на никеле, также в хорошем согласии с опытом. Были осуществлены и другие подобные расчеты в работах А. А. Баландина с сотрудниками [994—996] и предсказаны различные направления превращений сложных соединений.

В этих расчетах существенна, по-видимому, не точность исходных величин энергий связей поверхностного соединения, а сохранение их постоянного значения в разных направлениях реакций (если не изменяется природа реагирующих атомов). При таком условии главную роль играют величины энергии связей, разрывающихся в исходных молекулах или в образующихся продуктах реакции.

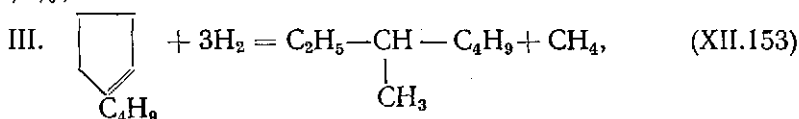
Рассмотрим в качестве примера последовательность реакций гидрогенолиза пятичленных циклов. Н. И. Шуйкин и М. И. Черкашин [997], изучая гидрогенолиз 1-бутилциклопентена-1 на никелевом катализаторе, показали, что процесс идет в следующих направлениях:



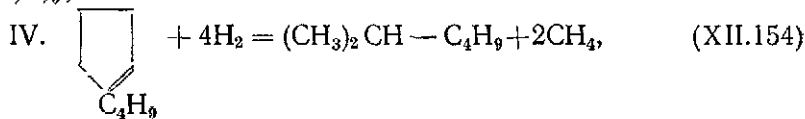
с выходом 22,1%;



с выходом 16,6%;



с выходом 12,1%;



с выходом 4,2%.

Примем, что медленной стадией в каждом из этих процессов является разложение поверхностного соединения C_4H_9 [K], при взаимодействии его с водородом с образованием соответствующих продуктов реакции.

Тогда тепловой эффект этой стадии выразится в каждом случае следующим образом [индексы I—IV указывают на реакции (XII.151) —

(XII.154):

$$\left. \begin{aligned} q_I &= -2Q_{C-[K]} - Q_{H-H} + 2Q_{C-N}, \\ q_{II} &= q_I - Q_{H-H} - Q_{C-C} + 2Q_{C-N}, \\ q_{III} &= q_{II} - Q_{H-H} - Q_{C-C} + 2Q_{C-N}, \\ q_{IV} &= q_{III} - Q_{H-H} - Q_{C-C} + 2Q_{C-N}. \end{aligned} \right\} \quad (\text{XII.155})$$

Следовательно, теплота разложения поверхностного соединения в каждой последующей реакции отличается от теплоты разложения в предыдущей реакции на величину Δ' :

$$\Delta' = 2Q_{C-N} - Q_{C-C} - Q_{H-H}. \quad (\text{XII.156})$$

Подставляя соответствующие средние величины Q_{C-C} , Q_{C-N} и Q_{H-H} по данным [935] (см. табл. 23), получаем:

$$\Delta' = 10,5 \text{ ккал/моль},$$

т. е. теплота разложения поверхностного соединения в каждой последующей реакции увеличивается по сравнению с предыдущей реакцией на 10,5 ккал/моль. На самом деле это увеличение оказывается еще большим, так как величины Q_{C-N} возрастают по мере укорочения углеводородной цепи [935]. Чем больше теплота разложения поверхностного соединения, тем меньше скорость реакции (см. соотношение линейности) и тем труднее она идет, поэтому уменьшение выходов продуктов реакций (XII.151) — (XII.154) в направлениях I—IV может быть вызвано увеличением тепловых эффектов разложения поверхностного соединения $q_{IV} > q_{III} > q_{II} > q_I$.

Как видно, в данном случае значение $Q_{C-[N]}$ хотя и фигурировало в формулах, но из расчетов выпадало. Таким образом, последовательность превращений сложных органических соединений на данном катализаторе может быть обусловлена чисто термодинамическими факторами — тепловым эффектом медленной стадии, причем точное значение энергии связи поверхностного соединения может оказаться несущественным, поскольку оно исключается в сравнительных расчетах, как это видно из уравнений (XII.155).

Аналогичные расчеты были проведены Г. И. Леви и А. А. Баландиным [950, 998], которые учли неодинаковую прочность одной и той же связи у разных гомологов алифатических спиртов.

Авторы приняли, что скорость реакции дегидрирования спиртов на медном катализаторе определяется скоростью образования промежуточного поверхностного соединения, и выразили тепловой эффект этой стадии следующим образом:

$$q = -Q_{C-N} - Q_{O-H} + Q_{M-[K]}. \quad (\text{XII.157})$$

Считая, что при переходе от одного гомолога спирта к другому значения энергии связей $Q_{M-[K]}$ и Q_{O-H} остаются неизменными, но изменяется величина Q_{C-N} , можно ожидать, что с уменьшением прочности связи Q_{C-N} величина q будет возрастать и скорость реакции увеличится.

В табл. 28 приведены значения Q_{C-N} для разных спиртов, вычисленные в работе [950], и величины скорости реакции их дегидрирования на медном катализаторе по данным [697].

Как видно, почти во всех случаях (за исключением случая с этанолом) с уменьшением Q_{C-N} скорость реакции действительно возрастает, что согласуется с предположением об одинаковой ориентации спиртов на поверхности.

Г. И. Леви и А. А. Баландин [998], наряду с другими интересными расчетами, вычислили относительные скорости гидрогенолиза различных циклопарафинов на платиновом катализаторе, рассчитав для этого индивидуальные значения энергий разрыва разных циклов. Они показали, что скорость реакции размыкания циклов на платиновом катализаторе должна уменьшаться при переходе от циклопропана к циклобутану и

Последовательность скорости дегидрирования спиртов на меди при 182°C [697, 950]

	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH	n-C ₄ H ₉ OH	n-C ₈ H ₁₇ OH	изо-C ₈ H ₁₇ OH
Скорость реакции (в условных единицах)	100	219	281	340	1520
Q _{C-H} , ккал/моль	99,4	96,8	98,4	98,0	94,9

циклопентану, в согласии с опытными данными Б. А. Казанского с сотрудниками [1000—1002].

Для рассматриваемых здесь расчетов, если природа реагирующих при этом атомов различна, величины соответствующих энергий связей поверхностных соединений уже должны быть приняты во внимание. Однако, по-видимому, здесь существенны не их точные величины, а разность значений энергий связей поверхностных соединений, реагирующих в разных направлениях.

Соотношения между величинами энергии активации и энергиями связей (XII.104), (XII.105), (XII.119), (XII.120), (XII.123), (XII.124) позволяют в случае их справедливости решить и обратную задачу: из величин энергий связей, оцененных с помощью одних реакций, предсказать значения энергии активации других реакций. Такой путь, разумеется, является грубо приближенным, поскольку для разных реакций величины энергий одних и тех же связей, соответствующих оптимальным местам поверхности катализатора, могут быть различными. Однако в ряде случаев, подобные расчеты могут дать величины, близкие к опытным. Примеры результатов таких расчетов представлены в табл. 29.

Таблица 29

Значения энергии активации, вычисленные из величин энергий связей

Реакция	Катализатор	Энергия активации, ккал/моль		Использованные энергии связей
		вычисленная	опытная	
НСООН = Н ₂ + СО ₂	Ni	19,7 [972]	20,0 [689]	Q _{C-[K]} , Q _{H-[K]} , Q _{O-[K]} из реакции пара-орто-конверсии и гидрирования
изо-C ₈ H ₁₇ OH = Н ₂ + СН ₃ СОСН ₃	Ni	18,0 [480]	17,5 [480]	Q _{O-[K]} , Q _{C-[K]} из адсорбционно-химического равновесия кислорода и из реакции гидрирования этилена
СН ₃ NH ₂ + Н ₂ = СН ₄ + NH ₃	Ni	17,2 [974]	17,1 [1003]	Q _{N-[K]} , Q _{C-[K]} из реакций изотопного обмена в аминах и в метане
СН ₃ NH ₂ + Н ₂ = СН ₄ + NH ₃	Pt	20,0 [974]	19,5 [1003]	То же
СН ₃ NH ₂ + Н ₂ = СН ₄ + NH ₃	pd	21,1 [974]	21,4 [1003]	» »

Как видно, вычисленные независимым путем величины энергии активации находятся в согласии с опытными, хотя такое согласие не следует переоценивать.

Итак, мы видим, что оценка усредненных величин энергий связей оказывается полезной для суждения о наличии оптимальных участков на поверхности катализатора, для оценки значений энергии активации и в ряде других расчетов.

Глава XIII

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ КИНЕТИКИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

1. Постановка кинетических опытов

Непосредственная задача кинетического эксперимента сводится, по сути дела, к получению данных о величинах выходов продуктов реакции (степеней превращения) как функции параметров процесса. Такими параметрами, как уже неоднократно указывалось, являются время контакта, исходный состав смеси, температура, давление. Указанные функциональные зависимости могут быть получены путем варьирования данных параметров; при этом целесообразно, чтобы в каждой серии опытов подвергался изменению только один параметр*.

Изменение времени контакта достигается варьированием скорости потока, количества катализатора или времени протекания реакции (в замкнутом объеме). Изменение состава исходной смеси осуществляется варьированием соотношений исходных веществ, введением продуктов реакции, посторонних веществ или инертных разбавителей. Количество, размеры гранул и форма применяемого катализатора зависят от его активности, от особенностей методов исследования и конструктивного оформления приборов.

Основным параметром, который необходимо варьировать при постановке кинетических опытов, можно считать время контакта t . Изменение остальных параметров может проводиться для выяснения справедливости предположений о кинетической зависимости, сделанных на основе анализа результатов опытов с варьированием t . Однако такая рекомендация не является универсальной: порядок проведения кинетических опытов и их задачи зависят от особенностей изучаемой реакции. Так, например, для реакций изотопного обмена кинетическая зависимость, получаемая из опытов с варьированием времени контакта, как уже указывалось, должна отвечать уравнению реакции I порядка [417, 542, 644]. Истинная кинетическая зависимость может быть найдена из опытов с варьированием давления (например, в работах [321, 509, 1004, 1005]). Поэтому в данном случае основными должны быть опыты с варьированием давления.

Обработка данных и выводы в той или иной кинетической зависимости могут быть надежными, если число измерений при варьировании каждого из параметров достаточно велико и диапазон их изменений достаточно широк. При этом существенно, чтобы условия каждого из кинетических опытов поддерживались постоянными и чтобы колебания активности катализатора, температуры, скорости потока, давления не сказались заметным образом на воспроизводимости измеряемых величин.

* Возможно одновременное варьирование и нескольких параметров, однако при этом необходима сложная математическая обработка полученных данных (см. [1245, 1246]). Вероятность чрезмерных колебаний активности катализатора при такой постановке опытов увеличивается.

Особенно важным в кинетических опытах является вопрос о постоянстве и воспроизводимости активности катализатора. Последняя может изменяться в ходе опыта или при переходе от одного опыта к другому вследствие самых различных обстоятельств (например из-за неучитываемых колебаний температуры, неполного восстановления катализатора, из-за отравления или промотирования попадающими примесями, спекания из-за случайных перегревов, взаимодействия с реакционной смесью и т. д.). Поэтому одним из основных условий всякого кинетического эксперимента является необходимость сохранения постоянной активности катализатора и контроль ее воспроизводимости. Игнорирование изменений активности катализатора может приводить к ошибочным выводам о характере кинетических закономерностей. Так, например, при изучении кинетики реакции



на платине, было найдено [1006], что скорость реакции при малых давлениях CO_2 выражается уравнением:

$$v = k P_{\text{H}_2} P_{\text{CO}_2}, \quad (\text{XIII.2})$$

а при больших давлениях CO_2 уравнением:

$$v = k \frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{CO}_2}}, \quad (\text{XIII.3})$$

т. е. с увеличением давления CO_2 скорость реакции проходит через максимум.

Позднее, однако, было показано [304], что скорость этой реакции в аналогичных условиях выражается совсем другой кинетической зависимостью:

$$v = \frac{k P_{\text{H}_2}}{k' P_{\text{H}_2} + P_{\text{CO}}}. \quad (\text{XIII.4})$$

Выводы в работе [1006] оказались ошибочными из-за неучтенного отравления катализатора парами серной кислоты (примененной для поглощения образующейся воды).

Другим примером может служить работа [1007], в которой было найдено торможение реакции разложения аммиака аргоном при высоких температурах, по-видимому из-за его недостаточной очистки. А. А. Баландин и В. Х. Матюшенко [1184] также отмечают возможность неучтенного отравления в их работе по дегидрированию циклогексана на платине, где наблюдалось тормозящее действие аргона (прошедшего тщательную очистку).

Показателем сохранения постоянства активности катализатора является получение в условиях, воспроизводящих условия предыдущих опытов, результатов, отличающихся от первоначальных не более чем на ошибку измерения.

Поэтому при проведении серии опытов в разных условиях необходимо периодически возвращаться к некоторым условиям, принятым за стандартные, с проверкой воспроизводимости результатов (кроме проверки воспроизводимости в каждом опыте). Такое требование имеет особенно важное значение в опытах с варьированием температуры, поскольку повышение температуры часто способствует разработке активности катализатора, в частности, в результате миграции и перераспределения примесей и добавок, дополнительного восстановления, других видов термической активации и т. п. В отсутствие постоянного контроля

активности катализатора при изменении температуры возможно получение неточных значений энергии активации, поскольку колебания активности могут остаться незамеченными на логарифмическом графике. Поэтому нецелесообразно вычислять энергию активации из средних величин констант скорости, полученных в разных сериях опытов при различных температурах. Желательна постановка специальных серий опытов, в которых при сохранении постоянными всех других параметров (времени контакта, состава смеси, давления) определяется степень превращения при разных температурах с возвращением после каждой температурной точки к первоначальной температуре, принятой за стандартную. Разумеется, необходимо иметь уверенность, что в выбранном интервале сохраняются тот же механизм и та же кинетика реакции. Поэтому определение энергии активации следует проводить после опытов, проведенных на концах температурного интервала, если было установлено, что сохранилась данная кинетическая зависимость.

Надежность результатов кинетических опытов зависит от степени стабильности условий этих опытов и от точности измерений. Точность проведения кинетического опыта зависит от постоянства:

1) поступления исходных веществ в реакционное пространство (общей скорости потока, соотношения компонентов реакции и т. д.);

2) температуры;

3) давления;

4) активности катализатора.

Точность результатов опыта зависит также от точности следующих измерений:

1) времени контакта (скорости потока, времени протекания реакции, количества катализатора и т. п.);

2) состава исходной смеси и его изменения в ходе реакции;

3) температуры;

4) давления.

Ошибки измерений будут накладываться друг на друга, давая некоторую суммарную ошибку. При стремлении к достаточной точности измерения не следует однако добиваться получить ее большей, чем это необходимо. Очевидно нет необходимости поддерживать постоянство условий опыта с большей точностью, чем они измеряются. Например, если скорость потока измеряется с точностью $\pm 5\%$, то не имеет смысла добиваться постоянства ее в пределах $\pm 1\%$ и т. п. С другой стороны, точность измерений не должна намного превышать точность поддержания постоянства условий опытов. Так, если температура опыта колеблется в пределах $\pm 1^\circ$, то нет необходимости измерять ее с точностью до $0,01^\circ$. При этом колебания значений разных параметров (которые должны поддерживаться постоянными) могут вносить различный вклад в суммарную неточность результатов опыта. Последнее обусловлено характером данной реакции и ее кинетической зависимостью. Например, если характер кинетической зависимости таков, что $x \sim \tau$ (x — степень превращения, τ — время контакта), то непостоянство времени контакта в данном опыте скажется тем больше на неточности результатов, чем меньше константа n .

Если скорость реакции не зависит от общего давления, то небольшие колебания его не приведут к искажению результатов. Колебания какого-либо одного или нескольких параметров могут сделать нецелесообразным слишком точное поддержание постоянства других параметров. Так, если колебания активности катализатора приводят к колебаниям величин скорости реакции на $\pm 10\%$, то нет необходимости поддерживать постоянство других параметров таким, чтобы скорость реакции колебалась за их счет, например, не более чем на $0,1\%$. Рассмотрим это на примере постоянства температуры в ходе опыта.

Колебания температуры будут приводить к колебаниям скорости реакции, определяемым уравнением Аррениуса. Так, если скорость реакции зависит от температуры по закону Аррениуса:

$$v = Ae^{-\frac{E}{RT}} \quad (\text{XIII.5})$$

(A — постоянная в данных условиях, если считать ее изменения небольшими, по сравнению с изменениями экспонента, E — энергия активации), то получаемая на опыте величина v' , отличающаяся от v только из-за колебаний температуры на ΔT , определится выражением:

$$v' = Ae^{-\frac{E}{R(T \pm \Delta T)}} \quad (\text{XIII.6})$$

Найдем, какой должна быть величина ΔT , чтобы значения ($v' - v$) не превышали отклонения скорости реакции от истинной вследствие колебаний других факторов.

Пусть колебания активности таковы, что вызванные ими колебания величины скорости реакции составляют $\pm a\%$. Тогда

$$v' = v \left(1 \pm \frac{a}{100} \right) \quad (\text{XIII.7})$$

и из уравнений (XIII.6) и (XIII.7) получим:

$$\Delta T \approx \frac{4,58}{E} T^2 \lg \left(1 \pm \frac{a}{100} \right). \quad (\text{XIII.8})$$

Таким образом, возможная неточность поддержания постоянства температуры зависит от допустимой величины колебаний скорости реакции и значения энергии активации и температуры. Чем больше E и чем меньше T , тем меньше должна быть ΔT . Так, если необходимо, чтобы колебания значений скорости реакции не превышали $\pm 5\%$ при энергии активации около 20 ккал/моль и температуре 227° С, то из соотношения (XIII.8) вычисляем $\Delta T = \pm 1^\circ \text{С}$. Поэтому обычно не возникает необходимости очень точно поддерживать постоянство температуры (например, с точностью 0,01° С).

Достижение бесполезной в данных условиях точности поддержания постоянства какого-либо из параметров или точности измерений приводит лишь, как правило, к непроизводительному расходу времени и усилий. Следовательно, при постановке кинетических опытов необходимо оценивать возможные неточности измерений и относительные величины колебаний параметров.

При проведении серии опытов и переходе от одного опыта к другому необходимо учитывать время, требуемое для достижения стационарных условий и стационарной активности катализатора. Так, при изменении параметров процесса необходимо, чтобы перед началом измерений в следующем опыте в системе установилось стационарное состояние со стационарной концентрацией компонентов реакций, отвечающей данным условиям опыта. Например, если объем в реакционной системе равен 0,5 л и устанавливается скорость потока 10 л/час, то система заполнится смесью данного состава не ранее чем через 3 мин.; однако, поскольку для вытеснения предыдущей смеси необходимо пропустить не менее пяти-шестикратного объема новой смеси, установление стационарных условий займет не менее 15—20 мин. Такое время обычно минимально и для установления стационарной активности катализатора.

Г. П. Корнейчук с сотрудниками [1008] предложили простой прибор для наблюдения за ходом установления стационарного состояния катализатора и его разработки в первые моменты ведения процесса.

При постановке опытов необходимо быть уверенными, что в данных условиях диффузионные факторы играют незначительную роль (если реакция не изучается специально в диффузионных или переходных областях).

Напомним о прямых или косвенных признаках, указывающих на наличие внутренне- или внешне-диффузионного торможения:

- 1) зависимость скорости реакции от размеров гранул катализатора,
- 2) зависимость скорости реакции от линейной скорости потока или от интенсивности перемешивания,
- 3) отсутствие пропорциональности между скоростью реакции и количеством катализатора (в определенных пределах),
- 4) отсутствие влияния изменений активности катализатора (до определенных пределов) на скорость реакции,
- 5) малый температурный коэффициент реакции,
- 6) наличие сильного разогрева катализатора,
- 7) наличие изломов на графике Аррениуса,
- 8) влияние изменения пористости катализатора на селективность процесса.

Как уже отмечалось, каждый из перечисленных признаков сам по себе не всегда может быть достаточным основанием для однозначного суждения о влиянии диффузионных факторов. Так, даже влияние изменений размеров гранул катализатора на скорость реакции может быть вызвано разной степенью их восстановления. Наличие изломов Аррениусовских прямых может быть следствием изменения механизма реакции в кинетической области, а не влияния диффузии. Влияние перемешивания может иногда, в случае очень тонкого диффузионного слоя, отчетливо не проявляться, см. например [1238]. Поэтому суждение о влиянии диффузионных факторов будет более надежным, если оно сделано на основании совокупности разных данных.

Особое значение в кинетических опытах имеет чистота исходных веществ. Даже наличие ничтожных количеств примесей может вызвать отравление или модифицирование катализатора или инициирование побочных процессов, маскирующих кинетическую зависимость, а также затрудняющих проведение анализов. Поэтому при постановке кинетических экспериментов должны быть учтены возможные вредные примеси и предусмотрена тщательная очистка исходных веществ.

Катализаторы в кинетических опытах могут применяться в виде гранул, порошков, пленок, нитей и т. д. Если опыты ставятся с целью изучения кинетики промышленного процесса, то целесообразно чтобы катализатор был по своей форме и пористости (а если можно, то и по размерам) близок к применяемому на практике. При выборе формы катализатора для лабораторных исследований необходимо учитывать, что применение их в виде пленок или нитей исключает или почти исключает в большинстве случаев возможности внутренне-диффузионного торможения, позволяет получить чистую поверхность, но величина общей поверхности, а следовательно, и общая активность, оказываются во много раз меньшими, чем у восстановленных катализаторов. При этом возрастают требования к чувствительности измерений, тщательности очистки исходных веществ и т. д.

Применение слишком больших количеств катализаторов в кинетических опытах невыгодно, так как тогда реакция будет заканчиваться слишком быстро. Применение слишком малых количеств катализатора также может приводить к ошибкам из-за недостаточной чувствительности анализов и колебаний условий при длительных экспериментах, а в некоторых случаях из-за трудностей конструктивного оформления.

Применение катализатора в очень активном состоянии также может оказаться невыгодным из-за слишком большой чувствительности к при-

месям, к термическим воздействиям, а также из-за возможных резких колебаний активности. Поэтому в каждом конкретном случае необходимо выбирать наиболее благоприятные для осуществления поставленных задач условия эксперимента и метод исследования.

2. Выбор метода исследования

Наиболее важным вопросом, возникающим перед проведением кинетических опытов, является вопрос о методе исследования. Выбор метода может зависеть от особенностей изучаемой реакции, условий проведения эксперимента, количества исходных веществ, имеющихся в распоряжении, активности катализатора и тех специфических задач, которые необходимо разрешить.

В большинстве случаев, получаемые на опыте в аналогичных условиях кинетические закономерности в принципе не должны зависеть от метода исследования при точной работе, учете и устранении возможных источников ошибок и правильной обработке результатов. Однако возможны случаи, когда применение одного метода может привести к принципиально другим зависимостям, чем в случае использования другого метода, если сравниваемые методы относятся к разным стадиям процесса (см. дальше).

При анализе кинетических закономерностей необходимо учитывать специфику примененного метода. Так, например, при избытке данного компонента реакции скорость процесса может практически не зависеть от небольших изменений его концентрации, хотя последняя входит в кинетическое уравнение. Если реакция проводится при постоянном давлении (или концентрации) одного из компонентов, то протекание ее с постоянной скоростью не означает, что скорость реакции не зависит от парциального давления (или концентрации) этого компонента. Так, например, в реакциях гидрирования в растворах участвует растворенный водород, концентрация которого постоянна вследствие пополнения убыли ее из газовой фазы.

На основе изложенного в предыдущем параграфе критериями пригодности выбираемого метода исследования должны быть следующие:

- 1) точность результатов, достаточная для их обработки;
- 2) стабильность условий в течение всего опыта;
- 3) возможность воспроизведения условий предшествующих опытов;
- 4) легкость изменения условий опытов при переходе от одного к другому;
- 5) сохранение катализатора в стабильном активном состоянии в ходе опыта и от одного опыта к другому;
- 6) отсутствие любых побочных влияний на компоненты реакции и на катализатор, приводящих к возможным изменениям последних в ходе опытов и между ними.

Применяемые методы обычно удовлетворяют этим условиям.

Выбор метода и его конструктивного оформления может зависеть от того, насколько этот метод в применении к изучаемой реакции удовлетворяет следующим общим требованиям и обеспечивает:

- 1) осуществление заданных условий проведения реакции, интересующих исследователя;
- 2) изменение параметров ведения процесса в достаточно широком диапазоне;
- 3) легкость получения результатов в возможно короткий срок и легкость их математической обработки;
- 4) четкое разграничение областей протекания реакции и исключение диффузионных факторов;

5) отсутствие или легкость устранения факторов, искажающих кинетические закономерности из-за особенностей самого метода, конструкции и размеров аппаратуры и т. п. (градиенты концентраций, скоростей и температур, возникающие в результате неблагоприятных гидродинамических условий или условий теплопередачи);

6) легкость приведения катализатора в активное состояние (возможность восстановления или регенерации в самом приборе и т. д.);

7) возможность применения катализатора в желаемой форме (гранулы, пленки, нити и т. п.);

8) возможность контроля постоянства активности катализатора;

9) осуществление достаточно простым путем контроля скорости реакции и анализа продуктов;

10) легкость удаления компонентов реакции из системы и смены катализатора;

11) простоту конструктивного оформления и возможность проведения необходимого количества опытов с имеющимся количеством веществ и катализатора.

Ниже рассматриваются различные методы изучения кинетики гетерогенных каталитических реакций с точки зрения указанных требований. При этом основное внимание обращено на принципиальные особенности рассматриваемых методов и их сравнительные достоинства и недостатки, а не на детали их конструктивного оформления.

Описание отдельных приборов и аппаратуры, применяемой в кинетических исследованиях, не входит в нашу задачу. О них лишь в некоторых случаях кратко упоминается; подробно различные детали аппаратуры описаны в работах [1009—1021]. Описание методов исследования механизма реакций (помимо изучения кинетики) и катализаторов также будут упоминаться лишь попутно (см. об этом [195, 208, 209, 287, 303, 417, 645, 1182, 1254—1263, 1273—1275]).

3. Статический метод

Основной принцип метода сводится к проведению реакции в замкнутом объеме с определенными количествами исходных веществ. При этом изучается зависимость изменений концентрации или парциальных давлений компонентов реакции от времени, общего давления, исходного состава, температуры, количества катализатора.

Если реакция протекает в газовой фазе с изменением числа молекул, то скорость ее наиболее удобно и точно контролируется по изменению общего давления за различные промежутки времени. Для процессов, идущих без изменения числа молекул, такой путь возможен, если хотя бы один из продуктов непрерывно удаляется из сферы реакции. Так, например, реакция (XIII.1) изучалась в работе [304] по изменению общего давления в системе при вымораживании образующейся воды.

Для контроля скорости реакций, в которых удаление какого-либо продукта невозможно (например, в реакциях изотопного обмена), применяются физические методы (измерение теплопроводности в газовой смеси [82, 1022, 1023, 1247], интерферометрия [1024], спектроскопия [1025], масс-спектрометрия [1026] и другие) или периодический отбор проб с последующим их анализом. Этими способами скорость реакции может быть измерена с высокой точностью. Описание аппаратуры, применяемой в случае использования статического метода, можно найти в монографии А. Фаркаса и Г. Мелвила [1009]. В. Э. Вассерберг [1010] разработал ряд чувствительных приборов для изучения закономерностей протекания реакций в статической системе.

На рис. 27 изображен прибор для изучения реакции (окисления аммиака) в статической системе.

Основные особенности статического метода следующие.

1. Метод является интегральным (работа проводится по принципу интегрального реактора); опытные данные получаются за конечные, интегральные, интервалы времени. Поэтому для обработки результатов требуется сравнение их с кинетическими уравнениями в интегральной форме или графическое дифференцирование опытных данных (если это возможно с достаточной точностью). Интегрирование кинетических зависимостей, необходимое при обработке данных, полученных рассматриваемым методом, основано на упрощающем предположении о «квазистационарном» состоянии системы [487].

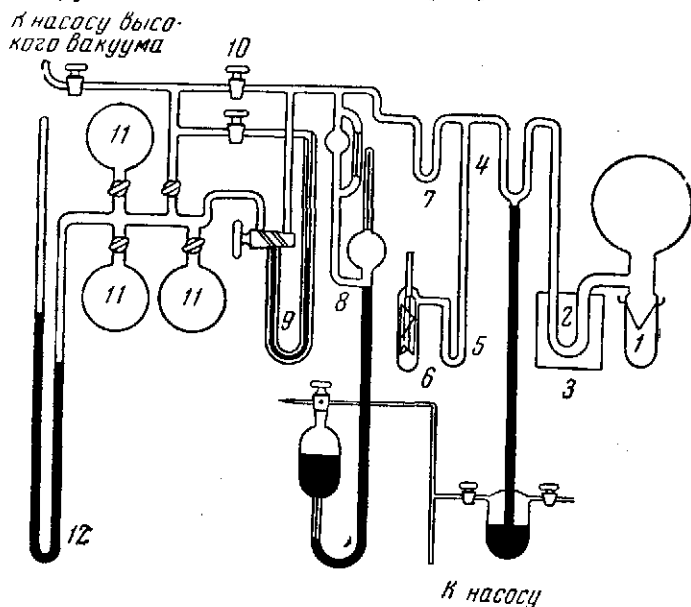


Рис. 27. Прибор для изучения кинетики реакции окисления аммиака статическим методом [492]

- 1 — сосуд с платиновой нитью, 2 — ловушка, 3 — криостат, 4 — ртутный затвор, 5 — ловушка, охлаждаемая сухим льдом с ацетоном, 6 — манометр Пирани, 7 — ловушка, 8 — манометр Мак-Леода, 9 — дозировочная бюретка, 10 — край, 11 — запасные колбы с O_2 , NH_3 и NO , 12 — манометр

2. Метод является периодическим — реакция проводится не непрерывно, а лишь до установления равновесия или израсходования исходных веществ (при удалении продуктов). Практическим исключением является случай, когда давление исходного вещества оказывается неизменным благодаря постоянной упругости пара этого вещества, термостатированного при определенной температуре. Таким путем изучалась, например, кинетика разложения аммиака [492]. Хотя и здесь процесс является периодическим, но практически он может проводиться при низких давлениях в течение длительного времени.

3. В каждом опыте может быть получена зависимость степени превращения от различных промежутков времени, от $t=0$ до $t=\infty$ т. е. вся кинетическая кривая.

4. Контроль постоянства активности катализатора в ходе кинетических измерений (т. е. на отдельных отрезках кинетической кривой) затруднен. Для этого необходимо вновь повторять кинетическую кривую (или ее часть).

5. Метод позволяет работать при низких, средних и высоких давлениях как с газообразными, так и с жидкими компонентами реакции. Применение низких давлений дает возможность использовать малые количества исходных веществ, что часто весьма существенно.

6. Постоянство условий опытов может быть легко осуществлено — термостатированием реакционного объема (который обычно мал), поддержанием постоянного давления, как указано выше, и т. д.

7. Метод позволяет обеспечить высокую точность контроля скорости реакции (по измерению давления, теплопроводности и т. п.).

8. Катализатор может быть применен в любой форме и в любых количествах. Удобной формой работы статическим методом с металлическими катализаторами является нанесение их на стенки в виде пленок или же применение в виде нитей, натянутых внутри реакционного сосуда и обогреваемых при постоянной температуре электрическим током. Это позволяет измерять одновременно и температуру реакции [1009].

9. Применение катализаторов в форме пленок или нитей, как правило, исключает влияние внутренние-диффузионных факторов. Применение низких давлений обычно сводит к минимуму влияние внешней диффузии.

10. Такая форма применяемых катализаторов (в виде пленок, нитей и т. п.) делает их очень чувствительными к отравлению, поэтому повышаются требования к тщательности очистки исходных веществ. В то же время благодаря периодичности метода и возможности использования малых количеств исходных веществ очистка их облегчается, поскольку может быть проведена заранее.

11. Восстановление и регенерация катализатора в реакционной системе часто бывают затруднены (если не предусмотрены специальные устройства для удаления продуктов восстановления и регенерации).

12. Для удаления продуктов реакции требуются специальные устройства, без которых реакция обычно протекает с накоплением ее продуктов в системе.

13. Условия работы могут легко варьироваться (в пределах возможностей применяемой аппаратуры).

14. Для выявления влияния диффузии и разграничения кинетической и диффузионных областей могут быть использованы соответствующие признаки, указанные выше.

15. Применяемая аппаратура может быть использована для других дополнительных исследований (адсорбционных измерений и др.).

16. При использовании метода возможны градиенты, обусловленные его конструктивными особенностями, а именно — градиенты температур вследствие разогрева катализатора и трудностей отвода тепла и градиенты концентраций, особенно в начальный период. Для устранения их необходимо применять менее активные катализаторы, низкие давления или интенсивное перемешивание.

17. В первые моменты соприкосновения реагирующих веществ с катализатором измерения скорости реакции могут быть неточными также из-за медленности установления стационарной активности катализатора, воздействия на него реакционной смеси и т. д.

Таким образом, статический метод имеет ряд преимуществ и недостатков. Основные его преимущества: возможность работы с очень малыми количествами исходных веществ и с катализатором в любой форме, получение всей кинетической кривой в одном опыте, возможная высокая чувствительность и точность измерений. Основные недостатки метода: его интегральный характер, т. е. необходимость сравнения результатов с кинетическими уравнениями в интегральной форме или необходимость обычно недостаточно точного графического диф-

ференцирования опытных данных, возможные градиенты температур и концентраций, трудность контроля постоянства активности катализатора, в некоторых случаях трудность конструктивного оформления, например, необходимость термостатирования всей системы, и т. п.

4. Варианты статического метода

1) Изучение кинетики реакций в жидкой фазе

Реакции, протекающие в жидкой фазе (например, процессы гидрирования органических веществ), обычно осуществляют в статической системе при атмосферном или повышенном давлении. О ходе процесса судят по изменению количеств компонентов реакции или по изменению давления.

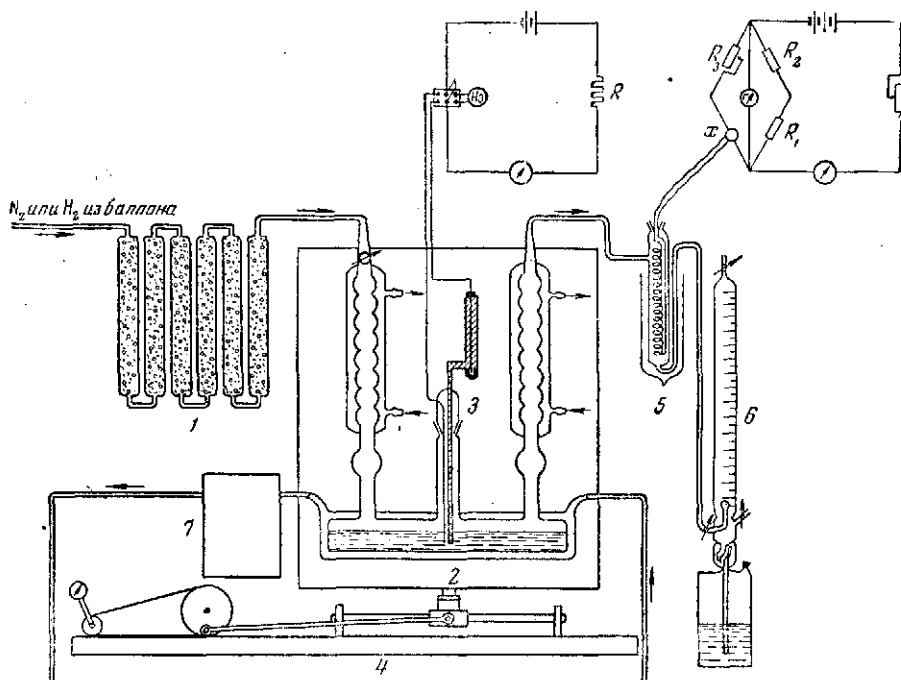


Рис. 28. Прибор для изучения кинетики дегидрирования спиртов в жидкой фазе [480]

1 — система очистки, 2 — реакционный сосуд, 3 — электроды для измерения потенциала катализатора, 4 — аппарат для встряхивания, 5 — сосуд с ловушкой для измерения теплопроводности, 6 — газоприсмник, 7 — термостат

Для исключения внешне-диффузионных факторов необходимо интенсивное перемешивание реакционной системы, что наилучшим образом достигается встряхиванием реактора с достаточно большой скоростью [823] (см. также [1128]). Такая методика применяется при изучении кинетики реакций гидрирования; аналогичная методика применена в нашей работе [480] для изучения кинетики дегидрирования спиртов (см. рис. 28).

Из-за невысокой чувствительности метода (в отличие от статического метода в газовой фазе), обычно используется катализатор в виде зерен, порошков, но не в виде пленок или нитей.

В активное состояние катализаторы приводятся в большинстве случаев заранее, до начала кинетических опытов, причем металлические катализаторы оказываются, как правило, пирофорными: при

загрузке их должен быть исключен доступ воздуха. Способ точной дозировки пирофорных катализаторов, хранящихся под слоем консервирующей жидкости, предложен И. Р. Давыдовой и автором [1027]. Впоследствии были предложены варианты этого способа [1028, 1029].

Для характеристики изменений адсорбированного на порошкообразном катализаторе слоя в ходе реакций гидрирования в жидкой фазе Д. В. Сокольский и В. А. Друзь [1030] разработали потенциометрический метод, широко применяемый в работах Д. В. Сокольского с сотрудниками [303]. Этот метод был использован в нашей работе [480] для выяснения механизма дегидрирования спиртов. Сходный метод был предложен для реакций в газовой фазе А. И. Красильщиковым и Л. Г. Антоновой [296, 1032], В. А. Друзь и Д. В. Сокольским [1033]. Измерение потенциала спрессованных порошкообразных катализаторов в жидкой фазе для других реакций проводили К. Швабе [1031] (см. также [1075]) и В. Томаси с сотрудниками [1034—1036]; метод последних критикуется в статье [1037], В. Томаси [1248] считает эту критику несостоятельной.

Рассмотренный вариант статического метода характеризуется в основном перечисленными для этого метода особенностями, однако чувствительность измерений оказывается значительно меньшей, чем в газовой фазе. Конструктивное оформление значительно проще, чем обычного статического метода для реакций в газовой фазе.

При изучении кинетики реакций в жидкой фазе возможно применение комбинированной системы: в реакторе находится жидкий компонент с суспендированным в нем катализатором и через него пропускается другой, газообразный компонент. Преимущество такого метода, примененного Р. Прайсом и Д. Шивецом [1038] при изучении кинетики гидрирования циклогексена, по сравнению с описанным выше методом заключается в возможности варьирования времени контакта катализатора с водородом и изменений парциального давления последнего.

2) Циркуляционный (квазистатический) метод

Изучение кинетики реакций циркуляционным методом осуществляется по принципу статического метода, но с перемешиванием реакционной системы над катализатором путем циркуляции. Этим достигается возможность устранения внешне-диффузионных факторов и при давлениях, более высоких, чем обычно применяемые в статической системе.

В циркуляционной системе условное время контакта можно выразить отношением:

$$\tau = \frac{W}{U}, \quad (\text{XIII.9})$$

где W — объем катализатора, U — скорость циркуляции [735],
или

$$\tau = \frac{W}{M} t, \quad (\text{XIII.10})$$

где M — объем газовой смеси, проциркулировавшей за данный промежуток времени t в условиях опыта.

Следовательно, в циркуляционной системе возможно варьирование условного времени контакта и путем изменения U .

На рис. 29 изображен прибор, примененный И. Р. Давыдовой и автором [321] для изучения кинетики реакции пара-орто-конверсии и изотопного обмена водорода. Прибор для изучения кинетики синтеза метанола показан на рис. 30.

Циркуляция обычно осуществляется с помощью стеклянных насосов различных систем. В литературе описаны удобные конструкции

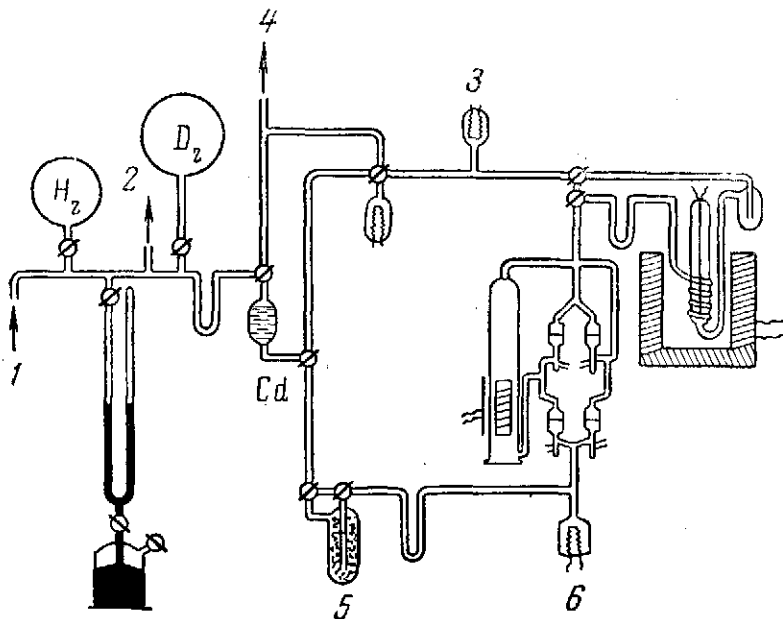


Рис. 29. Прибор для изучения кинетики реакции пара-орто-конверсии и изотопного обмена водорода циркуляционным методом [321]

1 — водород из диффузионной очистки, 2 — отвод к манометру Мак-Леода, 3 — сосуды для измерения теплопроводности газовой смеси, 4 — отвод к вакууметру, 5 — ловушка с активированным углем для получения водорода с 50,3% $p\text{-H}_2$, 6 — сосуд с вольфрамовой проволокой для получения равновесной смеси водорода с дейтерием, Cd — ловушка с металлическим кадмием

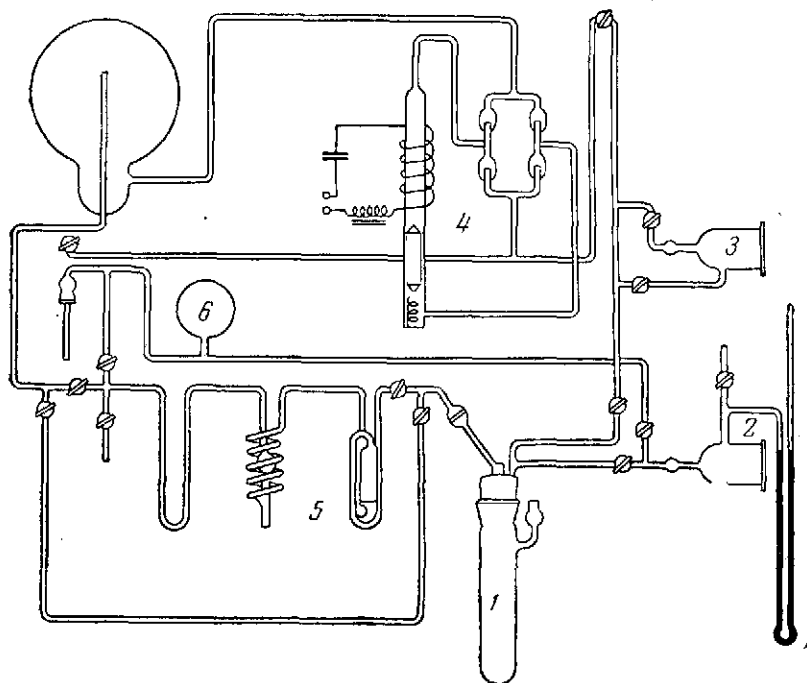


Рис. 30. Прибор для изучения кинетики реакции синтеза метанола [735]

1 — реакционный сосуд, 2 — мембранный манометр, 3 — реометр с мембранным манометром, 4 — циркуляционный насос с клапанной коробкой, 5 — ловушка для улавливания метанола, 6 — калиброванная емкость

насосов [1039—1047]. При переходе к низким давлениям (порядка миллиметров ртутного столба) следует учитывать необходимость принудительного поднятия клапанов циркуляционного насоса, как и при атмосферном давлении, если в реакции участвуют пары легко конденсирующихся или осмоляющихся веществ. Принудительное поднятие клапанов может быть достигнуто разными конструкциями клапанной коробки насоса [96, 1040].

В некоторых работах вместо циркуляции применялось перемешивание газовой смеси стеклянной турбинкой [99, 660]. Для циркуляции паров жидкости при атмосферном давлении удобны простые устройства [1048, 1049], усовершенствованные в работе [1050] (рис. 31).

Отбор проб в ходе циркуляции может осуществляться с помощью специальных кранов, описанных в работе [1051]. Конструкции реакторов должны исключать возможность уноса катализаторов при больших скоростях циркуляции.

Циркуляционный метод в основном характеризуется теми же особенностями, что и статический метод. Однако он имеет свои преимущества и недостатки по сравнению со статическим методом. Преимущества его заключаются в возможности:

- 1) устранения внешне-диффузионных факторов путем создания интенсивной циркуляции, позволяющей поэтому работать при больших давлениях, чем при использовании статического метода;
- 2) дополнительного варьирования времени контакта путем изменения скорости циркуляции;
- 3) устранения перегревов катализатора путем хорошего отвода тепла благодаря интенсивной циркуляции;
- 4) удаления продуктов из реакционной зоны;
- 5) быстрого восстановления катализатора путем циркуляции через него восстанавливающего агента.

Наряду с этим можно отметить следующие недостатки рассматриваемого метода по сравнению со статической системой:

- 1) усложнение конструкции аппаратуры, в частности для осуществления циркуляции, для предварительного обогрева газовой смеси, поступающей на катализатор с большой скоростью и т. п.,
- 2) возможные градиенты температур вдоль сечения слоя катализатора и по слою, градиенты скоростей потока вдоль сечения слоя, а также градиент концентраций (этот вопрос, упомянутый в главе XI, более подробно рассмотрен дальше, при обсуждении проточного метода).

Таким образом, циркуляционный метод целесообразно применять в случаях, когда количество исходных веществ мало и когда желательно

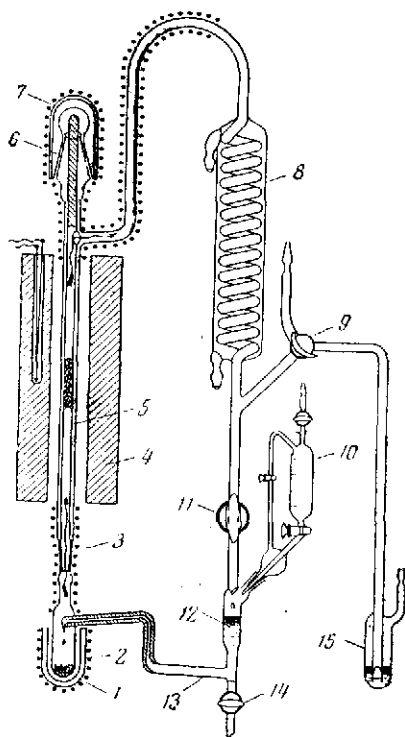


Рис. 31. Циркуляционная система Г.-М. Шваба [1048], по Г. И. Леви и В. Э. Вассербергу [1050]

1 — испаритель с толченым кварцевым стеклом, 2 — нагреватель испарителя, 3 — шлиф для укрепления гильзы с катализатором, 4 — блочная печь, 5 — гильза с катализатором, 6 — шлиф для извлечения гильзы с катализатором, 7 — обогрев шлифа, 8 — холодильник, 9 — кран, 10 — механизм подачи, 11 — кран с отверстием большого диаметра, 12 — сборник, 13 — переливная трубка с капилляром, 14 — кран для вывода жидких продуктов, 15 — жидкостный затвор

при работе в данной области давлений исключить влияние внешней диффузии, обеспечить отвод тепла, а также варьировать время контакта.

В. В. Патрикеев, А. А. Баландин и М. Л. Хидекель [1052] применили для изучения кинетики гидрирования в жидкой фазе комбинированную систему, в которой через гидрируемое вещество с катализатором циркулировал водород. Для циркуляции был использован простой насос, предложенный В. В. Патрикеевым [1053]. Такая система близка к описанной выше комбинированной системе [1038], но ее существенное преимущество в том, что в работе [1052] одновременно определялась адсорбция гидрируемых веществ на поверхности катализатора.

Одновременное изучение кинетики процесса и адсорбции компонентов в ходе реакции в циркуляционной системе проводил также К. Тамару [537, 696], например, для реакции разложения муравьиной кислоты и синтеза аммиака в газовой фазе.

3) Изучение реакций в адсорбированном слое

Изучение кинетики реакции на катализаторе в адсорбированном слое представляет собой важный частный случай применения статического метода. При этом исходные вещества, или по крайней мере одно из них, берутся в количествах, целиком адсорбирующихся на поверхности катализатора. Реакционная система выбирается так, чтобы хотя бы один из продуктов реакции или одно из исходных веществ практически не адсорбировалось на катализаторе. Тогда о ходе реакции можно судить по поглощению исходного вещества из газовой фазы в результате его взаимодействия с другим адсорбированным веществом и образованием адсорбированных продуктов реакции или же по выделению образующегося продукта, практически не адсорбирующегося на поверхности.

Метод был применен в ряде исследований [442, 702, 1054—1057]; особенно подробно изучались реакции дегидратации спиртов в адсорбированном слое в работах В. Э. Вассерберга и А. А. Баландина [396, 397, 581, 1058].

Так например, при дегидратации спиртов исходный спирт и образующаяся вода практически полностью адсорбируются, о ходе протекания реакции судят по увеличению давления в системе благодаря выделяющемуся в газовую фазу олефину.

При использовании этого метода расширяется возможность контроля скорости реакции: о ней можно судить и по изменению веса катализатора [581] в результате уменьшения адсорбции исходного вещества в ходе процесса. По сравнению с обычным статическим методом данный метод характеризуется следующими особенностями.

1. Получаемые данным методом закономерности могут отличаться от закономерностей, вытекающих из изучения кинетики другими методами, так как здесь в определенных случаях можно изучать не скорость всего процесса в целом, а скорость его быстрых стадий. Например, для дегидратации спиртов определяется скорость десорбции образующегося олефина, которая, по-видимому, не является лимитирующей стадией. Поэтому результаты, полученные таким путем (в частности, кинетические уравнения и величины энергии активации), могут отличаться от результатов изучения кинетики реакций другими методами, когда скорость процесса воспринимается как скорость медленной стадии. Следовательно, этот метод в сочетании с другими методами дает возможность изучения кинетики отдельных элементарных стадий каталитического процесса.

2. Поскольку процесс протекает в адсорбированном слое, с непрерывным удалением продукта реакции (или неадсорбирующегося исходного вещества) из газовой фазы, реакция может изучаться, например,

при температурах, при которых равновесие сдвинуто в неблагоприятную сторону.

3. Диффузионные факторы для самой реакции в адсорбированном слое уже несущественны. Однако они могут иметь значение для быстрых стадий удаления продукта от поверхности катализатора (или поступления на нее исходного вещества), если процесс осуществляется при не очень низких давлениях.

4. Возможность контроля хода процесса по изменению веса катализатора при протекании реакции делает метод весьма чувствительным и надежным, поскольку это позволяет одновременно сравнивать измерения скорости реакции разными путями (например, изменение веса катализатора и изменение давления в системе).

Указанные преимущества изучения кинетики реакции в адсорбированном слое (в тех случаях, когда это возможно) показывают ценности данного метода, особенно в сочетании с параллельным изучением кинетики той же реакции другими методами. Однако применение его ограничено тем, что не для всех реакций могут быть подобраны необходимые условия, причем необходимо иметь в виду возможные отличия получаемых таким путем кинетических закономерностей.

5. Проточный метод

Проточный метод весьма распространен в кинетических исследованиях. До недавнего времени кинетика большинства реакций при атмосферном давлении изучалась этим методом.

Метод заключается в проведении процесса при постоянном давлении путем пропускания компонентов реакции через катализатор с последующим анализом состава реакционной смеси (или измерением количества образовавшихся продуктов). Не останавливаясь на дета-

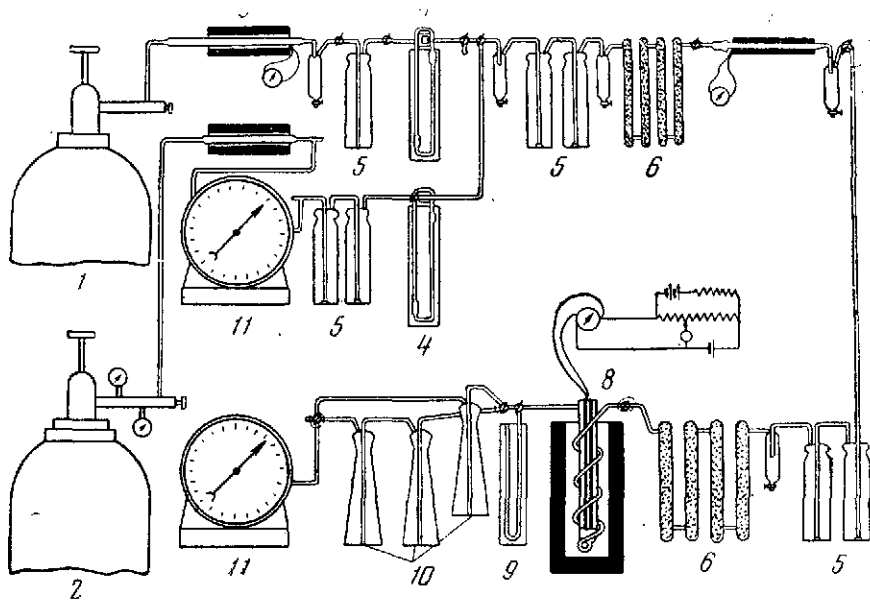


Рис. 32. Прибор для изучения кинетики синтеза аммиака в проточной системе [520]

1 — баллон с аммиаком, 2 — баллон с водородом или с азотом, 3 — трубка для разложения аммиака, 4 — реометры, 5 — склянки с концентрированной серной кислотой, 6 — поглотители с едким кали, 7 — трубка с форконтактом, 8 — реактор, 9 — манометр, 10 — поглотительные склянки для улавливания аммиака, 11 — газовые часы

лях экспериментальной методики, отметим лишь некоторые ее особенности.

Варьирование времени контакта достигается изменением объемной скорости (скорости потока или количества катализатора). Исходная смесь обычно дозируется с помощью простых устройств, основанных на принципе сосуда Марриотта [1059], автоматических газометров [1060] или непосредственно, из баллонов со сжатыми газами (рис. 32). Для реакций в паровой фазе исходные жидкие вещества дозируются путем вытеснения их инертным газом в нагретое реакционное пространство [1061—1063], введения точных объемов жидкости в испаритель за определенные промежутки времени [1017, 1018, 1064—1067] (рис. 33), насыщением инертного газа [518, 1020, 1068, 1154] и т. д. скорость потока измеряют реометрами, ротаметрами, газовыми часами (конструкция удобного реометра без жидкости, на основе мембранного манометра описана в работах [666, 735]). Анализ отходящей реакционной смеси осуществляют самыми различными методами; поглощением одного из продуктов реакции [104, 840], интерферометрически [1024, 1154], по теплопроводности газовой смеси [518, 1020], по изменению электропроводности поглотительных растворов [1069, 1070], хроматографическими методами [1071—1074].

В работе [1072] описана методика отбора проб в разных местах слоя катализатора, т. е. при различных временах контакта. В работах [766—768] изучение кинетики реакций дегидрирования и дегидратации спиртов проточным методом проводилось при низких пульсирующих давлениях с помощью отсасывания образующихся продуктов реакции.

Теория проточного метода дана в работах [482, 593, 594, 660, 672, 754, 759, 761, 763, 764, 788, 904, 1076]. Правильное осуществление метода и надежность результатов могут быть достигнуты при условии, что процесс идет в режиме идеального вытеснения [756] («поршневого потока» [753]). Это означает, что имеющиеся в реакторе частицы должны полностью вытесняться поступающими частицами без их смешения. Такой режим возможен, когда в системе практически отсутствуют продольная диффузия частиц и диффузия вдоль сечения реактора, причем профиль скоростей в отдельных частях потока остается однородным. Выполнение этих условий должно обеспечиваться соответствующей конструкцией аппаратуры, размерами гранул катализатора и его количеством; на этом мы остановимся ниже.

С точки зрения указанных выше требований проточный метод характеризуется следующими особенностями.

I. Метод является интегральным (т. е. процесс осуществляется по принципу интегрального реактора); опытные данные отвечают кинети-

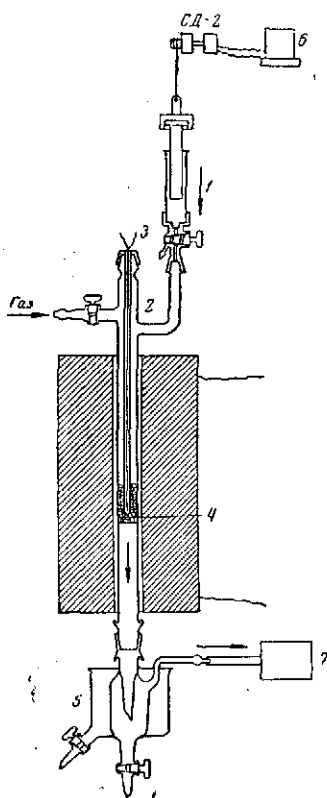


Рис. 33. Прибор для изучения кинетики реакции с участием паров жидкостей в проточной системе
1 — шприцевая подача, 2 — реакционная трубка, 3 — термометр, 4 — катализатор, 5 — холодильник, 6 — импульсный индуктор для равномерной подачи исходных жидких веществ, 7 — газометр Патрикеева

ческим зависимостям в интегральной форме. Такое соответствие, строго говоря, справедливо, если процесс ведется в режиме идеального вытеснения, и при интегрировании кинетических зависимостей делается предположение о выполнении этого условия, хотя оно не всегда выполняется. Интегрирование уравнений часто приводит к трудностям обработки результатов и необходимости использования не всегда достаточно чувствительных выражений. Точность опытных данных обычно оказывается недостаточной для применения их графического дифференцирования (с целью облегчения обработки результатов).

2. Метод является непрерывным, в принципе позволяющим осуществлять процесс как угодно долго. Это дает возможность накапливать большие количества продуктов и проводить анализы с большей легкостью, чем в статической системе.

3. В каждом опыте можно получить данные для одной точки кинетической кривой.

4. Контроль постоянства активности катализатора легко осуществляется путем возвращения к определенной, принятой за стандартную, точке кинетической кривой.

5. Метод применим в основном для атмосферного и более высоких давлений. Для уменьшения парциальных давлений компонентов реакции рационально разбавлять реагирующую смесь инертным газом (см., например, [1154]). Другие параметры могут легко варьироваться. Количество катализатора не должно быть очень мало (см. ниже).

6. Чувствительность метода ниже, чем статического, поэтому следует применять достаточно активные катализаторы, с развитой поверхностью (в виде гранул или порошков, но не в виде пленок или нитей).

7. Механическая прочность катализатора должна быть достаточно велика, ввиду возможности его распыления и уноса при больших скоростях потока.

8. Кинетическая и диффузионные области протекания реакции могут быть разграничены всеми указанными выше методами. При этом, однако, необходимо учитывать возможность искажений за счет гидродинамических факторов (см. ниже).

9. Аппаратурное оформление в этом методе обычно проще, чем при работе другими методами.

10. При работе проточным методом возможно появление ряда указанных ниже градиентов, нарушающих режим и искажающих экспериментальные данные:

1) Градиент температур вдоль сечения слоя катализатора, возрастающий с уменьшением размеров гранул катализатора относительно диаметра реакционной трубки (см. соотношение (XI.64). Г. К. Боресков и М. Г. Слинько [908] приводят оптимальное соотношение (XI.65), при котором перепад температур по сечению достаточно мал.

2) Градиент температур вдоль слоя катализатора вследствие изменения степени превращения, возникающий тогда, когда тепловой эффект реакции достаточно велик и не приняты специальные меры для отвода тепла. Для устранения такого градиента желательно увеличение скорости потока, уменьшение слоя катализатора, разбавление катализатора и исходной смеси инертными веществами. В работе [526] проводилось 10-кратное разбавление железного катализатора инертной медной насадкой. Такие градиенты менее вероятны (хотя и возможны) в циркуляционной системе, при больших скоростях циркуляции.

3) Перепад температур между катализатором и потоком, что может быть в том случае, когда температура поступающей газовой смеси не доведена до температуры катализатора. Это устраняется специальными конструкциями реакторов, снабженных достаточно длинными змееви-

ками для подогрева газовой смеси, вступающей на катализатор с большой скоростью.

4) Градиенты скоростей потока. Как отмечалось в главе XI, при неблагоприятном соотношении размеров реакционной трубки $d_{тр}$ и гранул катализатора $d_{гр}$ возникает неоднородность профиля скоростей вдоль сечения слоя катализатора [905—908] (рис. 34). Тогда скорость движения газа будет возрастать от центра слоя до стенок трубки и измеряемая суммарная скорость потока может сильно отличаться от действительной скорости прохождения газа через разные участки слоя катализатора.

Величины перепада скоростей потока вдоль сечения слоя могут быть очень велики (до 100%) и тем большими, чем меньше отношение $d_{тр}/d_{гр}$. Как указывалось в главе XI, практически исключение таких перепадов возможно лишь при $d_{тр}/d_{гр} > 30$ [906]. Г. К. Боресков и М. Г. Слинко отмечают [908], что такое соотношение в ряде случаев может оказаться неблагоприятным вследствие возникновения нежелательных перепадов температур вдоль сечения слоя катализатора (при достаточно больших тепловых эффектах). Поэтому авторы рекомендуют для таких случаев соотношение (XI.65).

Следует также учитывать, что наличие коаксиально установленного кармана для термопары, находящегося в слое катализатора, фактически уменьшает рассматриваемый диаметр трубки, поэтому за величину $d_{тр}$ необходимо принимать расстояние от внутренней стенки трубки до внешней стенки кармана. Например, у трубки с внутренним диаметром 20 мм и впаем для термопары внешним диаметром 7 мм величина $d_{тр} = 6,5$ мм. Размер гранул должен быть менее 0,22 мм, тогда будет выполнено условие $(d_{тр}/d_{гр}) \approx 30$ и градиент скорости будет достаточно малым (если пренебречь возможным градиентом температуры).

Увеличение диаметра трубки обычно оказывается невыгодным, так как приводит к уменьшению линейной скорости потока, к необходимости применять большие количества катализатора и исходных веществ, к увеличению времени, требуемого для установления стационарного состояния, а также к опасности возникновения градиентов температуры. Уменьшение размеров гранул катализатора может вызывать осложнения в конструкции аппаратуры, увеличение гидравлического сопротивления, а также затруднять достижение равномерного распределения температур.

В проточной системе необходимо равномерное распределение гранул катализатора в реакторе, иначе могут возникнуть осложнения, обусловленные неполным обтеканием катализатора потоком газа. Тогда часть потока не будет вообще соприкасаться с катализатором, а следовательно, время контакта, рассчитываемое по суммарной скорости потока, станет резко отличаться от действительного. Поэтому размещение катализатора в виде слоя в горизонтальной (или наклонной) трубке, на дне реактора, в лодочке или другим подобным образом вообще недопустимо для кинетических опытов. По такой же причине нельзя признать допустимым для кинетических опытов «метод одного зерна»

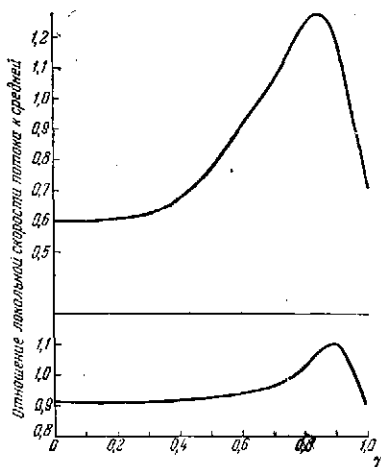


Рис. 34. Профиль скоростей потока вдоль сечения слоя катализатора [906]

γ — расстояние от центра трубки до стенок, в долях ее радиуса

верхняя кривая $\frac{d_{тр}}{d_{гр}} = 12$

нижняя кривая $\frac{d_{тр}}{d_{гр}} = 32$

[1077], согласно которому в реактор помещается одна гранула катализатора, омываемая потоком газа. При наличии только одного зерна, каково бы ни было соотношение $d_{\text{тр}}/d_{\text{гр}}$, оно окажется неблагоприятным. В самом деле, если это соотношение формально будет достаточным для устранения градиента скоростей (хотя условие устранения такого градиента, вообще говоря, получено для слоя и не распространяется на одно зерно), то большая часть потока пройдет мимо катализатора. Если же размер гранулы будет близок к размеру трубки, то перепады скорости потока у стенок трубки и в центре будут настолько велики, что результаты все равно будут искажены. Поэтому в случае проточного метода необходимо, чтобы количество катализатора было достаточно велико, а заполнение реактора обеспечивало соприкосновение с катализатором всего газового потока. При разбавлении катализатора инертной насадкой также необходимо учитывать возможность «проскоков» газовой смеси.

5) Градиенты концентраций. Кроме возможных градиентов концентраций, обусловленных обычными явлениями переноса к внешней и внутренней поверхности катализатора, в проточной системе возможно возникновение градиентов концентраций вдоль потока. Так, вдоль слоя катализатора может возникнуть градиент концентраций продуктов реакции, направленных в сторону, обратную потоку. Этот градиент будет тем больше, чем меньше скорость потока и чем тоньше слой катализатора. В результате может возникнуть обратная (продольная) диффузия продуктов реакции, также нарушающая режим идеального вытеснения. Она обусловлена в основном перемешивающим действием гранул катализатора, обтекаемых газовой смесью [1078]. Во избежание этого для уменьшения градиента концентраций необходимо работать с достаточно большими скоростями потока (поэтому, в случае циркуляционной системы при больших скоростях циркуляции данный градиент будет мал) и со слоем катализатора достаточной высоты. Как показывают хроматографические данные [1078], для предотвращения заметного влияния продольной диффузии продуктов реакции необходимо, чтобы высота слоя (l) катализатора была достаточно велика (например, чтобы слой содержал по высоте не менее 10 зерен катализатора). При этом должно быть выполнено условие [753]:

$$\frac{l}{d_{\text{гр}}} \gg 1 \quad (\text{XIII.11})$$

($d_{\text{гр}}$ — диаметр гранулы катализатора).

Возможны также градиенты концентраций вдоль потока исходных веществ, вследствие их неодинаковой диффузии, а также по сечению трубки [1171]. Теоретическое рассмотрение влияния переноса компонентов реакции вдоль потока для разных случаев дано в работах [756, 1076, 1079, 1080, 1292].

Таким образом, при работе проточным методом снижение высоты слоя катализатора, благоприятное для уменьшения градиентов температур, может оказаться в то же время благоприятным и для возникновения искажающего влияния градиентов концентраций. Отметим, также, что при очень тонких слоях катализатора в проточной системе возникает неравномерность поля скоростей из-за возможных «проскоков» газа.

Указанные обстоятельства не учитываются в методе «дифференциального реактора» О. Хоугена и К. Вотсона [8]. Эти авторы рекомендуют работать с очень тонким слоем катализатора, вдоль которого степень превращения изменяется мало. Считается возможным из-

бежать таким путем операцию интегрирования кинетических уравнений и сравнивать экспериментальные данные с уравнениями в дифференциальной форме. На самом деле такой «дифференциальный реактор» фактически не является безградиентным, поскольку длина слоя катализатора конечна и вдоль нее степень превращения изменяется от $x=0$ до x . Наличие тонкого слоя катализатора должно приводить к ощутимому влиянию продольной диффузии продуктов реакции и неравномерному полю скоростей. Поэтому к использованию такого метода следует подходить осторожно. Вопрос об устранении градиентов в проточной системе обсуждается в работе [1076].

Таким образом, проточный метод характеризуется рядом преимуществ: простотой конструктивного оформления, непрерывностью работы, возможностью получения больших количеств продуктов реакции, легкостью контроля постоянства активности. Однако его недостатки — интегральный характер, усложняющий обработку результатов, возможное искажающее влияние градиентов скоростей потока, температур и концентраций, нарушающих режим идеального вытеснения, необходимый для получения надежных результатов, требуют особого внимания к их устранению и ограничивают возможности данного метода. Он может быть рекомендован для массовых испытаний катализаторов, предварительной оценки их активности и получения кинетических характеристик, в одних и тех же условиях, когда важны сравнительные, а не абсолютные величины. Последнее не означает того, что проточным методом вообще не следует пользоваться. Необходимо лишь иметь в виду его особенности и принимать специальные меры для устранения и учета возможных погрешностей.

6. Безградиентные методы

Описанные выше методы являются интегральными, и их применение основано на принятии упрощающих предположений о режиме идеального вытеснения и о квазистационарном состоянии системы. Отклонения от таких режимов обусловлены наличием определенных градиентов, возникающих в применяемых системах. Отсутствие таких градиентов позволило бы изучать кинетику реакций более простыми и более надежными путями. Это и достигается применением безградиентных методов*.

Безградиентные методы основаны на осуществлении процесса в условиях практического отсутствия в реакционном пространстве перепадов концентраций, температур, скоростей. Такой режим достигается интенсивным перемешиванием реакционной смеси в этом пространстве при непрерывном введении туда исходных веществ и непрерывном выведении отсюда продуктов реакции вместе с непрореагировавшими исходными веществами (режим, близкий к идеальному смешению), со скоростью ввода и вывода значительно меньше, чем скорость перемешивания.

В применении к гомогенным реакциям этот принцип, осуществленный в виде «проточного перемешивающего реактора», рассматривался в работах [756, 1081—1085]. Закономерности отдельных реакций в таких реакторах изучались в работах [1086—1091].

Принцип безградиентных методов применительно к изучению кинетики гетерогенных каталитических реакций был впервые предложен и осуществлен М. И. Темкиным, Л. И. Лукьяновой и автором [522] в виде проточно-циркуляционного метода.

* Термин «безградиентные методы» предложен М. И. Темкиным [753].

1) Проточно-циркуляционный метод

Проточно-циркуляционный метод является первым из предложенных безградиентных методов изучения кинетики гетерогенных каталитических реакций в газовой фазе. Принцип его осуществления вытекает из указанного выше общего принципа безградиентных методов. Перемешивание в проточно-циркуляционной системе достигается применением интенсивной циркуляции реакционной смеси через катализатор

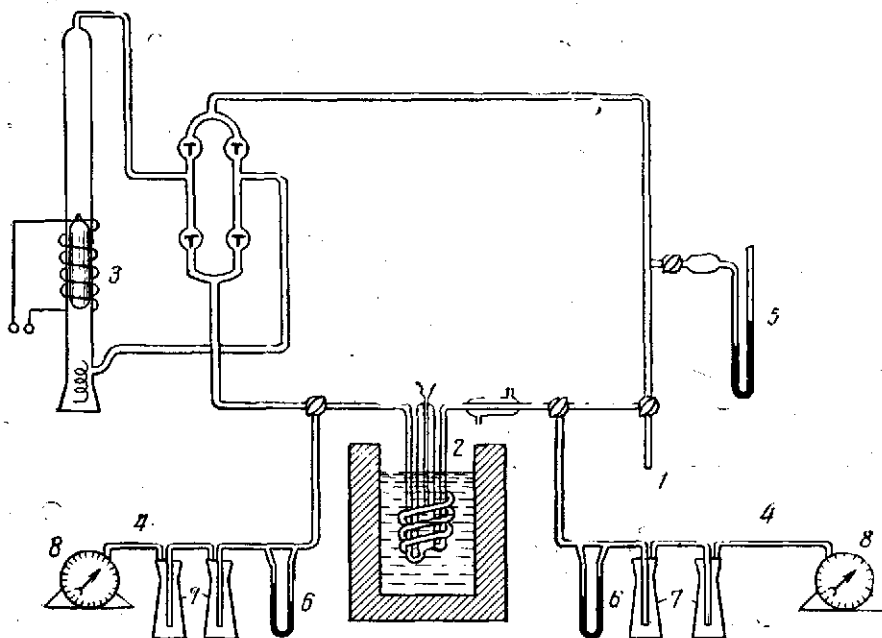


Рис. 35. Изучение кинетики реакций проточно-циркуляционным методом [522]

1 — ввод газовой смеси в цикл, 2 — реактор (в селитрянной бане), 3 — циркуляционный насос с клапанной коробкой, 4 — выходы газовой смеси из цикла, 5 — манометр, 6 — реометры, 7 — поглотительные склянки, 8 — газовые часы

в замкнутом объеме при непрерывном поступлении и выведении газового потока (рис. 35). Условием применимости метода и возможности получения правильных результатов является осуществление циркуляции со скоростью Ω , значительно превышающей скорость потока U , т. е.

$$U \ll \Omega. \quad (\text{XIII.12})$$

Циркуляция с большой скоростью достигается с помощью указанных выше [1039—1047] стеклянных поршневых электромагнитных насосов высокой производительности, датчиками к которым служит феррорезонансный контур, системы периодического выключения или реле времени. На рис. 36 дана схема стеклянного циркуляционного насоса.

Удобная конструкция циркуляционного насоса малого объема, сочетаемого с реактором, разработана Г. П. Корнейчуком и Ю. И. Пятницким [1105]. В проточно-циркуляционной системе стационарное состояние процесса устанавливается после полного вытеснения из реакционного пространства смеси, отвечающей предшествующим опытам; поэтому сокращение объема цикла весьма существенно, тем более, что оно облегчает его термостатирование (в случае такой необходимости) (рис. 37).

На рис. 38 изображена удобная конструкция стеклянного реакционного сосуда, исключающая возможность уноса катализатора при больших скоростях циркуляции.

Вследствие интенсивного перемешивания реакционной смеси над катализатором состав его в каждой точке реакционного пространства

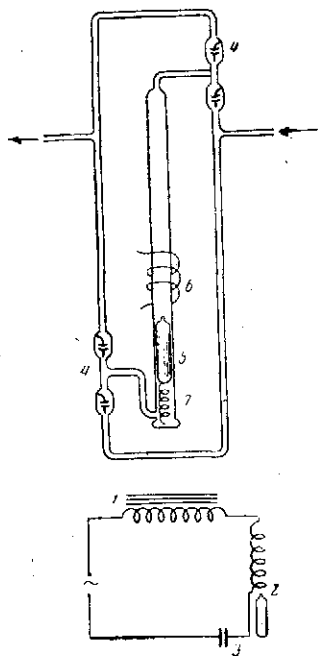


Рис. 36. Схема циркуляционного насоса [1039]

- 1 — дроссель, 2 — катушка,
3 — конденсаторы, 4 — клапаны,
5 — поршень, 6 — соленоид,
7 — пружина

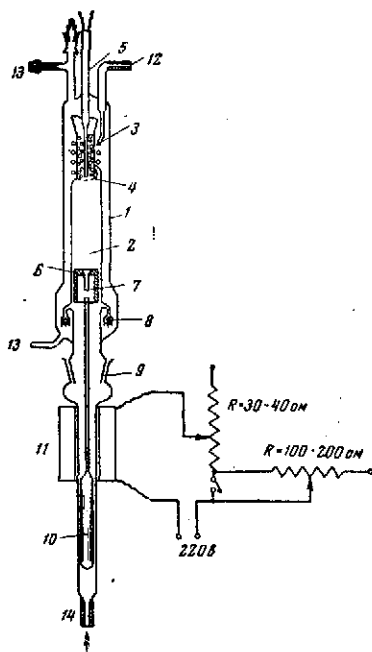


Рис. 37. Реактор с циркуляционным насосом [1105]

- 1 — камера теплообменника реактора, 2 — внутренняя камера реактора, 3 — камера для катализатора, 4 — сетка для катализатора, 5 — карман для термомпары, 6 — поршень, 7 — клапан поршня, 8 — клапаны на внутренней трубке, 9 — шлиф, 10 — сердечник с трансформаторным железом, 11 — электромагнитная катушка, 12 — отвод для отбора проб, 13 — вывод продуктов реакции, 14 — ввод смеси в реактор

оказывается практически одинаковым, и процесс осуществляется в режиме идеального смешения.

Большая скорость циркуляции приводит к тому, что степень превращения при однократном прохождении данного объема смеси через катализатор изменяется очень мало. Поэтому градиент концентраций вдоль слоя катализатора практически исчезает. Условием отсутствия такого градиента является выполнение неравенства (XIII.12), показателем его выполнения служит получение практически одинаковых концентраций продуктов реакции при отборе из разных мест циркуляционного цикла.

Благодаря отсутствию градиента концентраций весь слой катализатора независимо от его высоты может рассматриваться как бесконечно малый. Отсюда следует, что отпадает необходимость в интегрировании кинетических зависимостей, т. е. опытные данные, полученные в безградиентной системе, могут сравниваться непосредственно с кинетическими уравнениями в дифференциальной форме.

Таким образом, в проточно-циркуляционной системе благодаря режиму, близкому к режиму идеального смешения, осуществляется принцип безградиентного реактора. Следовательно, безградиентные методы лишены недостатков, присущих описанным выше методам, связанным с необходимостью интегрирования уравнений и использования таких интегральных зависимостей. Отсутствие градиента концентраций позволяет выразить скорость реакции в проточно-циркуляционной системе без дифференциальных величин, как количество продукта реакции, образующееся в единицу времени, отнесенное к поверхности S катализатора:

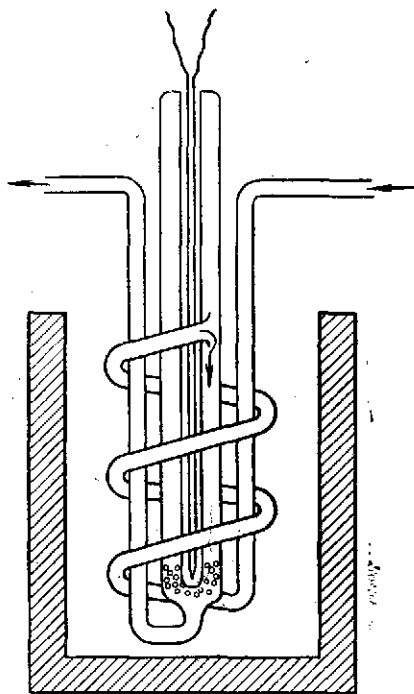


Рис. 38. Реакционный сосуд

$$v = \frac{N'_j}{St} = \frac{c'_j U}{S}, \quad (\text{XIII.13})$$

$$v = \frac{P'_j U}{RTS} \quad (\text{XIII.14})$$

или, с учетом равенства (IX.5)

$$v = \frac{P'_j U}{RT_{sp}W} = \frac{P'_j V}{RT_{sp}} \quad (\text{XIII.15})$$

N'_j , c'_j и P'_j — соответственно, количество, концентрация и парциальное давление продукта реакции в отходящей смеси; V — объемная скорость; U — скорость потока, S — поверхность катализатора, s — его удельная поверхность, W — его объем и ρ — насыпной вес.

Выражение константы скорости реакции, полученной в проточно-циркуляционной системе, может отличаться от соответствующих выражений для проточной или для статической систем. Так, для реакции синтеза аммиака при атмосферном давлении, из кинетического уравнения (V.247) вытекает для проточно-циркуляционной системы выражение [522]:

$$k = \gamma^{1.5} P^{0.5} V \frac{x^2}{1-x^2}, \quad (\text{XIII.16})$$

а для проточной системы выражение (IX.93):

$$k' = - \frac{\gamma^{1.5}}{2} P^{0.5} V \ln(1-x^2).$$

В этих уравнениях P — общее давление, V — объемная скорость, γ — коэффициент, показывающий отклонение исходного состава от стехиометрического, x — отношение наблюдаемого выхода аммиака к равновесному.

Для реакции гидрирования этилена на никеле, описываемой кинетическим уравнением:

$$v = kP_{H_2}, \quad (\text{XIII.17})$$

в проточно-циркуляционной системе должно быть справедливо выражение [517]:

$$k = V_0 \frac{x}{1-x^2}, \quad (\text{XIII.18})$$

где V_0 — объемная скорость перед входом на катализатор, x — степень превращения. Тому же уравнению (XIII.17) в проточной системе отвечает выражение (с учетом изменения объема при реакции):

$$k' = \frac{V_0}{2} \left(\frac{x}{1+x} + \frac{1}{2} \ln \frac{1+x}{1-x} \right). \quad (\text{XIII.19})$$

Как видно, выражения констант скорости в проточно-циркуляционной системе оказываются более простыми и чувствительными, чем в проточной системе.

Наряду с градиентом концентраций вдоль слоя катализатора, как легко видеть, в проточно-циркуляционной системе устраняются и другие возможные градиенты.

1. Градиент концентраций вследствие внешне-диффузионного торможения. Влияние внешней диффузии практически не играет роли благодаря большим линейным скоростям циркуляции.

2. Градиент концентраций вследствие продольной диффузии. Этот градиент не имеет здесь значения вследствие больших скоростей циркуляции и интенсивного перемещения реакционной смеси.

3. Градиент скоростей вдоль сечения слоя катализатора. Этот градиент не имеет значения, так как точная величина скорости циркуляции вообще несущественна, если выполняется условие (XIII.12). Отсюда следует, что катализатор может применяться с любыми размерами гранул и в любом количестве. Действительно, поскольку градиент скоростей здесь несуществен, выбор соотношения $d_{\text{гп}}/d_{\text{тп}}$ не имеет значения. Проскок части потока мимо катализатора эквивалентен лишь уменьшению скорости циркуляции, что при сохранении неравенства (XIII.12) опять-таки несущественно. Поэтому возникает возможность работы и с одной гранулой катализатора (в отличие от проточного или циркуляционного методов).

Так как проскок части потока несуществен, катализатор может применяться не только в виде гранул, но и пленок, нитей, порошков и т. п.

4. Градиенты температур вдоль слоя катализатора и по его сечению. Эти градиенты практически не возникают благодаря интенсивному перемешиванию реакционной смеси и лишь незначительному изменению степени превращения вдоль слоя.

5. Градиент температур между катализатором и потоком. Этот градиент практически не возникает (при достаточном подогреве смеси, вступающей на катализатор), так как условия отвода тепла благоприятны вследствие интенсивного перемешивания.

Таким образом, проточно-циркуляционный метод характеризуется практическим отсутствием градиентов, могущих исказить результаты в проточной и статической системах. Остается возможным лишь градиент концентраций в гранулах катализатора, обусловленный внутренне-диффузионным режимом. Однако наличие или отсутствие внутренне-диффузионного торможения зависит, в основном, не от особенностей метода исследования, а от выбранных условий и характеристик катализатора.

Использование проточно-циркуляционного метода не ограничено какими-либо частными особенностями реакций. Он может применяться для изучения кинетики самых различных процессов, что было осуще-

ствлено, например, в работах [522, 523, 525, 557, 572, 603, 1092—1095], в частности с участием паров жидкостей (рис. 39).

Была разработана оригинальная конструкция проточно-циркуляционной системы с сифонным насосом для реакций при высоких давлениях [1096] (рис. 40). В работах [523, 1152] проточно-циркуляционный метод был применен для изучения кинетики синтеза аммиака при низких давлениях (0,25—0,5 атм) с созданием двойной циркуляции (рис. 41) одним насосом и возвращением непрореагировавших исходных веществ в систему. Последнее оказалось особенно удобным при малых равновесных выходах продуктов реакции, т. е. в условиях, когда изменения концентраций исходных веществ незначительны.

Таким образом, проточно-циркуляционная система может быть осуществлена и при высоких, и при низких давлениях.

Если реакция, идущая с торможением продуктом, осуществляется в проточно-циркуляционной системе, то можно ожидать, что выход продукта реакции будет несколько меньше, чем при аналогичных условиях в проточной системе. Действительно, в проточной системе концентрация продукта реакции возрастает вдоль слоя катализатора от нуля до некоторого значения x_2 ; следовательно, в первых слоях катализатора торможение реакции будет незначительным. В проточно-циркуляционной системе концентрация продукта практически постоянна вдоль всего слоя катализатора; следовательно, торможение реакции проявляется уже в первых слоях катализатора.

Это можно показать на примере реакции синтеза аммиака [525]. Из уравнений (XIII.16) и (IX.93) для одинаковых давлений, объемной скорости, состава исходной смеси и температуры имеем:

$$\frac{x_1^2}{1-x_1} = -\frac{1}{2} \ln(1-x_2) \quad (\text{XIII.20})$$

(x_1 и x_2 — относительный выход аммиака, соответственно, в проточно-циркуляционной и проточной системах).

Для не очень малых и не очень больших x из соотношения (XIII.20) следует [525]:

$$x_1 \approx 0,7x_2. \quad (\text{XIII.21})$$

Отсюда вытекает, что сравнение выходов продуктов реакции, осуществленной в одинаковых условиях в проточной и проточно-циркуляционной системах, может показать, выполняется ли режим «поршневого потока» в проточной системе и насколько возникающие в ней градиенты искажают результаты.

Такое сравнение, проведенное в работе [525], показало, что при $d_{\text{тр}}/d_{\text{р}} = 2,5$ получается $x_2 < x_1$, т. е. что действительно проскок газа мимо зерен катализатора в проточной системе и другие искажения могут приводить к неточным результатам.

Очевидно, что в проточной системе с одной гранулой катализатора [1077] искажения должны быть еще более значительными.

Отметим также, что проточно-циркуляционный метод позволяет осуществлять в лабораторных установках испытания катализаторов в условиях, приближающихся к производственным. Это становится возможным благодаря тому, что в проточно-циркуляционной системе соотношение размеров реактора и гранул катализатора не влияет на точность результатов. Следовательно, оказывается возможным выбрать размеры гранул такими же или близкими к применяемым в производственных условиях. При этом возможно желаемое сочетание времени контакта и линейной скорости циркуляции. Таким образом, возникает

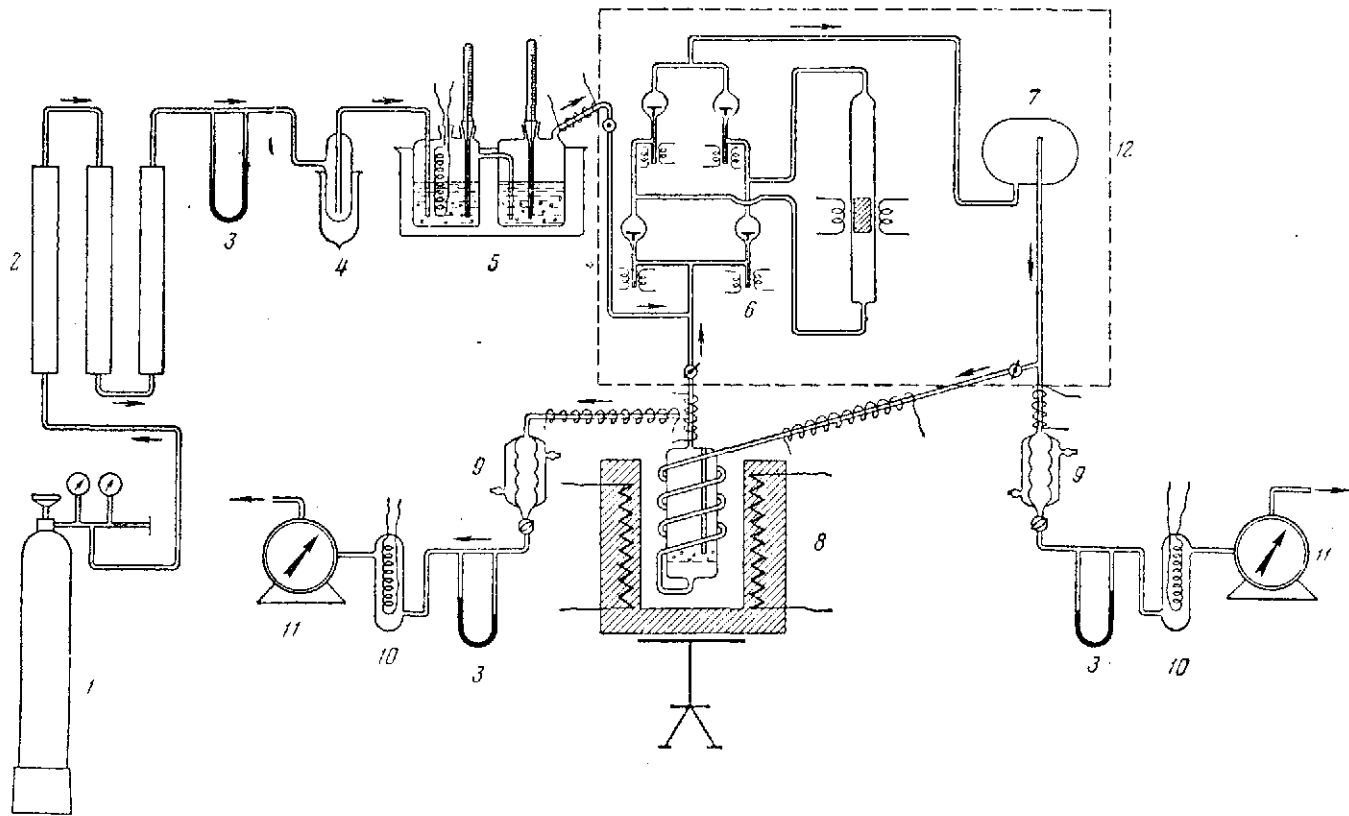


Рис. 39. Проточно-циркуляционная система для реакций с участием паров жидкостей с термостатированием цикла [1215]
 1 — баллон с азотом, 2 — система очистки, 3 — реометры, 4 — ловушки, 5 — сатуратор, 6 — циркуляционный насос с клапанной коробкой, 7 — емкость, 8 — реактор, 9 — холодильники, 10 — сосуды для измерения теплопроводности, 11 — газовые часы, 12 — воздушный термостат

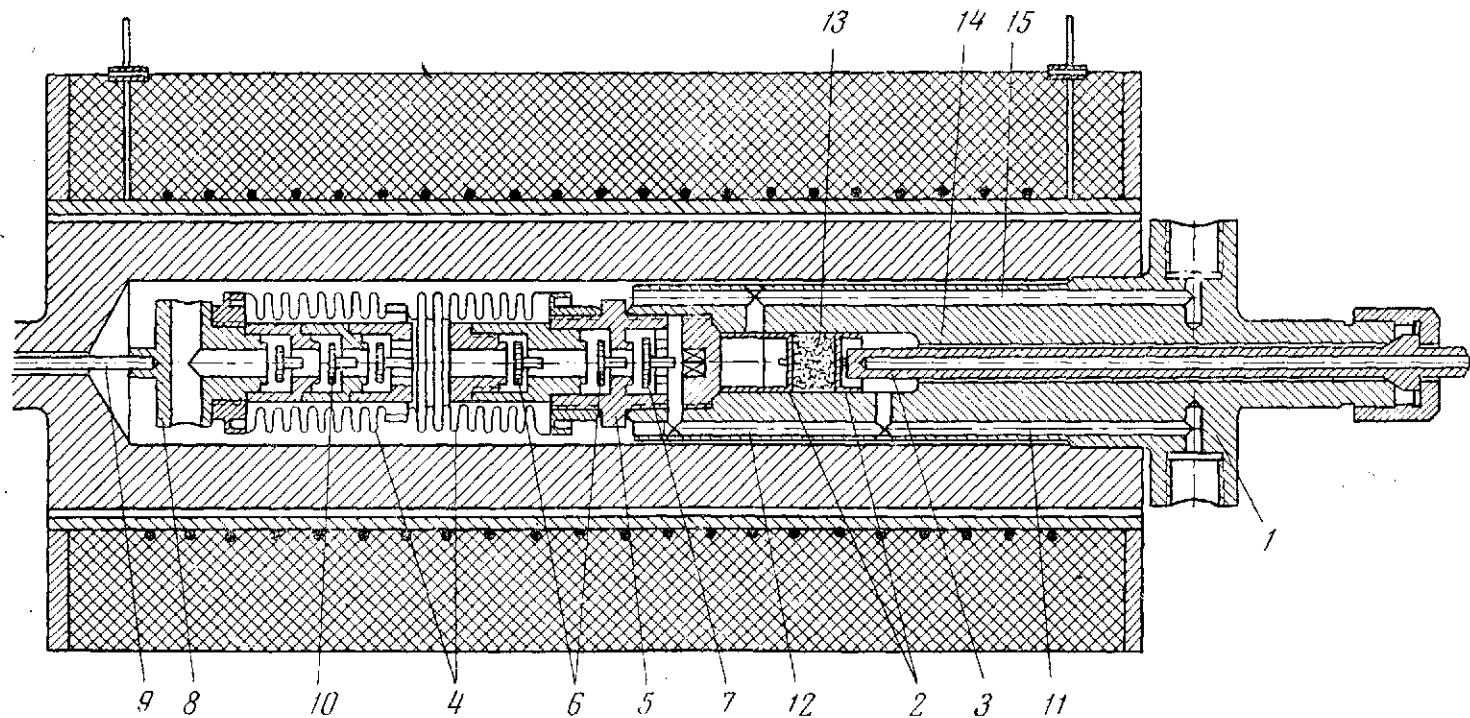


Рис. 40. Реактор проточно-циркуляционной системы при высоких давлениях по И. П. Сидорову [1096]

1 — головка колонки, 2 — сетки, 3 — карман термомпары, 4 — сильфоны насоса, 5 — нипель, 6 и 7 — нагнетательные клапаны, 8 — штуцер, 9 — шток, 10 — всасывающий клапан, 11 — канал для входа свежего газа, 12 — канал для входа циркулирующего газа, 13 — катализатор, 14 и 15 — каналы для вывода газа

возможность моделирования процесса в условиях, близких к производственным. Последнее оказывается весьма существенным, так как в производственных условиях длина слоя катализаторов может составлять несколько метров. Это означает, что при осуществлении такого же времени контакта в лабораторных условиях (когда длина слоя катализатора не превышает нескольких сантиметров) линейные скорости в лабораторных реакторах будут значительно меньше, чем в производственных. В проточно-циркуляционной системе осуществимо сочетание

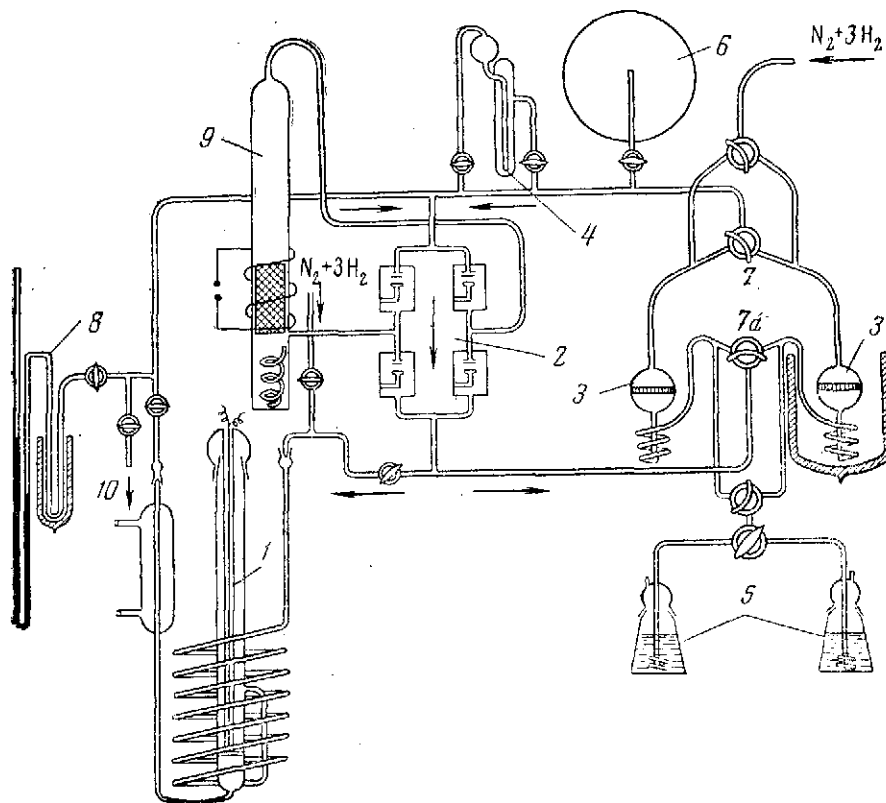


Рис. 41. Проточно-циркуляционная система с двойной циркуляцией [523]

- 1 — реакционный сосуд, 2 — клапанная коробка циркуляционного насоса, 3 — ловушки, 4 — реометр, 5 — поглотительные склянки, 6 — емкость, 7 и 7а — распределительные краны, 8 — манометр, 9 — циркуляционный насос, 10 — отвод к вакуумным насосам

времени контакта и линейной скорости, соответствующих условиям промышленных реакторов. Изменение степени превращения в проточно-циркуляционной системе, достигаемое варьированием скорости потока, позволяет получить данные, отвечающие степеням превращения в разных сечениях катализатора в производственных условиях. Это означает возможность моделирования разных сечений проточного реактора [753].

При изучении кинетики реакции проточно-циркуляционным методом возможно вымораживание образующихся продуктов в самом цикле, как это, например, осуществляли М. Я. Рубаник с сотрудниками [725, 1095, 1097]. Последнее удобно, если возможны дальнейшие превращения продуктов на катализаторе и его дезактивация или их гомогенные превращения. В случае возможности дальнейших побочных реакций продуктов проточно-циркуляционный метод может оказаться неудобным.

Для реакций, в которых происходит быстрая дезактивация катализатора, в работе [1098] предложено сочетание проточно-циркуляционной системы и движущегося слоя катализатора.

Расчеты соотношений концентрации промежуточных продуктов для некоторых случаев последовательных реакций в проточно-циркуляционной системе, протекающих в идеальном адсорбированном слое, проведены С. В. Добровольским и В. Я. Полотнюком [1099].

Резюмируем особенности проточно-циркуляционного метода:

а) метод является дифференциальным, т. е. процесс осуществляется по принципу безградиентного реактора с вытекающими отсюда преимуществами обработки результатов;

б) непрерывность проведения процесса;

в) осуществление процесса в режиме идеального смешения при практическом отсутствии градиентов концентраций, скоростей и температур;

г) возможность работы с любыми количествами катализатора, вплоть до одной гранулы, при любых размерах гранул и соотношениях размеров гранул и реактора;

д) возможность работы с катализатором в любой форме в виде гранул, пленок, нитей и т. п.;

е) возможность работы при высоких и низких давлениях;

ж) получение в каждом опыте одной точки кинетической кривой, поэтому легкость осуществления контроля постоянства активности катализатора;

з) возможность приближения условий испытаний активности катализаторов и изучения процессов в лаборатории к производственным.

Можно отметить следующие недостатки метода: некоторые сложности аппаратного оформления (циркуляционные насосы большой производительности, необходимость термостатирования цикла для реакций с участием паров высококипящих жидкостей), необходимость достаточных количеств исходных веществ и времени для достижения стационарного состояния, в некоторых случаях — возможное усиление побочных процессов.

Таким образом, существенные преимущества проточно-циркуляционного метода, как одного из безградиентных методов, по сравнению с проточным и статическими методами подтверждают целесообразность его применения при изучении кинетики реакций.

Наряду с проточно-циркуляционным методом, могут применяться и другие безградиентные методы, которые рассмотрены ниже.

2) Стационарный циркуляционный метод

Стационарный циркуляционный метод, являющийся вариантом проточно-циркуляционного, был независимо предложен и применен Г. К. Боресковым, М. Г. Слинько и А. Г. Филипповой [1100] для изучения кинетики реакции окисления водорода. Метод основан на том же принципе, что и проточно-циркуляционный, с тем различием, что вместо потока исходной смеси водорода и кислорода применяется дозирование ее электролизом воды, компенсирующее выведение продукта реакции из системы, осуществляемое путем его вымораживания. Метод удобен для данной реакции; для других реакций он не применялся.

3) Безградиентный метод изучения кинетики реакций в жидкой фазе

Как было отмечено в наших работах [518, 1101], принцип проточно-циркуляционной системы может быть осуществлен и любым другим путем, если достигнуто интенсивное перемешивание реакционной зоны, при выполнении условия, аналогичного условию (XIII.12). На основе этого был предложен безградиентный метод изучения кинетики каталитиче-

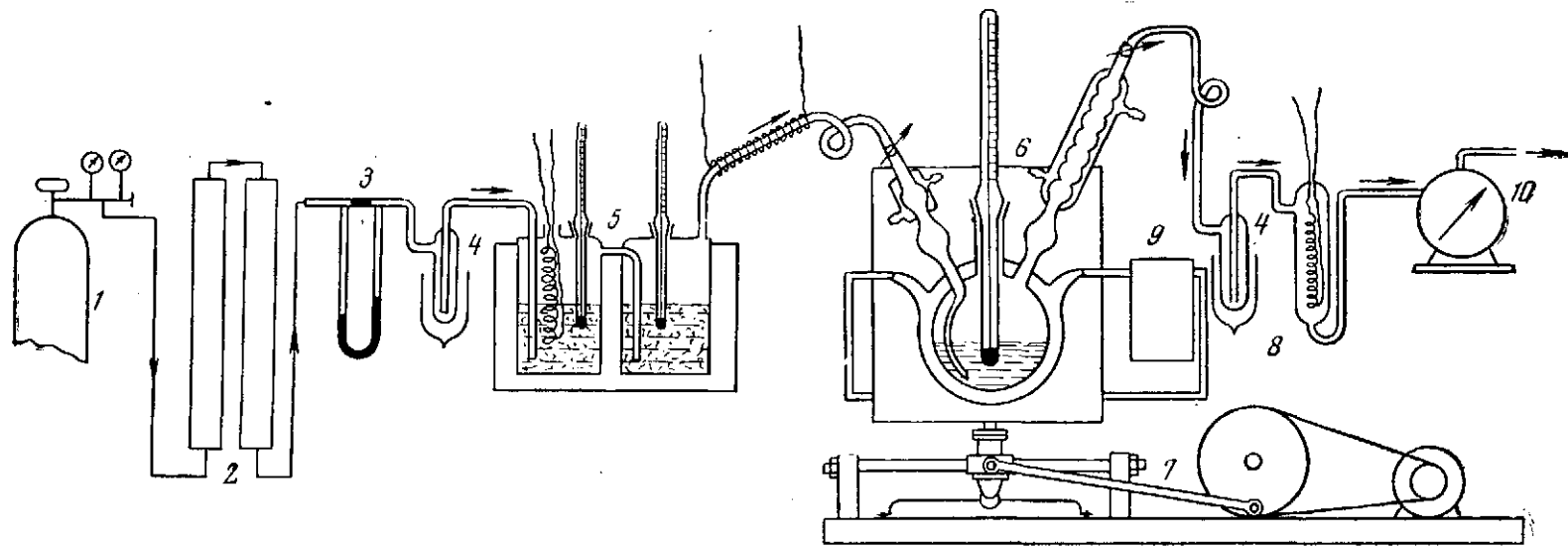


Рис. 42. Изучение кинетики реакций в жидкой фазе безградиентным методом [518]
 1 — баллон с азотом или аргоном, 2 — система очистки, 3 — реометр, 4 — ловушки, 5 — сатуратор, 6 — реактор, 7 — аппарат для встряхивания, 8 — сосуд для измерения теплопроводности, 9 — термостат, 10 — газовые часы

ских реакций в жидкой фазе с применением вместо циркуляции интенсивного встряхивания реактора со скоростью, обеспечивающей выполнение условия, аналогичного (XIII.12). Метод заключается в осуществлении процесса в присутствии интенсивно перемешиваемого инертного растворителя с суспендированным в нем катализатором при температуре, превышающей температуру кипения компонентов реакции (или соответствующей упругости их насыщенных паров), с введением паров исходных веществ в ток насыщенного ими инертного газа-носителя, с контролем скорости реакции по теплопроводности отходящей смеси (или интерферометрическим анализом) (рис. 42).

Метод был применен для изучения кинетики реакций дегидрирования спиртов [518], разложения муравьиной кислоты [1101, 1154] и гидрирования ацетона и этилена [517]. В последнем случае было показано, что и в отсутствие растворителя достигаются условия, близкие к условиям идеального смешения, и результаты совпадают с полученными в присутствии растворителя (здесь уменьшение величины коэффициента диффузии компенсируется уменьшением частиц катализатора). Ранее аналогичный метод для изучения активности и селективности катализаторов гидрирования ацетиленов был применен Д. В. Сокольским с сотрудниками [1102, 1103], однако в тех работах не ставилась задача изучения кинетики реакции, хотя в принципе в них могли достигаться безградиентные условия.

В работе А. И. Тищенко и М. С. Бродского [1104] был применен метод гидрирования в жидкой фазе при высоких давлениях с протоком жидкой фазы и одновременным перемешиванием ее в реакторе с суспендированным катализатором с помощью турбинной мешалки. Этот метод может быть также безградиентным.

4) Другие конструкции безградиентных реакторов

Г. П. Корнсайчук, М. Я. Рубаник и Ю. И. Пятницкий [1041, 1105] разработали ряд простых и удобных конструкций безградиентных реакторов, в которых перемешивание достигается применением поршневого турбулизатора или винтовой мешалки (рис. 43). Удобство этих конструкций заключается в отсутствии необходимости громоздких циркуляционных насосов и малом объеме цикла, фактически представляющего собой сам реактор, недостатки — трудность вымораживания продуктов реакции в самом цикле, что необходимо в ряде случаев, а также усиление возможности побочных процессов.

И. П. Сидоров с сотрудниками [1106] разработали оригинальную конструкцию безградиентного реактора для процессов при высоких давлениях без какого-либо механического перемешивания. В этом реакторе интенсивное перемешивание достигается за счет разных зависимостей вязкости и диффузии компонентов реакции от давления и температуры. Такой принцип термосифона особенно удобен при высоких давлениях, так как плотность газовой смеси увеличивается приблизительно пропорционально давлению при малом изменении вязкости и коэффициента термического расширения. Благодаря этому возникает возможность осуществления большой скорости циркуляции при высоких давлениях путем создания разности температур между реактором и другой частью цикла.

Г.-М. Швабом с сотрудниками [1107] циркуляция при низких давлениях также осуществлялась по принципу «термосифона», т. е. перемешиванием реакционной смеси вследствие разности температур. Возможность применения принципа термосифона для циркуляции газовой смеси рассматривается в работе [1108].

Таким образом, безградиентные методы наиболее удобны и перспективны для изучения кинетики гетерогенных каталитических реакций. Они рекомендованы Всесоюзным совещанием по методам определения

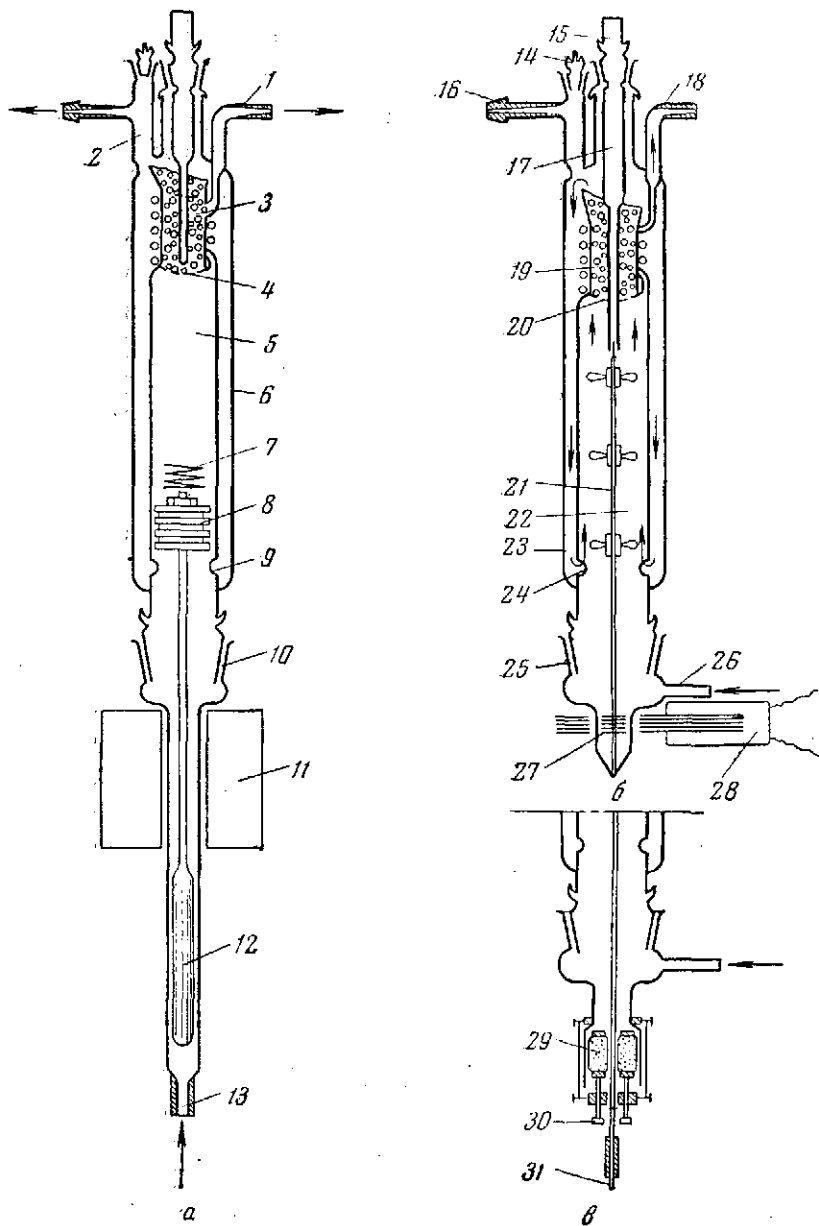


Рис. 43. Безградиентные реакторы, по Г. П. Корнейчуку [1041, 1105]

a — реактор с поршневым турбулизатором: 1 — вывод газа и отбора проб, 2 — трубка для загрузки катализатора с отводом для вывода газа и отбора проб, 3 — камера для катализатора, 4 — сетка для катализатора, 5 — внутренняя камера теплообменника, 6 — внешняя камера теплообменника, 7 — пружина, 8 — поршень, 9 — отверстие, 10 — шлиф, 11 — электромагнитная катушка, 12 — сердечник с трансформатором, 13 — ввод газа; *б* — реактор с винтовым насосом: 14 — шлиф с пробкой для загрузки катализатора, 15 — шлиф для закрепления кармана терморпары и подшипника оси, 16 — вывод газовой смеси из реактора, 17 — карман для терморпары, 18 — отвод для отбора проб (до катализатора), 19 — камера для катализатора, 20 — сетка для катализатора, 21 — ось с крыльчаткой, 22 — внутренняя камера, 23 — внешняя камера теплообменника, 24 — отверстия, 25 — шлиф, 26 — отвод для вывода газовой смеси, 27 — ротор мотора Уоррена, 28 — мотор Уоррена; *а* — нижняя часть реактора: 29 — сальниковое уплотнение, 30 — винты, регулирующие уплотнение, 31 — ось насоса, соединяющаяся с мотором

активности катализаторов (Киев, 1961 г.) для широкого внедрения в практику научно-исследовательских работ и заводских испытаний [23].

Последнее, однако, не означает, что другими методами вообще не следует пользоваться, необходимо лишь всегда учитывать возможности и ограничения каждого метода.

7. Изучение кинетики реакций в псевдооживленном слое катализатора

Осуществление гетерогенных каталитических процессов на практике в ряде случаев оказывается выгодным в псевдооживленном («кипящем») слое катализатора. Такой путь имеет иногда существенные преимущества [905], в частности позволяет преодолевать трудности, связанные с необходимостью отвода больших количеств тепла, уменьшать диффузионное торможение, применять катализаторы с малыми размерами частиц и т. д. Поэтому изучение кинетики реакций в псевдооживленном слое катализатора приобретает большой интерес, в частности при моделировании производственных условий некоторых процессов. Однако все же и в этом случае необходимо учитывать и устранять возможное влияние диффузионных и гидродинамических факторов [1267—1270].

При осуществлении реакций в псевдооживленном слое наиболее существенным является выбор гидродинамических условий, позволяющих создать движущую силу, достаточную для псевдооживления. Для расчета соответствующих критических скоростей псевдооживления рекомендуется ряд методов [905, 1109, 1129, 1178]. В лабораторных условиях возможно осуществление «кипящего» слоя катализатора в проточной [1111] или в проточно-циркуляционной [1112, 1113] системах. Последнее оказывается более выгодным, поскольку наряду с указанными преимуществами проточно-циркуляционной системы циркуляция с большой скоростью облегчает достижение необходимой движущей силы для создания «кипящего слоя», а благодаря этому катализатор может быть в пылевидной форме (что выгодно для устранения внутрешне-диффузионного торможения).

В работах [1111—1113, 1178] изучалась кинетика реакций дегидрирования изопропилового спирта, гидрирования и окисления этилена, синтеза аммиака и синтеза метанола, см. также [1252, 1265]. В работе [1114] отмечается, что сочетание проведения реакции в дифференциальном реакторе с псевдооживленным слоем катализатора позволяет свести неточности эксперимента к минимуму. Эта точка зрения, разумеется, может быть справедливой в некоторых случаях, но обычно применение безградиентных методов (одним из которых может быть проведение реакции в псевдооживленном слое) достаточно для получения точных и надежных кинетических данных.

8. Изучение кинетики реакций в хроматографическом режиме

С. З. Рогинский, М. И. Яновский и Г. А. Газиев [1073] предложили метод изучения каталитических процессов в хроматографическом режиме. Это означает использование хроматографического адсорбента в качестве катализатора с периодической подачей на него реагирующих веществ. Благодаря такому режиму в ходе реакции ее компоненты разделяются на самом катализаторе и могут быть сняты термодинамические ограничения и влияние обратной реакции. Как отмечают авторы, этим путем можно получить величины констант скоростей и энергии и активации без искажения их из-за обратной реакции. Хроматографический режим удобен для изучения процесса в начальных его стадиях, при разработке катализатора.

Метод был применен авторами для изучения дегидрирования спиртов и других реакций, см. также [1249]. Он весьма интересен и перспективен, хотя применимость его ограничивается подбором условий и возможностей применения катализаторов как хроматографических адсорбентов. Кинетические закономерности, получаемые таким путем, представляют самостоятельный интерес и могут отличаться от закономерностей, получаемых в обычных условиях ведения процессов (как и в описанном выше методе изучения реакций в адсорбированном слое).

Итак, мы рассмотрели основные принципы разных экспериментальных методов изучения кинетики гетерогенных каталитических реакций. Каждый метод имеет свою специфику, ограничивающую его применимость и показывающую, какие особенности его должны быть учтены при практическом использовании.

Так, статические методы целесообразно применять при необходимости расходовать реагенты в очень малых количествах (например, в изотопных реакциях), проточные методы — для сравнительных определений кинетических характеристик, при массовых испытаниях катализаторов в близких условиях.

При использовании этих методов необходимо подбирать условия проведения реакций и конструкцию аппаратуры, по-возможности исключая градиенты, искажающие кинетические закономерности. Легкость устранения таких искажений в безградиентных системах, надежность и точность полученных результатов, простота их обработки и другие отмеченные выше преимущества позволяют рекомендовать в первую очередь именно безградиентные методы.

9. Основные принципы очистки исходных веществ

Очистка исходных веществ имеет чрезвычайно важное значение в кинетических опытах. Как отмечалось, недостаточно тщательная очистка может приводить к резким искажениям получаемых кинетических зависимостей и изменениям активности катализатора.

По характеру своего влияния примеси могут быть разделены на следующие группы.

1. Необратимые каталитические яды (соединения серы, фосфора, органические азотистые вещества и пр.), полностью дезактивирующие катализатор или резко снижающие его активность. Регенерация катализатора и достижение воспроизводимости его активности в данном случае невозможны или сопряжены со значительными трудностями и усилиями.

2. Обратимые яды (кислород, водяной пар, окись углерода в случае металлических катализаторов VIII группы и пр.), вызывающие временное снижение каталитической активности, которая восстанавливается после удаления этих примесей из газовой фазы или путем несложной обработки (восстановление, повышение температуры, окисление и т. п.). Те же вещества в зависимости от природы катализатора могут быть и необратимыми ядами (например, кислород в случае металлических катализаторов, образующих невосстанавливаемые водородом окислы).

3. Примеси, увеличивающие активность катализатора при взаимодействии с его поверхностью, вызывающие образование более активных соединений, дополнительное восстановление и т. п.

4. Примеси, не влияющие непосредственно на активность катализатора, но инициирующие побочные реакции, искажающие кинетические зависимости, снижающие выходы основных продуктов или вызывающие отравление катализатора образующимися веществами (кислород, влага и другие примеси в процессах полимеризации и т. п.).

Тщательное удаление таких примесей является условием получения надежных результатов в кинетических исследованиях. Удаление их может осуществляться периодически, до начала кинетических опытов, или непрерывно, в ходе этих опытов.

Периодическая очистка, хотя с ее помощью и может быть достигнуто более надежное удаление примесей, обычно целесообразна только в тех случаях, когда количества исходных веществ не очень велики, т. е. главным образом при проведении опытов в статической системе. Для длительных непрерывных опытов в проточной системе или в безградиентных реакторах периодическая очистка требовала бы больших емкостей, потому более целесообразна непрерывная очистка исходных веществ перед поступлением их в реакционную систему.

Подробностей и рецептов конкретной очистки тех или иных веществ мы касаться не будем, поскольку это освещено в соответствующих монографиях [1009, 1115—1117], где описаны и методы получения чистых веществ. Здесь мы отметим некоторые общие принципы, лишь в отдельных случаях останавливаясь на конкретных вопросах.

Примеси могут удаляться химическим способом — путем взаимодействия их с определенными реагентами или с исходными веществами, механическим способом, например поглощением специальными фильтрами, молекулярными ситами [1118, 1176, 1177] и т. д., а также вымораживанием (если это возможно) при температурах, которые недостаточно низки для вымораживания исходных веществ. В случае больших скоростей потока исходных веществ очистка с помощью твердых поглотителей или катализаторов обычно предпочтительнее, чем жидкая очистка.

Необратимые яды обычно удаляются с помощью форконтактов. Применение форконтакта не исключает предварительного поглощения ядов соответствующими веществами (например, поглощение сероводорода раствором ацетата свинца с тем, чтобы непрореагировавшие количества оставались на форконтакте).

Обратимые яды, типа кислорода или окиси углерода в газовых смесях, содержащих водород, легко устраниаются пропусканием исходных веществ через катализаторы VIII группы периодической системы, в результате чего образуется вода или метан. При наличии этих ядов в инертных газах в некоторых случаях возможно специальное введение рассчитанных количеств водорода для взаимодействия с примесями в присутствии катализаторов. Разумеется, удаление обратимых ядов возможно и с помощью форконтактов. В большинстве случаев кислород удаляется поглощением его различными веществами (металлический титан, диспергированный натрий, расплавленная смесь натрия и калия при 80° С [1119]). Наиболее удобным и простым катализатором в данном случае является специально приготовленный медный катализатор, нанесенный на кизельгур [1120], работающий при 170° С. Следует учитывать, что применение металлической меди для очистки от кислорода при высоких температурах (400—500° С) нецелесообразно, поскольку при этих температурах упругость диссоциации образующейся окиси меди велика [1120].

Пары воды, являющиеся примесями или образующиеся при очистке от кислорода, удаляются обычно соответствующими поглотителями (лучшими из которых являются фосфорный ангидрид [1009] и окись бария [1121] или же вымораживанием. При этом необходимо иметь в виду следующее: применение фосфорного ангидрида может привести к образованию необратимого яда — фосфина в результате взаимодействия паров воды с имеющимися в P_2O_5 примесями P_2O_3 . Для устранения такой опасности фосфорный ангидрид должен быть перегнан в токе кислорода [1116]. При удалении паров воды путем вымораживания даже при —196° С возможно образование тумана [1122], что приведет к отравле-

нию катализатора. Поэтому целесообразно сочетание вымораживания с одновременным поглощением паров воды специальными фильтрами, силикагелем или другими веществами или же применение ловушек, конструкция которых исключает образование тумана.

На основании изложенного отметим некоторые общие правила, которыми можно руководствоваться при устройстве очистки:

1) универсальных методов очистки не существует; в каждом конкретном методе необходимо исходить из особенностей данной реакции и катализатора, условий опыта и поставленных задач;

2) исходные вещества следует очищать лишь от тех примесей, которые влияют на активность катализатора, искажают результаты анализов или же изменяют направление реакции и кинетические закономерности;

3) перед очисткой необходимо иметь представление о характере примесей и об их примерной концентрации, так как от этого зависит вопрос о количестве и характере применяемых реагентов очистки;

4) очистку следует производить до концентрации, меньшей нижнего предела токсичности примесей, при котором они уже не оказывают вредного влияния; в полном удалении примесей после достижения такого предела вообще нет необходимости;

5) чем более активен катализатор, тем более чувствителен он к ядам;

6) при использовании металлических катализаторов требуется, как правило, более тщательная очистка исходной смеси, чем для окисных катализаторов;

7) чем выше температура реакции, тем обычно меньше отравляемость катализатора;

8) чем больше скорость потока, тем длительнее должно быть время контакта с катализаторами или реагентами очистки;

9) катализаторы или реагенты очистки не должны вызывать какое-либо взаимодействие исходных веществ друг с другом (кроме их взаимодействия с примесями), воздействовать на исходные вещества или же сами служить источниками образования неудаляемых примесей;

10) необходим постоянный контроль эффективности очистки и периодическая регенерация применяемых реагентов или же их смена.

10. Интерпретация результатов кинетических опытов

В результате кинетических опытов мы получаем зависимость выходов продуктов реакции (или степеней превращения) от различных параметров процесса — времени контакта, состава исходной смеси, температуры, давления. Для перехода от этих данных к кинетическим уравнениям производится подстановка их в предполагаемые уравнения или же анализ получаемых зависимостей в сопоставлении с зависимостями, вытекающими из соответствующих кинетических уравнений.

Для подстановки опытных данных могут быть использованы кинетические уравнения в дифференциальной или интегральной формах. Если процесс проводился в безградиентном реакторе, то соответствующие кинетические уравнения не содержат производных и в них подставляются величины скорости реакции, вычисляемые по формулам (XIII.13) — (XIII.15), и значения отвечающих им параметров. Если процесс осуществлялся в интегральном реакторе, опытные данные подставляются в проинтегрированные уравнения. При проведении опытов в интегральном реакторе (особенно в проточной системе) путь графического дифференцирования обычно не является эффективным из-за недостаточно высокой точности данных. Другим путем интерпретации данных является анализ зависимостей между степенью превращения и параметрами процесса с

сопоставлением с зависимостями, вытекающими из тех или иных уравнений, или же с выяснением того, какому из уравнений эти зависимости отвечают. В статической системе обычно анализируется зависимость времени протекания реакции до одной и той же степени превращения от различных параметров. В простейших случаях, указанных в главе IX (табл. 15 и 16), отсюда может быть непосредственно получен порядок реакции.

При подстановке опытных данных в кинетические уравнения эти уравнения предварительно целесообразно привести к виду:

$$k = \varphi(\tau, x, \gamma, P), \quad (\text{XIII. 22})$$

где φ — некоторая функция от степени превращения x , состава исходной смеси γ , общего давления P и времени контакта τ (или величины обратной объемной скорости $1/V$), которая должна сохранять постоянство при соответствующих изменениях этих аргументов. Функция φ зависит от характера кинетического уравнения; она обычно более проста вдали от равновесия, когда нет необходимости учитывать влияние обратной реакции.

Показателем выполнимости данного кинетического уравнения может служить удовлетворительное постоянство величин k , вычисляемых из уравнения (XIII.22) при подстановке в него разных значений варьируемых параметров (кроме температуры) и отвечающих им величин x . При этом в зависимости от точности опытных данных возможны более или менее значительные изменения величин k . Однако существенно, чтобы эти изменения не были закономерными, а представляли собой колебания вокруг некоторой средней величины. Рассмотрим два рода возможных изменений значений констант скорости при варьировании объемной скорости:

$V, \text{ час}^{-1}$	k	$V, \text{ час}^{-1}$	k
30 000	$0,8 \cdot 10^3$	30 000	$0,8 \cdot 10^3$
50 000	$0,9 \cdot 10^3$	50 000	$1,2 \cdot 10^3$
70 000	$1,0 \cdot 10^3$	70 000	$1,2 \cdot 10^3$
80 000	$1,1 \cdot 10^3$	80 000	$0,9 \cdot 10^3$

Изменения величин k , приведенных во втором столбце, закономерны: с увеличением V значения k возрастают. Величины k , приведенные в последнем столбце, изменяются в тех же пределах, однако с увеличением V они не возрастают закономерно, а колеблются вокруг среднего значения. Поэтому характер изменений k слева может указывать на неточный выбор кинетического уравнения, а изменения k справа могут показывать, что ошибки результатов опытов и их измерений велики настолько, что колебания величин констант составляют $\pm 20\%$. Таким образом, если при подстановке опытных данных наблюдаются закономерные изменения величин констант скорости, это может сразу указать на непригодность рассматриваемого уравнения, или же на дефекты результатов эксперимента (например, увеличение «проскока» с возрастанием объемной скорости). Однако отсутствие закономерных изменений k еще не может служить достоверным критерием того, что именно данное кинетическое уравнение справедливо.

Возможно, что вследствие недостаточной чувствительности кинетических зависимостей при подстановке данных в разные уравнения закономерных изменений k наблюдаться не будет. Тогда, очевидно, наиболее справедливым окажется уравнение, при подстановке в которое колебания значений k в результате варьирования параметров в тех же пределах окажутся наименьшими. Это может быть выяснено с помощью разных методов корреляции, например вычислением относительных квадра-

тичных отклонений величин констант от средних в случае тех или других уравнений (при достаточно большом числе опытов). Наименьшее суммарное квадратичное отклонение может указать на уравнение, наилучшим образом удовлетворяющее опытным данным (см., например, [437, 517, 1154]).

Если параметры процесса варьируются в небольших пределах, то суждение о справедливости данного уравнения может оказаться недостаточно обоснованным. Поэтому желательно, чтобы диапазон изменений параметров был как можно более велик (в приведенном выше примере интервал изменений V мог быть недостаточен).

Кроме того, дополнительная проверка может быть осуществлена с помощью анализа оптимальных соотношений. Так, в соответствии с уравнениями (XI.35 и XI.36), оптимальный состав исходной смеси вдали от равновесия должен отвечать отношению показателей степеней, в которых концентрации исходных веществ входят в кинетическое уравнение. Следовательно, если варьирование времени контакта позволяет сделать вывод, что справедливо, например, уравнение $v = kP_1^{n_1}P_2^{n_2}$ (P_1 и P_2 — парциальные давления исходных веществ), то вдали от равновесия максимальный выход продукта должен отвечать соотношению $P_1/P_2 = n_1/n_2$. Однако величины выходов продуктов не всегда достаточно чувствительны к изменению исходного состава, и возможно, что максимум на кривой в координатах x — P_1/P_2 окажется слишком пологим.

Таким образом, этот путь перехода от опытных данных к кинетическому уравнению сводится к предположению справедливости определенного уравнения и проверке предположения сначала подстановкой величин степеней превращения, отвечающих разным временам контакта, а затем и других варьируемых в опытах параметров.

Путем перехода к кинетическим уравнениям, часто сочетаемым с описанным выше, является анализ получаемых на опыте зависимостей. Для этого рассматривается в аналитической или графической форме зависимость степени превращения от параметров процесса. Такое рассмотрение часто целесообразно проводить вначале для результатов, полученных вдали от равновесия. Так, уже характер кривых на графике x — $1/V$ может в некоторых случаях указать на кинетическую зависимость.

На рис. 44 отложена степень превращения x против обратной объемной скорости $1/V$. Область OA отвечает малым степеням превращения, когда $V \rightarrow \infty$, область AB — средним степеням превращения (по отношению к равновесным) и область BC соответствует малым объемным скоростям, при которых $V \rightarrow 0$ и $x = x_{eq}$. Кинетический закон данной реакции проявляется в основном в области AB . Наклон кривой в этой области, т. е. производная $\frac{dx}{d\left(\frac{1}{V}\right)}$ дает величину скорости реакции.

Если, например, при нанесении результатов опытов на такой график получаются прямые, то это указывает на выполнение уравнения нулевого порядка. Действительно, интегрируя уравнение нулевого порядка, получаем зависимость:

$$x = \frac{k'}{V} \quad (\text{XIII.23})$$

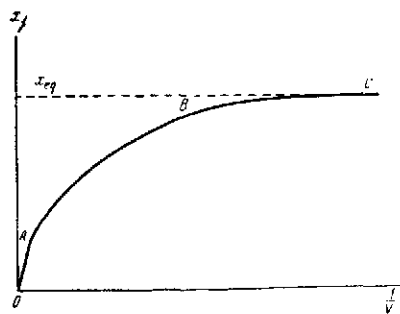


Рис. 44. Зависимость степени превращения x от обратной объемной скорости $1/V$

Аналогичная зависимость должна описывать процесс и в начальном участке кривой, если кинетика реакции выражается уравнением типа уравнения (IX.101), так как при малых степенях превращения оно перейдет в уравнение нулевого порядка.

Такой же переход при малых степенях превращения будет происходить, если кинетика реакции описывается уравнением типа:

$$v = \frac{k \prod_i c_i^{n_i}}{\left(1 + \sum_i k_j c_j + \sum_i k'_j c_j\right)^r}, \quad (\text{XIII.24})$$

где c_j — концентрации исходных веществ, c'_j — концентрации продуктов реакции, k , k_j , k'_j , r — соответствующие постоянные.

Если же реакция идет с торможением ее продуктами, отвечая кинетическому уравнению вида:

$$v = k \frac{\prod_i c_i^{n_i}}{\prod_j c_j^{n'_j}} \quad (\text{XIII.25})$$

или

$$v = k \frac{\prod_i c_i^{n_i}}{\left(\sum_j k'_j c_j\right)^r}, \quad (\text{XIII.26})$$

то переход к уравнению нулевого порядка не произойдет.

Например, рассмотрим уравнения:

$$v = k \frac{c_1}{c'_1} \quad (\text{XIII.27})$$

или

$$v = k \frac{c_1}{c'_1 + c'_2}. \quad (\text{XIII.28})$$

Приведенным уравнениям отвечают многочисленные случаи кинетики реакций, рассмотренные в главах IV—VI.

Эти уравнения могут быть преобразованы так:

$$v = k \frac{1-x}{x}, \quad (\text{XIII.29})$$

а уравнение (XIII.26) — в уравнение:

$$v = k \frac{(1-x)^n}{x^r}. \quad (\text{XIII.30})$$

Уравнения (XIII.29) и (XIII.30), как бы ни были малы степени превращения, не переходят в уравнение нулевого порядка.

Малым x при этом будет отвечать зависимость:

$$\frac{dx}{d\tau} = \frac{k}{x^r} \quad (\text{XIII.31})$$

или после интегрирования:

$$x^{r+1} V = k', \quad (\text{XIII.32})$$

т. е.

$$x = \frac{k''}{V^{1/(r+1)}} \quad (\text{XIII.33})$$

Таким образом, при степенях превращения, малых по сравнению с единицей, линейный участок кривых ($x, 1/V$) указывает на выполнение зависимостей вида (XIII.23) и (XIII.24), а отсутствие линейного участка — на торможение продуктами реакции, выражаемое уравнением вида (XIII.25) — (XIII.28). Характер области кривых AB зависит от конкретного вида кинетического уравнения.

Если реакция во всем интервале степеней превращения идет по уравнению нулевого порядка, то зависимость $x - 1/V$ на всем протяжении, вплоть до степеней превращения, близких к равновесным, должна быть линейной.

В некоторых работах рассматривается графическая зависимость $m - U$, где m — выход продукта реакции за определенный промежуток времени t ; U — скорость потока (рис. 45). Очевидно,

$$m = xUt, \quad (\text{XIII.34})$$

т. е. фактически на осях откладываются величины xUt против U . При малых U степень превращения близка к равновесной, т. е. $x = \text{const}$ и начальный участок кривых должен быть линейным, поскольку тогда

$$xUt = \text{const} \cdot U \quad (\text{XIII.35})$$

(время t выбирается постоянным).

При достаточно больших U , если кинетика реакции отвечает уравнениям (XIII.23) и (XIII.24), должен реализовываться нулевой порядок реакции, т. е. тогда должно выполняться условие

$$xU = \text{const}. \quad (\text{XIII.36})$$

Этой области должна отвечать пологая часть кривой, параллельная оси абсцисс. Если же скорость реакции характеризуется уравнениями (XIII.25) — (XIII.28), то на кривой не должно быть пологих частей. Так же как и на кривой рис. 44, кинетический закон реакции здесь должен отражаться в основном на средней части кривой.

Совпадение зависимостей, получаемых из анализа опытных данных, с зависимостями, вытекающими из предполагаемых кинетических уравнений, может указывать на справедливость этих уравнений. Так, например, в работах В. Ш. Грановской и автора [493, 562] было показано, что при варьировании объемной скорости в ходе реакции синтеза аммиака вдали от равновесия на осмиевом катализаторе произведение xV остается постоянным. Такая зависимость вытекает из уравнения нулевого порядка, и отсюда был сделан вывод, что в данном случае продукт реакции — аммиак не тормозит ее и скорость процесса отвечает уравнению (V.250), поскольку концентрации исходных веществ мало изменяются вдали от равновесия (а для этой реакции при атмосферном давлении — и вблизи равновесия). Общему уравнению кинетики синтеза аммиака (V.247) в интегральной форме (IX.93) при достаточном удалении от равновесия отвечает соотношение

$$x^2V = \text{const}, \quad (\text{XIII.37})$$

оправдывающееся на опыте [104, 521].

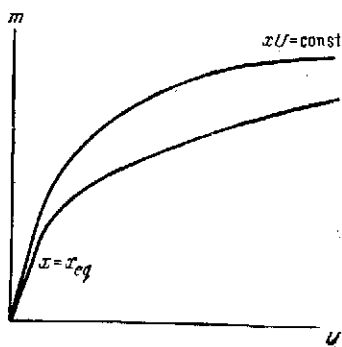


Рис. 45. Зависимость выхода продукта m от скорости потока U

Для суждения о наличии или отсутствии торможения продуктом реакции целесообразно (если это возможно) постановка специальных опытов, в которых сравнивается скорость реакции в присутствии инертного

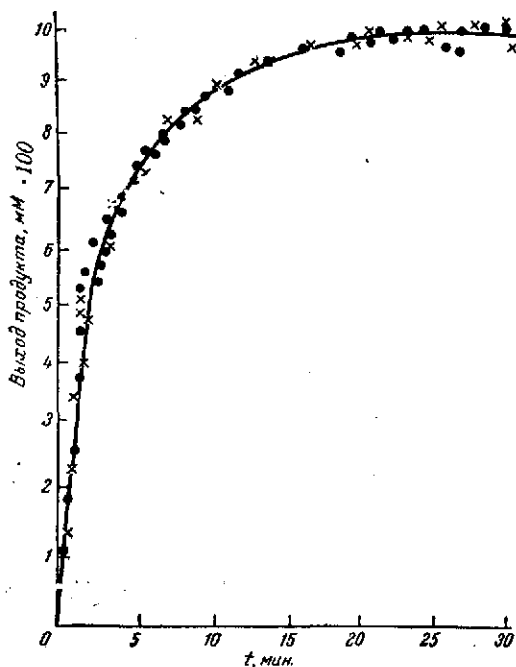


Рис. 46. Кинетическая кривая гидрирования октана при 30°С на никеле

Точки — реакция в растворе спирта, крестики — реакция в растворе октана

разбавителя и в присутствии специально добавляемого продукта реакции. На рис. 46 представлена кинетическая кривая гидрирования октана на скелетном никелевом катализаторе в спиртовом растворе и в смеси спирта с октаном. Как видно, в обоих случаях точки ложатся на одну кривую; следовательно, продукт реакции играет роль инертного разбавителя. Если же продукт реакции тормозит ее, то кинетические кривые в обоих случаях должны различаться.

Как указывалось выше, торможение может наблюдаться и вследствие усиления влияния обратной реакции. Торможение вдали от равновесия или наличие торможения одним продуктом при отсутствии торможения другим продуктом могут указывать на то, что этот эффект обусловлен характером кинетической зависимости, а не влиянием обратной реакции.

Порядок реакции по данному компоненту может быть найден из опытов, в которых остальные компоненты оказываются в избытке или изменяются мало. Так, при достаточно малых степенях превращения, если реакция идет с торможением продуктом, можно считать концентрации исходных веществ приблизительно постоянными. Тогда, на основании уравнений (XIII.32) и (XIII.33) на графике $\lg x - \lg 1/V$ должна получаться прямая, наклон которой укажет величину порядка реакции. В других случаях изучение зависимости скорости реакции от концентрации одного из компонентов при избытке других компонентов реакции укажет на порядок ее по компоненту, который не взят в избытке. Таким путем, например, Г. К. Боресков и Т. И. Соколова [1123] нашли кинетические зависимости реакции окисления сернистого газа.

Приведем в качестве примера изучение кинетики реакций гидрогенизации в безградиентной системе [517]. При изучении кинетики реакции гидрирования этилена



Таблица 30

Влияние размеров гранул катализатора на степень превращения и скорость реакции (XIII.38)

Объемная скорость V , час ⁻¹	Степень превращения на катализаторе с зернами размером:	
	100–250 м	3 м
425 000	0,300	0,308
725 000	0,256	0,250
1 250 000		0,133
1 450 000	0,100	0,109

на никелевом катализаторе были получены данные о влиянии размеров гранул скелетного катализатора на степень превращения, приведенные в табл. 30.

Как видно, степень превращения (а в данном случае и скорость реакции) не зависит от размеров гранул катализатора, что указывает на протекание реакции в кинетической области.

В табл. 31 представлены данные о зависимости степени превращения от объемной скорости. Для суждения о воспроизводимости данных, как видно из этой таблицы, после каждого измерения производилось контрольное измерение при объемной скорости 725 000 час⁻¹, принятой за стандартную.

Таблица 31

Зависимость степени превращения реакции (XIII.38) от изменений объемной скорости
Исходная смесь: 31,2% C₂H₄, 20,6% H₂, 48,2% N₂; температура 77° С

Объемная скорость V, час ⁻¹	Степень превращения	Константа скорости k	Объемная скорость V, час ⁻¹	Степень превращения	Константа скорости k
725 000	0,256	6,5	1 250 000	0,133	5,4
165 000	0,566	5,3	725 000	0,250	6,4
725 000	0,249	6,4	1 450 000	0,100	5,4
425 000	0,300	4,8	725 000	0,262	6,5
725 000	0,252	6,5	1 875 000	0,083	4,8
			725 000	0,250	6,4

Для интерпретации данных они были рассчитаны по разным кинетическим уравнениям (для безградиентной системы, без интегрирования). Суждение о том, какие из уравнений наилучшим образом отвечают опытным данным, было сделано с помощью вычисления средних относительных квадратичных отклонений $\bar{\Delta}^2$ по формуле:

$$\bar{\Delta}^2 = \frac{\sum \Delta_r^2}{rk_{\text{cp}}^2}, \quad (\text{XIII.39})$$

где k_{cp} — среднее значение константы скорости для всех опытов данной серии, вычисленной по тому или иному уравнению; Δ_r — величина отклонения значения константы скорости в данном опыте от среднего значения; r — число опытов.

В табл. 32 приведены значения $\bar{\Delta}^2$ и кинетические уравнения, использованные для расчетов результатов при разных температурах.

Таблица 32

Средняя относительная квадратичная ошибка $\bar{\Delta}^2$ при расчетах кинетики реакции (XIII.38) по разным уравнениям

Уравнение	$\bar{\Delta}^2 \cdot 100$ при температуре:			Уравнение	$\bar{\Delta}^2 \cdot 100$ при температуре:		
	54° С	77° С	95° С		54° С	77° С	95° С
$v = kP_{\text{C}_2\text{H}_4}$	3,32	2,43	6,75	$v = kP_{\text{H}_2} P_{\text{C}_2\text{H}_4}^{0,5}$	3,18	1,66	2,10
$v = kP_{\text{C}_2\text{H}_4}^{0,5}$	7,65	3,80	9,95	$v = kP_{\text{H}_2}^{0,5} P_{\text{C}_2\text{H}_4}^{0,5}$	3,15	2,23	4,34
$v = kP_{\text{H}_2}$	3,10	1,06	2,16	$v = kP_{\text{H}_2}^{0,7} P_{\text{C}_2\text{H}_4}^{0,3}$	3,25	1,25	3,10
$v = kP_{\text{H}_2}^{0,5}$	3,35	2,67	6,83	$v = kP_{\text{H}_2}^{0,3} P_{\text{C}_2\text{H}_4}^{0,7}$	3,22	1,83	3,83

Как видно, наименьшая относительная квадратичная ошибка отвечает уравнению:

$$v = kP_{H_2} \quad (\text{XIII.40})$$

(при 95° С возможно и уравнение $v = kP_{H_2}P_{C_2H_4}^{0.5}$), которое (из использованных уравнений) можно поэтому считать охватывающим опытные данные наилучшим образом. В табл. 31 в последней графе приведены

Таблица 33

Зависимость степени превращения реакции (XIII.38)
от исходного состава смеси
Температура 77° С; объемная скорость $V_0 = 725\ 000$ час⁻¹

P_{H_2} , атм	$P_{C_2H_4}$, атм	$\frac{P_{H_2}}{P_{C_2H_4}}$	Степень превращения	k
0,174	0,348	0,50	0,15	5,3
0,206	0,312	0,66	0,25	5,6
0,288	0,280	1,00	0,27	4,9
0,423	0,212	2,05	0,49	5,2
0,480	0,126	3,82	0,75	5,8

значения констант скорости, рассчитанные по уравнению (XIII.40), которое для безградиентной системы преобразуется в уравнение (XIII.18). Уравнение (XIII.40) было подтверждено в опытах с варьированием исходного состава смеси (см. табл. 33). Степень превращения, как видно, возрастает с увеличением соотношения $P_{H_2}/P_{C_2H_4}$ (по отношению к компоненту, взятому в количестве, меньшем, чем стехиометрическое), что и соответствует уравнению (XIII.40). Величины констант скорости и здесь сохраняют удовлетворительное постоянство.

Таблица 34

Средняя относительная квадратичная ошибка $\bar{\Delta}^2$
при расчетах кинетики реакции гидрирования
ацетона на Ni по разным уравнениям

Уравнение	$\bar{\Delta}^2 \cdot 100$ при температуре:	
	85° С	93° С
$v = k \frac{P_{ac} P_{H_2}^{0.5}}{P_{cn}^{0.5}}$	4,25	1,80
$v = k \frac{P_{ac} P_{H_2}}{P_{cn}}$	12,62	9,10
$v = k$	11,00	3,00
$v = kP_{H_2}$	6,80	7,20

Величины констант скорости и здесь сохраняют удовлетворительное постоянство. Аналогично для реакции гидрирования ацетона в безградиентной системе в той же работе [517] расчет относительных квадратичных ошибок приводит к результатам, представленным в табл. 34. Как видно, экспериментальные данные наилучшим образом отвечают уравнению (из рассмотренных):

$$v = k \frac{P_{ac} \cdot P_{H_2}^{0.5}}{P_{cn}^{0.5}} \quad (\text{XIII.41})$$

Это уравнение соответствует полученному нами ранее [480] кинетическому уравнению для обратной реакции дегидрирования изопропилового спирта. В цитированной работе было дано уравнение:

$$\omega = k \left(\frac{P_{cn}}{P_{H_2}} \right)^\beta - k' P_{ac} \left(\frac{P_{H_2}}{P_{cn}} \right)^\alpha, \quad (\text{XIII.42})$$

где α и β — коэффициенты соотношения линейности. В работе [480] был

сделан вывод, что наиболее вероятной медленной стадией процесса в изученных условиях является десорбция ацетона с поверхности катализатора. Следовательно, в реакции гидрирования ацетона, охватываемой тем же кинетическим уравнением при $\alpha = \beta = 0,5$, скорость ее лимитируется скоростью адсорбции ацетона.

При нахождении величин показателей степеней и констант скорости целесообразно (если это возможно) пользоваться методами математической обработки результатов и корреляции для получения наиболее правильных значений, удовлетворяющих опытным данным.

Графические и аналитические зависимости, отвечающие разным кинетическим уравнениям (преимущественно для реакций в идеальном адсорбированном слое), рассматриваются в статьях [485, 486]. Общие приемы обработки экспериментальных данных описаны в монографиях [1124—1126, 1250].

Как видно из изложенного, не существует универсальных рецептов обработки результатов опытов. В каждом отдельном случае кинетическое уравнение может быть получено различными путями, которые для надежности и большей степени достоверности целесообразно сочетать. Разумеется, описанные приемы относятся к протеканию реакции в кинетической области.

П. Вейсс и Ч. Претэр [856] предложили формулу перехода от порядка реакции n' , наблюдаемого во внутренней переходной области, к порядку реакции n в кинетической области:

$$n' \approx n + \frac{n-1}{2} \frac{d \ln \eta}{d\varphi}, \quad (\text{XIII.43})$$

где η — степень диффузионного торможения; φ — параметр; величину $\frac{d \ln \eta}{d\varphi}$ находят из кривой, полученной авторами. При $\frac{d \ln \eta}{d\varphi} = 0$ осуществляется чисто кинетическая область; величина $\frac{d \ln \eta}{d\varphi} = 1$ отвечает внутренис-диффузионной области.

Некоторые вопросы и графические приемы нахождения порядка реакции степенных кинетических уравнений в общем виде рассматривают Г. М. Панченков и Ю. М. Жоров [1127], М. С. Захарьевский [1253], а также Р. Вилкинсон [1251].

Графический анализ кинетических зависимостей, применительно к синтезу аммиака, см. в работе [1264].

Изложенные ориентировочные рекомендации анализа кинетических зависимостей могут оказаться ненужными по мере развития использования электронно-вычислительной техники, когда соответствующие машины, соединенные с реакторами, будут в ходе опытов анализировать данные и выдавать кинетические уравнения и численные значения их постоянных.

II. Определение энергии активации на опыте

Здесь мы кратко обсудим некоторые вопросы определения и вычисления энергии активации из опытных данных.

Рассмотрим, какие данные необходимы для получения энергии активации и какова необходимая точность определений и расчетов.

Из уравнения (VII.35) вытекает, что величина энергии активации может быть определена графически из наклона прямой Аррениуса на

графике $\lg k - 1/T$, или в интегральной форме:

$$E = \frac{4,58 \lg \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}. \quad (\text{XIII.44})$$

При этом количество температурных точек должно быть достаточно велико и необходим строгий контроль за сохранением постоянства активности катализатора.

Получение величин энергии активации непосредственно из температурной зависимости скорости реакции в дифференциальной форме, т. е. из уравнения (VII.34) [при справедливости условия (VII.37)], более затруднительно и менее точно, так как для этого потребовалось бы графическое дифференцирование опытных данных.

Таким образом, для определения энергии активации необходимо, чтобы были известны величины констант скорости, для чего должно быть известно кинетическое уравнение реакции.

Следовательно, для определения энергии активации, как правило, необходимо предварительное изучение кинетики реакции и нахождение кинетического уравнения. При этом существенно, чтобы данная кинетическая закономерность сохранялась во всем интересующем нас температурном интервале.

Однако в кинетических исследованиях часто определяют энергию активации без нахождения кинетического уравнения или без точного вычисления скорости реакции. Рассмотрим, насколько такие определения правомочны.

1. При изучении кинетики реакций в статической системе часто вычисляют энергию активации не из температурной зависимости констант скорости реакции, а из температурной зависимости времени протекания реакции на одну и ту же глубину, например до достижения степени превращения 50%.

Представим реакцию, идущую по кинетическому уравнению в общем виде:

$$-\frac{dc_j}{d\tau} = kf(c_j, c_j'). \quad (\text{XIII.45})$$

Интегрирование уравнения (XIII.45) приводит к выражению:

$$-\int_{c_0}^{c(x)} \frac{dc}{f(c_j, c_j')} = k_{T_1} \tau_{T_1}, \quad (\text{XIII.46})$$

где $c(x)$ и τ — концентрация и время протекания реакции, отвечающие достижению фиксированной степени превращения x ; индексы (T_1) указывают на температуру реакции T_1 .

При температуре T_2 будем иметь аналогичное соотношение:

$$-\int_{c_0}^{c(x)} \frac{dc}{f(c_j, c_j')} = k_{T_2} \tau_{T_2}. \quad (\text{XIII.47})$$

В уравнениях (XIII.46) и (XIII.47) левые части равны, так как интегрирование в обоих случаях относится к одной и той же функции $f(c_j, c_j')$ и проводится от c_0 до $c(x)$, а поэтому из этих уравнений следует:

$$\frac{k_{T_1}}{k_{T_2}} = \frac{1/\tau_{T_1}}{1/\tau_{T_2}}, \quad (\text{XIII.48})$$

т. е. температурная зависимость константы скорости реакции равна температурной зависимости обратных времен достижения одной и той же степени превращения. Поэтому уравнение (VII.35) эквивалентно уравнению:

$$E = -RT^2 \left(-\frac{\partial \ln \tau}{\partial T} \right)_x, \quad (\text{XIII.49})$$

где индекс x показывает любую (но одну и ту же при разных температурах) степень превращения. Определение энергии активации с помощью уравнения (XIII.49) для статической системы оказывается более простым, чем по уравнению (VII.35), так как при использовании его не требуется находить кинетическое уравнение и рассчитывать константы скорости, хотя и необходимо убедиться в сохранении одной и той же кинетической зависимости во всем интервале температур. Тогда достаточно измерить время достижения одной и той же степени превращения при разных температурах.

Из уравнений (XIII.44) и (XIII.49) следует:

$$E = \frac{4,58 \lg \frac{\tau_{T_1}}{\tau_{T_2}}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}. \quad (\text{XIII.50})$$

Такой способ вычисления не менее точен, чем с использованием величин констант скорости.

2. В литературе для вычисления энергии активации реакций в проточной системе часто пользуются вместо величин констант скорости значениями выходов продуктов при одном и том же времени контакта и разных температурах, если степени превращения малы. При этом исходят из того, что для малых степеней превращения должно выполняться уравнение скорости реакции нулевого порядка, при котором возможны такие расчеты.

Рассмотрим, в каких случаях такие допущения возможны.

Если кинетика реакции отвечает уравнению нулевого порядка, т. е.

$$v = k', \quad (\text{XIII.51})$$

то, учитывая выражение для скорости реакции и интегрируя, получаем:

$$x = k\tau. \quad (\text{XIII.51a})$$

Следовательно, при одном и том же τ и разных температурах:

$$x_{T_1} = k_{T_1}\tau, \quad (\text{XIII.52})$$

$$x_{T_2} = k_{T_2}\tau \quad (\text{XIII.53})$$

и

$$\frac{k_{T_1}}{k_{T_2}} = \frac{x_{T_1}}{x_{T_2}}. \quad (\text{XIII.54})$$

Как видно, если реакция протекает по уравнению нулевого порядка, то температурная зависимость константы скорости аналогична температурной зависимости степени превращения (или выхода продукта) при одном и том же времени контакта. Следовательно, в случае, когда реакция протекает по уравнению нулевого порядка, уравнению (VII.35) эквивалентно уравнение:

$$E = RT^2 \left(\frac{\partial \ln x}{\partial T} \right)_\tau, \quad (\text{XIII.55})$$

т. е. для вычисления энергии активации достаточно знать температурную зависимость выхода продукта при постоянном времени контакта. В случае реакции нулевого порядка определение E с помощью уравнения (XIII.55), как правило, в соответствии с равенством (VII.53) должно дать величину истинной энергии активации.

Таким образом, определение величин E из температурной зависимости выходов продуктов для реакции нулевого порядка вполне оправдано.

В связи с этим, однако, возникает вопрос: насколько справедливы такие определения, если кинетическое уравнение точно неизвестно. Рассмотрим кинетическое уравнение реакции, идущей без торможения продуктами, в общем виде:

$$v = kc_1^{n_1}c_2^{n_2} \dots \quad (\text{XIII.56})$$

Перепишем его следующим образом:

$$v = k_1(1-x_1)^{n_1}(1-x_2)^{n_2} \dots, \quad (\text{XIII.57})$$

где x_1, x_2, \dots — степени превращения соответствующих исходных веществ; исходные концентрации включены в константу k_1 .

При достаточно малых x_1, x_2, \dots будут выполнены неравенства $x_1 \ll 1, x_2 \ll 1$, т. е. уравнение (XIII.57) перейдет в уравнение наблюдаемого нулевого порядка.

Следовательно, если реакция протекает без торможения продуктом, она при достаточно малых степенях превращения, независимо от характера кинетической зависимости, может быть выражена уравнением реакции нулевого порядка. В таком случае возможен расчет величин энергии активации непосредственно из температурной зависимости степеней превращения или выходов продуктов при условии, что степени превращения достаточно малы.

Если кинетическая зависимость выражается уравнением (XIII.24), то это уравнение может быть преобразовано в уравнение:

$$v = \frac{k'(1-x_1)^{n_1}(1-x_2)^{n_2}}{\left[1 + \sum_i k_i(1-x_i) + \sum_i k_i'x_i\right]^r} \quad (\text{XIII.58})$$

Уравнение (XIII.58) при достаточно малых степенях превращения также перейдет в уравнение наблюдаемого нулевого порядка. Следовательно, и в этом случае возможно определение энергии активации непосредственно из выходов продуктов, если степени превращения достаточно малы.

Рассмотрим следующую форму весьма распространенных кинетических зависимостей с торможением продуктами реакций, выражаемых уравнениями (XIII.25) и (XIII.26), которые могут быть преобразованы в уравнения вида:

$$v = k' \frac{\prod (1-x_j)^{n_j}}{x_i} \quad (\text{XIII.59})$$

или

$$v = k' \frac{\prod (1-x_j)^{n_j}}{x_j'} \quad (\text{XIII.60})$$

Уравнения (XIII.59) и (XIII.60), как бы ни были малы степени превращения, не переходят в уравнение нулевого порядка. Следовательно, если реакция протекает с торможением продуктом, отвечая уравнениям (XIII.25) — (XIII.26), то расчеты энергии активации из степеней превращения или выходов продуктов будут ошибочными.

Поскольку при определении энергии активации из степеней превращения кинетическое уравнение обычно неизвестно, такой путь может приводить к грубым ошибкам. Рассмотрим, насколько велики могут быть ошибки при определении энергии активации без знания кинетического уравнения.

Предположим, что кинетика реакции отвечает уравнению (XIII.60), а энергия активации вычисляется при малых степенях превращения из выходов, так как исследователь не знает кинетического уравнения.

Из уравнения (XIII.60) при малых степенях превращения имеем:

$$\frac{dx}{d\tau} = \frac{k'}{x^r} \quad (\text{XIII.61})$$

Интегрируя уравнение (XIII.61), получаем:

$$x^{(r+1)} = k' \tau \quad (\text{XIII.62})$$

или

$$x = k^* \tau^{1/(r+1)}, \quad (\text{XIII.63})$$

где

$$k^* = (k')^{1/(r+1)}, \quad (\text{XIII.64})$$

т. е. «фиктивная» константа скорости равна действительной константе в степени $1/(r+1)$.

Таким образом, в данном случае мы имеем:

$$\frac{x_{T_1}}{x_{T_2}} = \frac{k_{T_1}^*}{k_{T_2}^*} = \frac{(k')_{T_1}^{1/(r+1)}}{(k')_{T_2}^{1/(r+1)}}, \quad (\text{XIII.65})$$

т. е. температурная зависимость степени превращения при одном и том же времени контакта равна температурной зависимости константы скорости в степени $1/(r+1)$.

Поэтому вместо уравнения (VII.35) мы получаем здесь

$$E' = 4,58 \frac{d \lg k^{1/(r+1)}}{dT} \quad (\text{XIII.66})$$

или

$$E' = \frac{E}{r+1}, \quad (\text{XIII.67})$$

т. е. получаемая таким путем величина E' , принимаемая за энергию активации, будет в $r+1$ раз меньше действительной. Следовательно, расчеты величин энергии активации из выходов продуктов в данном случае будут ошибочными даже при очень малых степенях превращения. Так, например, для реакции дегидрирования циклогексана, если она идет на окиси хрома по уравнению (VIII.100), а на палладии — по уравнению (VIII.105), т. е. $r=1$, получаемая из выходов продуктов величина E' должна быть в 2 раза меньше действительной величины E .

Если, во избежание искажения, проводить реакцию в избытке ее продукта (когда это возможно), т. е. так, чтобы выполнялось уравнение вида:

$$v = k \frac{i}{(X_0 + x)^r} \quad (\text{XIII.68})$$

(X_0 — начальная концентрация продукта, выраженная через степень превращения), переходящее в уравнение наблюдаемого нулевого порядка при малых x , то тогда при этом было бы трудно определять точные значения x (при малых x).

Соотношение (XIII.67) показывает, например, что имеющиеся в литературе многочисленные величины энергии активации дегидрирования циклогексана, определенные из выходов продуктов реакции, на самом деле, возможно, представляют собой лишь долю действительной величины. Это замечание может относиться, например, к работе А. А. Баландина и автора [499], в которой величина E дегидрирования циклогексана на никеле была определена равной 13,5 ккал.

Таким образом, расчеты энергии активации из температурной зависимости выходов продуктов возможны лишь при достаточно малых степенях превращения для реакций, кинетика которых отвечает только уравнениям (XIII.23) и (XIII.24).

В связи с тем, что при малых степенях превращения получают уравнения наблюдаемого нулевого порядка, вопрос о том, получается ли в данном случае $E_{\text{каж}}$ или $E_{\text{ист}}$, должен быть решен анализом исходного уравнения и его постоянных. При этом в большинстве случаев форма кинетической зависимости при малых степенях превращения и нулевом порядке приведет к истинной энергии активации.

Рассмотрим теперь, к каким искажениям могут приводить расчеты энергии активации из выходов продуктов реакции, если они проводятся при таких степенях превращения, когда уравнение реакции нулевого порядка еще не реализуется.

1. Реакция протекает по уравнению I порядка.

Для реакций I порядка зависимость между степенью превращения и временем контакта τ дается выражением:

$$x = 1 - e^{-k\tau}. \quad (\text{XIII.69})$$

Если энергию активации мы определяем из температурной зависимости степени превращения, то из уравнений (VII.35) и (XIII.66) получаем, что величина E' , принимаемая за энергию активации, связана с ней соотношением

$$E' = k\tau \frac{1-x}{x} E, \quad (\text{XIII.70})$$

т. е. получаемая величина E' зависит от температуры (поскольку она зависит от k) и степени превращения.

2. Для реакции n -ного порядка, выразимой уравнением

$$\frac{dx}{d\tau} = k(1-x)^n, \quad (\text{XIII.71})$$

соотношение между получаемой энергией E' активации из температурной зависимости x и действительной величиной энергии активации E может быть выражено следующим образом:

$$E' = \frac{k\tau (1-k\tau)^{\frac{1}{n}-1}}{n [1 - (1-k\tau)^{\frac{1}{n}}]} E. \quad (\text{XIII.72})$$

Следовательно, величины, принимаемые за энергию активации, если не проанализированы возможности таких расчетов, могут не иметь ничего общего с действительными величинами.

Рассмотрим с этой точки зрения величины E , получаемые из уравнения (IX.101), которое широко применяется для обработки результатов по кинетике реакций дегидрирования и дегидратации. При расчетах энергии активации обычно принимают, что это уравнение переходит при малых степенях превращения в уравнение реакции нулевого порядка.

Это уравнение преобразуют в уравнение (VII.56), которое после интегрирования переходит в уравнение (VII.58)

$$z \ln \frac{1}{1-x} - (z-1)x = k.$$

(z — сумма относительных адсорбированных коэффициентов продуктов реакции). Исходя из уравнения (VII.58), мы можем поставить вопрос: при каких значениях x в этом уравнении должно быть справедливым тождество

$$\lg k_{T_2} - \lg k_{T_1} \equiv \lg x_{T_2} - \lg x_{T_1}. \quad (\text{XIII.73})$$

Тем самым мы и дадим ответ: при каких степенях превращения в данном случае можно воспользоваться для определения энергии активации соотношением (XIII.55).

Разложение $\ln \frac{1}{1-x}$ в ряд:

$$\ln \frac{1}{1-x} = \frac{x}{1-\frac{x}{2}} + \frac{2}{3} \left(\frac{x}{2-x} \right)^3 + \dots, \quad (\text{XIII.74})$$

вследствие его быстрой сходимости, позволяет ограничиваться первым членом, т. е.

$$\ln \frac{1}{1-x} \approx \frac{x}{1-\frac{x}{2}}, \quad (\text{XIII.75})$$

еще при достаточно больших x . Поэтому из уравнения (VII.58) имеем,

$$\frac{2zx}{2-x} - (z-1)x = k \quad (\text{XIII.76})$$

или

$$x \left(1 + \frac{zx}{2-x} \right) = k. \quad (\text{XIII.77})$$

Отсюда

$$\lg x_{T_2} - \lg x_{T_1} = \lg k_{T_2} - \lg k_{T_1} - \lg \frac{1 + \frac{z_{T_2} x_{T_2}}{2-x_{T_2}}}{1 + \frac{z_{T_1} x_{T_1}}{2-x_{T_1}}}. \quad (\text{XIII.78})$$

Из уравнений (VII.35), (XIII.55) и (XIII.78) следует:

$$E' = E + \Delta E, \quad (\text{XIII.79})$$

где

$$\Delta E = - \frac{4,58}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} \lg \frac{1 + \frac{z_{T_2} x_{T_2}}{2-x_{T_2}}}{1 + \frac{z_{T_1} x_{T_1}}{2-x_{T_1}}}. \quad (\text{XIII.80})$$

Поэтому замена k на x в уравнении (VII.35) возможна при условии, если величина ΔE , определяемая соотношением (XIII.80), оказывается малой по сравнению с E , т. е. когда

$$x \ll \frac{2}{z+1}. \quad (\text{XIII.80a})$$

Если принять для простоты независимость величины z от температуры (как это предполагается в ряде случаев реакций дегидрирования [471, 482, 483, 582]), а также что $x_{T_2}=0,25$, $x_{T_1}=0,1$, то получим величину ΔE для $T_1=523$ и $T_2=623^\circ\text{K}$, равную 900 кал/моль при $z=2$ и $\Delta E=3000\text{ кал/моль}$ при $z=10$. При сужении температурного интервала до $T_1=573^\circ$ и $T_2=623^\circ\text{K}$, получаем при $z=2$ величину $\Delta E=1960\text{ кал/моль}$ и при $z=10$ величину $\Delta E=6500\text{ кал/моль}$. Как видно, ошибка в вычислении энергии активации таким путем даже при относительно небольших x , которыми обычно пользуются для расчетов, может быть значительной.

Таким образом, при расчетах энергии активации из температурной зависимости выходов продуктов реакции всегда возникает возможность получения ошибочных значений E . Во избежание этого необходим анализ возможных ошибок, который должен быть основан на знании кинетического уравнения. Однако если кинетическое уравнение известно, то необходимость в таких упрощенных расчетах отпадает и для этой цели можно пользоваться уравнением (VII.35).

Возникает вопрос: можно ли все-таки для расчетов и определения энергии активации обойтись без кинетического уравнения, не делая ошибок, подобных указанным выше? Мы уже рассматривали такую возможность для статической системы, когда энергия активации может быть строго закономерно вычислена из температурной зависимости времени достижения одной и той же степени превращения. Аналогичная возможность может быть осуществлена и в общем случае, в том числе в проточной и в безградиентной системах. В проточных условиях, из выражений (IX.29) — (IX.31) следует:

$$\int_0^x f(x)dx = \frac{k}{V}, \quad (\text{XIII.81})$$

где $f(x)$ — функция от степеней превращения, отвечающая данной кинетической зависимости, x — степень превращения, соответствующая данной объемной скорости V . Поэтому при температурах T_1 и T_2 мы имеем соотношения:

$$V_{T_1} = \frac{k_{T_1}}{\int_0^x f(x)dx}, \quad (\text{XIII.82})$$

$$V_{T_2} = \frac{k_{T_2}}{\int_0^x f(x)dx}, \quad (\text{XIII.83})$$

где V_{T_1} и V_{T_2} — объемные скорости при температурах T_1 и T_2 , соответствующие достижению одной и той же степени превращения x . По смыслу выражения (IX.30) величины V отвечают объемным скоростям на входе в слой катализатора. Если кинетическая зависимость сохраняется в данном интервале, то при одинаковых x величины знаменателей уравнений (XIII.82) и (XIII.83) равны, поэтому

$$\left(\frac{V_{T_1}}{V_{T_2}}\right)_x = \frac{k_{T_1}}{k_{T_2}}. \quad (\text{XIII.84})$$

Тогда из соотношений (VII.35) и (XIII.84) следует:

$$E = RT^2 \left(\frac{\partial \ln V}{\partial T} \right)_x \quad (\text{XIII.85})$$

Если отложить на графике величины степеней превращения при разных температурах против обратной скорости потока (или объемной скорости), то, как следует из рис. 47, получится семейство кривых. При пересечении этих кривых секущей, параллельной оси абсцисс, находим точки, отвечающие одинаковой степени превращения при разных температурах, и соответствующие им величины $1/V_{(x)}$. Нанося на график Аррениуса величины найденных таким образом $\lg V_{(x)}$ и $1/T$, получаем прямые, наклон которых в соответствии с уравнением (XIII.85) позволяет вычислить величину энергии активации.

Описанный путь не требует знания кинетического уравнения и не ограничен малыми степенями превращения. Однако и здесь необходимо быть уверенным в сохранении характера кинетической зависимости во всем интервале.

В работе [1137] величина энергии активации реакции окисления изобутилена определялась в проточно-циркуляционной системе без нахождения кинетического уравнения. При этом поддерживалась постоянная концентрация исходных веществ в цикле при разных температурах, с удалением продуктов реакции.

В работе [725] для оценки величин энергии активации и теплот адсорбции продуктов реакции использован проточно-циркуляционный метод с вымораживанием продуктов непосредственно в цикле, после каждого прохода реакционной смеси через катализаторы. Авторы считают, что при неизменных концентрациях исходных веществ из температурной зависимости скорости реакции и сравнением ее с температурной зависимостью скорости реакции, проводимой без вымораживания в цикле, можно оценить величины теплот адсорбции продуктов. В общем случае торможение продуктом реакции не обязательно отвечает его сильной адсорбции на катализаторе; кроме того, при вымораживании продуктов в цикле, строго говоря, все равно должна получаться из температурной зависимости скорости реакции величина кажущейся энергии активации, поскольку степень покрытия поверхности катализатора изменяется с температурой.

В заключение обсудим также вопрос о необходимой точности определений энергии активации.

Очевидно, неточность величины E обусловлена неточностями, связанными с определением исходных для расчетов величин (неточности, связанные с колебаниями температуры, рассмотрены выше). Поэтому, на примере уравнения (VII.35), рассмотрим, какие ошибки вносят в значения E неточности определения величин констант скорости.

Представим, что величины константы скорости определены с точностью $\pm 10\%$, что обычно для кинетических опытов. Это значит, что мы имеем на опыте значения k'_{T_1} и k'_{T_2} , которые могут отличаться от дей-

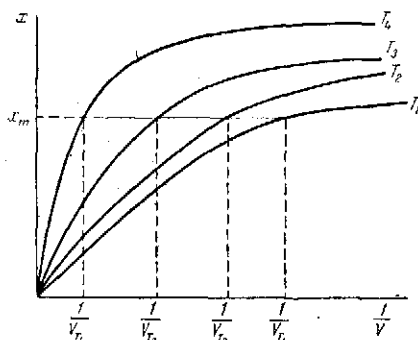


Рис. 47. Определение энергии активации из температурной зависимости объемной скорости, соответствующей данной степени превращения

ствительных значений k_{T_1} и k_{T_2} следующим образом:

$$\left. \begin{aligned} k'_{T_1} &= 0,9 k_{T_1}, \\ k'_{T_2} &= 1,1 k_{T_2}. \end{aligned} \right\} \quad (\text{XIII.86})$$

Подставляя эти соотношения в уравнение (VII.35), получаем:

$$E = \frac{4,58}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} \lg \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} + \Delta', \quad (\text{XIII.87})$$

где

$$\Delta' = \frac{4,58}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} \lg \frac{1,1}{0,9}. \quad (\text{XIII.88})$$

Для температур $T_1 = 523^\circ$ и $T_2 = 632^\circ$ К получается $\Delta' = 1330$ кал/моль.

Если константы скорости определяются с ошибкой $\pm 5\%$, то Δ' может составить около 650 кал/моль. Следовательно, встречающиеся часто в литературе вычисления величин E с точностью до десятков калорий (и даже до единиц) вообще вряд ли имеют смысл. Очевидно, чем больше величина E , тем меньше относительная ошибка ее определения. При этом соотношение (XIII.88) показывает, что Δ' возрастает с уменьшением интервала $1/T_1 - 1/T_2$. Поэтому для достаточно точных определений энергии активации необходимо, чтобы температурный интервал был как можно больше.

Мы кратко рассмотрели основные особенности экспериментальных методов изучения кинетики каталитических реакций.

В заключение напомним некоторые общие правила, которые могут быть полезными в работе.

1. Интервалы изменения параметров должны быть как можно шире, а число опытов достаточно велико.

2. В кинетических опытах нежелательно варьировать одновременно более одного параметра*.

3. Следует обращать внимание на то, чтобы установленные закономерности сохранялись и на концах выбранного интервала.

4. Особое внимание необходимо уделять постоянству активности катализатора.

5. Необходимо периодически контролировать эффективность очистки исходных веществ и принимать необходимые меры для регенерации очистки.

6. Необходимо учитывать возможность изменений, происходящих с катализатором в ходе работы.

7. Желательно иметь наибольшее количество сведений о применяемом катализаторе.

8. Точность опытов должна обеспечиваться точностью аналитических измерений. Однако излишняя точность может приносить больше вреда, чем пользы, так же как и недостаточная точность какого-либо измерения.

9. Необходимо учитывать возможные колебания условий опытов в интервалах между измерениями.

10. Никогда не следует переоценивать согласие экспериментальных данных с ожидаемыми закономерностями. Необходимо всегда относиться критически не только к чужим, но в первую очередь и к собственным результатам и теоретическим выводам.

* См. примечание на стр. 508.

Литература

1. Ч. Н. Гиншельвуд. Кинетика газовых реакций. Перев. с англ. М.—Л., ОНТИ, 1933; C. N. Hinshelwood. Kinetics of Chemical Change. Oxford, 1955.
2. Г.-М. Шваб. Катализ с точки зрения химической кинетики. Перев. с нем. Л., Госхимтехиздат, 1934; G.-M. Schwab, H. S. Taylor, R. Spence. Catalysis from the Standpoint of Chemical Kinetics. N. Y.—L., 1937.
3. Л. С. Кассель. Кинетика гомогенных газовых реакций. Перев. с англ. Л., Госхимтехиздат, 1937.
4. Н. Н. Семенов. Цепные реакции. Л., Госхимтехиздат, 1934.
5. В. Н. Кондратьев. Кинетика химических газовых реакций. М., Изд-во АН СССР, 1958.
6. Н. Н. Семенов. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности (свободные радикалы и цепные реакции). М., Изд-во АН СССР, 1958.
7. С. Глосстон, К. Лейдлер, Г. Эйринг. Теория абсолютных скоростей реакций. Перев. с англ. М., ИЛ, 1948.
8. О. А. Hougen, K. W. Watson. Chemical Process Principles, p. III. Kinetics a. Catalysis. N. Y.—L., 1948.
9. K. J. Laidler. Chemical Kinetics. N. Y.—Toronto—L., 1950.
10. J. C. Junegers J.-C. Balaceanu, F. Coussemant, F. Eschard, M. Hellin, P. Leprince. Cinétique chimique appliquée. Paris, 1958.
11. S. W. Benson. The Foundations of Chemical Kinetics. N. Y.—L., 1960.
12. J. M. Smith. Chemical Engineering Kinetics. N. Y.—Toronto—L., 1956.
13. М. С. Захарьевский. Кинетика химических реакций. Л., Изд-во ЛГУ, 1960; Кинетика и катализ. Л., Изд-во ЛГУ, 1963.
14. A. Frost, R. G. Pearson. Kinetics a. Mechanism. N. Y., 1961.
15. S. M. Walas. The Reaction Kinetics for Chemical Engineers. N. Y., 1959.
16. Г. М. Панченков, В. П. Лебедев. Химическая кинетика и катализ. М., Изд-во МГУ, 1961.
17. F. Daniels. Chemical Kinetics. Ithaca—N. Y., 1938.
18. М. И. Темкин. Кинетика химическая. Физический словарь, т. 2. М., БСЭ, 1962, стр. 368.
19. С. М. Guldberg, P. Waage. Études sur les affinités chimiques. 1867; J. Prakt. Chem., 19, 69, 1879.
20. S. Arrhenius. Z. phys. Chem., 4, 226, 1889.
21. Г. М. Панченков. Сб. «Гетерогенный катализ в химической промышленности». М., Госхимиздат, 1955, стр. 291.
22. В. В. Воеводский. Там же, стр. 320.
23. Решение Всесоюзного совещания по методам определения активности катализаторов. См. Я. Б. Гороховатский. Кинетика и катализ, 3, 162, 1962.
24. Г. К. Боресков. Кинетика и катализ, 3, 470, 1962.
25. Я. Г. Вант-Гофф. Очерки по химической динамике. Перев. с франц. Л., ОНТИ, 1936.
26. M. Polanyi, M. L. Evans. Trans. Farad. Soc., 31, 875, 1935.
27. H. Eyring. J. Chem. Phys., 3, 107, 1935.
28. В. А. Ройтер. Введение в теорию кинетики и катализа. Киев, Изд-во АН УССР, 1963.
29. С. З. Рогинский. Кинетика и катализ, 1, 15, 1960.
30. В. А. Ройтер. Укр. хим. ж., 27, 135, 1961.
31. Н. И. Кобозев. Ж. физ. химии, 31, 2162, 1957.
32. Дз. Гориути. Сб. «Проблемы физической химии». М., Госхимиздат, 1959, вып. 2, стр. 39.
33. Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре. Курс химической кинетики. М., Изд-во «Высшая школа», 1962.

34. L. Onsager. *Phys. Rev.*, **37**, 405, 1931; **38**, 2265, 1931.
35. К. Денбиг. Термодинамика стационарных необратимых процессов. Перев. с англ. М., ИЛ, 1954.
36. K. G. Denbigh. *The Principles of Chemical Equilibrium with Applications in chemistry and chemical Engineering*. Cambr., 1955.
37. С. Р. де Гроот. Термодинамика необратимых процессов. Перев. с англ. М., ГИТТЛ, 1956.
38. И. Пригожин. Введение в термодинамику необратимых процессов. Перев. с англ. М., ИЛ, 1960.
39. R. C. Tolmann. *Statistical Mechanics with Application to Physics and Chemistry*. N. Y., 1927; *The Principles of Statistical Mechanics*. Oxford, 1938.
40. W. Ostwald. *Z. Electrochem.*, **7**, 998, 1901.
41. А. А. Баландин. Докл. АН СССР, **97**, 449, 1954.
42. М. Я. Каган. Докл. АН СССР, **74**, 61, 1950.
43. В. А. Ройтер. Укр. хим. ж., **19**, 117, 1953.
44. А. А. Баландин. Сб. «Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности». М., Изд-во АН СССР, 1955, стр. 461.
45. Е. И. Клабуновский. Сб. «Гетерогенный катализ в химической промышленности». М., Госхимиздат, 1955, стр. 343.
46. А. А. Баландин. ЖРФХО, часть хим., **61**, 909, 1929.
47. А. А. Баландин. Усп. хим., **4**, 1004, 1935.
48. А. А. Баландин. Уч. зап. МГУ, **175**, 97, 1956.
49. С. Брунауэр. Адсорбция газов и паров, т. 1. Перев. с англ. М., ИЛ, 1948.
50. Б. Трелнел. Хемосорбция. Перев. с англ. М., ИЛ, 1958.
51. P. M. Gundry, F. C. Tompkins. *Quart. Rev.*, **14**, 257, 1960.
52. Я. де Бур. Сб. «Катализ. Некоторые вопросы теории и технологии органических реакций». Перев. с англ. М., ИЛ, 1959, стр. 18.
53. Т. Кван. Сб. «Катализ. Исследование гетерогенных процессов». Перев. с англ. М., ИЛ, 1956, стр. 314.
54. С. З. Рогинский. Адсорбция и катализ на неоднородных поверхностях. М., Изд-во АН СССР, 1949.
55. A. G. Nasini, G. Saini, T. Broveto. «Handb. Katalyse». Hrsg. G.-M. Schwab. Wien, 1957, B. 5, L. 2, S. 1.
56. R. V. Parlin, M. V. Wallenstein, B. I. Zwolinsky, H. Eyring. «Catalysis». Ed. P. H. Emmett. N. Y., 1955, v. 2, p. 255.
57. Н. М. Нилбурт. Там же, стр. 167.
58. Я. де Бур. Динамический характер адсорбции. Перев. с англ. М., ИЛ, 1962.
59. С. З. Рогинский. Ж. физ. химии, **15**, 1, 1941; *Acta Phys.-Chim. URSS*, **4**, 729, 1936; Ж. прикл. химии, **17**, 3, 97, 1944.
60. Д. И. Менделеев. ЖРФХО, часть хим., **18**, 8, 1886.
61. R. Raschig. *Z. anorg. Chem.*, **19**, 2083, 1906.
62. Н. Д. Зелинский. Собр. трудов. М., Изд-во АН СССР, 1955, т. 3, стр. 7.
63. Ф. Ф. Волькенштейн. Ж. физ. химии, **21**, 1317, 1947.
64. И. Е. Тамм. *Phys. Zeitschr. Sowjetunion*, **1**, 733, 1932.
65. Я. Б. Зельдович. Ж. физ. химии, **5**, 924, 1934.
66. С. Ю. Елович, Л. Я. Марголис. Докл. АН СССР, **107**, 112, 1956; Изв. АН СССР, серия физ., **21**, 206, 1957.
67. Т. Хилл. Сб. «Катализ. Вопросы теории и методы исследования». Перев. с англ. М., ИЛ, 1955, стр. 276.
68. П. Эммст. Там же, стр. 328.
69. А. В. Киселев. Вестн. МГУ, № 1, 3, 1962.
70. А. А. Баландин, Я. Т. Эйдус. Докл. АН СССР, **49**, 680, 1945.
71. G. H. Twigg, E. K. Rideal. *Trans. Farad. Soc.*, **36**, 533, 1940.
72. J. C. P. Mignolet. *Bull. soc. chim. Belg.*, **67**, 358, 1958.
73. E. F. G. Herington. *Trans. Farad. Soc.*, **37**, 361, 1941.
74. H. S. Taylor. *J. Am. Chem. Soc.*, **53**, 578, 1931.
75. A. Sherman, H. Eyring. *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 2661, 1932.
76. G.-M. Schwab, E. Kilman. *Bull. soc. chim. Belg.*, **67**, 305, 1958.
77. О. Бик. Сб. «Катализ. Вопросы теории и методы исследования». Перев. с англ. М., ИЛ, 1955, стр. 198.
78. W. M. H. Sachtler, G. J. H. Dorgelo. *Bull. soc. chim. Belg.*, **67**, 465, 1958.
79. T. Takaishi. *Z. phys. Chem.*, (NF), **14**, 164, 1958.
80. R. Suhrmann. *Z. phys. Chem.*, (NF), **20**, 332, 1959; «Chemisorption». Ed. W. E. Garner. L., 1957, p. 106.
81. Н. Н. Кавтарадзе. Ж. физ. химии, **32**, 909, 1958; **36**, 628, 1962.
82. А. Фаркас. Ортоводород, параоводород и тяжелый водород. Перев. с англ. М.—Л., ОНТИ, 1936.
83. Р. Х. Бурштейн, П. И. Каптанов. Ж. физ. химии, **6**, 243, 1935.
84. S. H. Singleton. *J. Phys. Chem.*, **60**, 1606, 1956.
85. O. Veck. *Disc. Farad. Soc.*, **8**, 118, 1950.
86. E. K. Rideal. *Proc. Cambr. Phil. Soc.*, **35**, 130, 1938.

87. D. D. Eley. Proc. Roy. Soc., A178, 452, 1941; Trans. Farad. Soc., 44, 216, 1948.
88. D. D. Eley. «Catalysis». Ed. P. H. Emmett. N. Y., 1955, v. 3, p. 49.
89. D. D. Eley, D. R. Rossington. «Chemisorption». Ed. W. E. Garner. London, 1957, p. 137.
90. K. J. Laidler. J. Phys. Chem., 57, 310, 1933; J. Chem. Phys., 20, 331, 1952; 21, 949, 1953.
91. Б. П. Брунс, К. А. Аблезова. Acta Phys.-Chim. URSS, 1, 30, 1934.
92. С. Ю. Елович, Г. М. Жаброва. Ж. физ. хим., 13, 1775, 1939.
93. П. Сабатье. Катализ в органической химии. Перев. с нем. Л., Госхимтехиздат, 1932.
94. М. И. Темкин. Сб. «Гетерогенный катализ в химической промышленности». М., Госхимиздат, 1955, стр. 204.
95. С. Л. Киперман, А. А. Баландин, И. Р. Давыдова. Изв. АН СССР, 1129, 1957.
96. С. Л. Киперман, А. А. Баландин, И. Р. Давыдова. Сб. «Кинетика и катализ». М., Изд-во АН СССР, 1960, стр. 140.
97. Н. В. Кулькова, М. И. Темкин. Ж. физ. химии, 31, 2017, 1957; 36, 1731, 1962.
98. Б. П. Брунс. Ж. физ. химии, 21, 1011, 1947.
99. O. Veesk, A. E. Smith, A. Wheeler. Proc. Roy. Soc., A177, 62, 1940.
100. G. I. Jenkins, E. K. Rideal. J. Chem. Soc., 2490, 1955.
101. J. J. Rooney, F. G. Gault, C. Kemball. Proc. Chem. Soc., Dec., 497, 1960.
102. P. G. Wright, P. Ashmore, C. Kemball. Trans. Farad. Soc., 54, 1692, 1958.
103. A. Cimino, M. Boudart, H. S. Taylor. J. Phys. Chem., 58, 796, 1954.
104. М. И. Темкин, В. М. Пыжев. Ж. физ. химии, 13, 851, 1939.
105. K. Morikawa, W. S. Benedict, H. S. Taylor. J. Am. Chem. Soc., 58, 1445, 1795, 1936.
106. A. K. Galway, C. Kemball. Trans. Farad. Soc., 55, 1959, 1959.
107. A. K. Galway, C. Kemball. «Actes du II Congrès Intern. de Catalyse (Paris, 1960)». Paris, Ed. Techn., 1961, v. 1, p. 1063.
108. P. W. Selwood. J. Am. Chem. Soc., 79, 3346, 4637, 1957; 83, 2853, 1961.
109. Р. Зурман. Сб. «Катализ. Труды I Межд. конгресса». Перев. с англ. М., ИЛ, 1960, стр. 106.
110. H. C. Rowlinson, R. L. Burwell, R. H. Tuxworth. J. Phys. Chem., 59, 225, 1955.
111. I. E. Besten, P. W. Selwood. J. Catalysis, 1, 93, 1962.
112. F. Gault, C. Kemball. Trans. Farad. Soc., 57, 1781, 1961.
113. D. W. McKee. Nature, 192, 645, 1961.
114. К. Хауфффе. Сб. «Катализ. Электронные явления». Перев. с англ., М., ИЛ, 1958, стр. 241; Angew. Chem., 67, 189, 1955; 68, 776, 1956.
115. М. И. Темкин. Сб. «Проблемы кинетики, катализа и реакционной способности». М., Изд-во АН СССР, 1955, стр. 484.
116. Ю. А. Колбановский, К. П. Лавровский. Докл. АН СССР, 101, 687, 1955.
117. A. Bielanski, J. Deren, L. Haber, J. Stoczynska, T. Wilkova. Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. chim., geol., geogr., 7, 333, 1959.
118. М. И. Темкин. Ж. физ. химии, 11, 169, 1938.
119. P. A. Redhead. Trans. Farad. Soc., 57, 641, 1961.
120. С. Е. O'Neill, D. J. C. Yates. J. Phys. Chem., 65, 901, 1961.
121. Н. Н. Кавтарадзе, Е. Г. Борескова, В. И. Лыгин. Кинетика и катализ, 2, 378, 1961.
122. П. В. Зимаков. Усп. химии, 28, 1343, 1959.
123. Я. К. Сыркин. Ж. структурн. химии, 1, 189, 1960.
124. С. Л. Киперман. Диссертация. Физ.-хим. ин-т им. Л. Я. Карпова. М., 1946.
125. D. D. Eley. Bull. Soc. chim. Belg., 67, 487, 1958.
126. Р. Гриффит. Сб. «Катализ. Вопросы теории и методы исследования». М., ИЛ, 1955, стр. 73.
127. Б. Трепнел. Там же, стр. 44.
128. R. H. Griffith, J. D. Marsh. Contact Catalysis. Oxf. Univ. Press, 1957.
129. В. Э. Вассерберг, А. А. Баландин, М. П. Максимова. Изв. АН СССР, ОХН, 363, 1959; Ж. физ. химии, 35, 858, 1961.
130. D. E. Nicholson. Anal. Chem., 32, 1365, 1960.
131. M. M. Siddiqi, F. C. Tompkins. Proc. Roy. Soc., A268, 452, 1962.
132. А. А. Баландин. Докл. АН СССР, 63, 33, 1948.
133. М. И. Темкин, В. Г. Левич. Ж. физ. химии, 20, 1441, 1946.
134. М. И. Темкин. Ж. физ. химии, 4, 573, 1933.
135. В. Нерист. Теоретические и опытные основания нового теплового закона. М.—Л., ОНТИ, 1929.
136. Г.-М. Шваб. Сб. «Катализ. Вопросы теории и методы исследования». Перев. с англ. М., ИЛ, 1955, стр. 25.
137. М. И. Темкин. Ж. физ. химии, 14, 1054, 1940.
138. М. И. Темкин, С. Л. Киперман. Ж. физ. химии, 21, 927, 1947.
139. А. А. Баландин. Докл. АН СССР, 63, 535, 1948.

140. Ч. Кембол. Сб. «Катализ. Вопросы теории и методы исследования». Перев. с англ. М., ИЛ, 1955, стр. 256.
141. Г. Скейт, Л. ван-Рейен. Сб. «Катализ. Исследование поверхности катализаторов». Перев. с англ. М., ИЛ, 1960, стр. 153.
142. D. H. Everett. Proc. Chem. Soc., Feb., 38, 1958.
143. T. Takaiishi, A. Kobayashi. J. Chem. Phys., 26, 1542, 1957.
144. C. Kemball. Proc. Roy. Soc., A187, 73, 1946; A190, 117, 1947.
145. L. E. Drain, J. A. Morrison. Trans. Farad. Soc., 49, 654, 1952.
146. F. Sweett, E. K. Rideal. Proc. Roy. Soc., A257, 291, 1960; «Actes du II Congrès Intern. de Catalyse (Paris, 1960)». Paris, Ed. Techn., 1961, v. 1, p. 175
147. G. C. A. Schuit. Disc. Farad. Soc., 8, 205, 1950.
148. R. Klein. J. Chem. Phys., 31, 1306, 1959.
149. R. Gomer. Disc. Farad. Soc., 28, 23, 1959.
150. R. Wortman, R. Gomer, R. Landy. J. Chem. Phys., 26, 1334, 1957.
151. G. Joris, H. S. Taylor. J. Chem. Phys., 7, 893, 1937.
152. W. R. F. Guyer, G. G. Joris, H. S. Taylor. J. Chem. Phys., 9, 287, 1941.
153. А. Е. Романушкина, С. Л. Киперман, М. И. Темкин. Ж. физ. химии, 28, 1181, 1953.
154. Я. И. Френкель. Z. Phys., 26, 117, 1924.
155. Ж. Жермен. Гетерогенный катализ. Перев. с франц. М., ИЛ, 1961.
156. А. А. Баландин. Ж. общ. химии, 12, 160, 1942.
157. А. Б. Шехтер, И. И. Третьяков. Сб. «Гетерогенный катализ в хим. промышленности». М., Госхимиздат, 1955, стр. 349.
158. J. E. Lennard-Jones. Trans. Farad. Soc., 28, 333, 1932.
159. Ф. Ф. Волькенштейн. Электронная теория катализа на полупроводниках. М., Физматгиз, 1960.
160. A. Eucken. Naturwiss., 36, 74, 1949.
161. Я. де-Бур. Сб. «Катализ. Труды I Межд. конгресса». Перев. с англ. М., ИЛ, 1960, стр. 533.
162. T. L. Cottrell. The Strengths of Chemical Bonds, II Ed. L., 1958.
163. Т. Коттрелл. Прочность химических связей. Перев. с первого англ. изд. М., 1956.
164. С. Бауэр. Сб. «Катализ. Труды I Межд. конгресса». Перев. с англ. М., ИЛ, 1960, стр. 557.
165. P. M. Morse. Phys. Rev., 34, 57, 1929.
166. A. Sherman, C. E. Sun, H. Eyring. J. Chem. Phys., 3, 49, 1935.
167. G. Okamoto, J. Horiuti, K. Hirota. Sci. Papers Phys. Chem. Res. Tokyo, 29, 223, 1936.
168. С. Л. Киперман. Ж. физ. химии, 35, 181, 1961.
169. В. А. Ройтер. Укр. хим. ж., 21, 296, 1955.
170. Ф. Зейтц. Современная теория твердых тел. Перев. с нем. М., ИЛ, 1949.
171. Л. В. Писаржевский. Избранные труды в области катализа. Киев, Изд-во АН УССР, 1955, стр. 81.
172. J. E. Nyrup. J. Phys. Chem., 39, 643, 1935.
173. Г. Бете, А. Зоммерфельд. Электронная теория металлов. Перев. с нем. Л., ОНТИ, 1938.
174. В. Юм-Розери. Электроны и металлы. Перев. с англ. М., Metallurgizdat, 1950.
175. N. F. Mott, H. Jones. The theory of the Properties of Metals and Alloys. Oxf. Clarend. Press., 1936.
176. А. И. Розловский. Докл. АН Аз. ССР, 10, 11, 1954.
177. М. К. Смит. Основы физики металлов. Перев. с англ. М., Metallurgizdat, 1962.
178. Ч. Киттель. Введение в физику твердого тела. Перев. с англ. М., ГИИТЛ, 1957.
179. Ф. Ф. Волькенштейн. Усп. физ. наук, 43, 11, 1951.
180. С. И. Пекар. Ж. эксп. теор. физ., 18, 525, 1948.
181. L. Pauling. Proc. Roy. Soc., A196, 343, 1949.
182. W. Schoockley. Phys. Rev., 56, 317, 1939.
183. C. A. Coulson, G. R. Baidock. Disc. Farad. Soc., 8, 27, 1950.
184. D. A. Dowden. J. Chem. Soc., 242, 1950.
185. D. A. Dowden. «Chemisorption». Ed. W. E. Garner. L., 1957, p. 3.
186. D. A. Dowden. Bull. Soc. chim. Belg., 67, 439, 1958.
187. D. A. Dowden. Ind. Eng. Chem., 44, 977, 1952.
188. А. И. Ансельм. Уч. зап. ЛГУ, серия физ., 38, № 5, 16, 1939; Ж. эксп. теор. физ., 4, 678, 1934.
189. R. S. Mulliken. J. Am. Chem. Soc., 74, 811, 1952.
190. J. C. P. Mignolet. J. Chem. Phys., 21, 1298, 1953.
191. P. B. Weisz, C. D. Prater, K. Kettenhouse. J. Chem. Phys., 21, 2236, 1953.
192. M. Boudart. J. Am. Chem. Soc., 74, 1531, 1952.
193. F. A. Matsen, A. C. Makrides, N. Hackerman. J. Chem. Phys., 22, 1800, 1954.

194. В. Гарнер. Сб. «Катализ. Труды I Межд. конгресса». Перев. с англ. М., ИЛ, 1960, стр. 198.
195. Р. Калвер, Ф. Томпкинс. Сб. «Катализ. Вопросы избирательности и стереоспецифичности катализаторов». Перев. с англ. М., ИЛ, 1963, стр. 79.
196. R. Culver, J. Prichard, F. C. Tompkins. *Z. Electrochem.*, **63**, 741, 1959.
197. Л. Я. Марголис, Э. Х. Еникеев, О. В. Исаев, А. В. Крылова, М. Я. Кушнеров. *Кинетика и катализ*, **3**, 181, 1962.
198. G. Heiland. *Z. Phys.*, **142**, 415, 1955.
199. J. C. P. Mignolet. *J. Chem. Phys.*, **20**, 341, 1952; *Bull. Soc. chim. Belg.*, **64**, 126, 1955.
200. Г. С. Михайлов, Л. А. Куговая, Л. А. Поспелов. *Радиотехника и электроника*, **5**, 1058, 1960.
201. K. E. Hayes. *Can. J. Chem.*, **37**, 583, 1959.
202. I. R. Anderson. *J. Phys. Chem. Solids*, **16**, 291, 1961.
203. I. N. Wilson, H. H. Voge, D. B. Stevenson, A. E. Smith, L. T. Atkins. *J. Phys. Chem.*, **63**, 463, 1959.
204. I. T. Kummer. *J. Phys. Chem.*, **63**, 400, 1959.
205. P. M. Gundry, J. Haber, F. C. Tompkins. *J. Catalysis*, **1**, 363, 1962.
206. R. Suhman, G. Krüger, G. Wedler. *Z. phys. Chem. (NF)*, **30**, 1, 1961.
207. J. J. Broeder, L. L. van Reijen, W. M. H. Sachtler, G. C. A. Schuit. *Z. Elektrochem.*, **60**, 838, 1956.
208. Р. Зурман. Сб. «Катализ. Электронные явления». Перев. с англ. М., ИЛ, 1958, стр. 334.
209. П. Селвуд. *Магнетохимия*. Перев. с англ. М., ИЛ, 1958.
210. П. Селвуд. Сб. «Катализ. Труды I Межд. конгресса». Перев. с англ. М., ИЛ, 1960, стр. 112.
211. D. D. Eley. *Quart. Rev.*, **3**, 209, 1949.
212. T. Toya. *J. Res. Inst. Catalysis Hokkaido Univ.*, **6**, 308, 1958.
213. Э. Мекстэд. Сб. «Катализ. Вопросы теории и методы исследования». Перев. с англ. М., ИЛ, 1955, стр. 100.
214. С. З. Рогинский. *Ж. физ. химии*, **6**, 334, 1935.
215. V. M. W. Trappell. *Proc. Roy. Soc.*, **A218**, 566, 1953.
216. M. Boudart. *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 1040, 1950.
217. В. Л. Бонч-Бруевич, В. Б. Гласко. Сб. «Проблемы кинетики и катализа». X. Физика и физико-химия катализа. М., Изд-во АН СССР, 1960, стр. 141.
218. М. Г. Слинко. Сб. «Гетерогенный катализ в химической промышленности». М., Госхимиздат, 1955, стр. 326.
219. В. Л. Бонч-Бруевич. *Успехи физ. наук*, **56**, 55, 1955.
220. D. A. Dowden, D. Wells. «Actes du II Congrès Intern. de Catalyse (Paris, 1960)» Paris, Ed. Techn., 1961, v. 2, p. 1499.
221. И. Б. Берсукер, А. В. Аблов. *Химическая связь в комплексных соединениях*. Кишинев, Изд-во АН Молд. ССР, 1962.
222. G. M. Schwab. *Trans. Farad. Soc.*, **42**, 689, 1946.
223. С. З. Рогинский. Сб. «Проблемы кинетики и катализа». X. Физика и физико-химия катализа. М., Изд-во АН СССР, 1960, стр. 5.
224. А. А. Баландин. *Кинетика и катализ*, **1**, 5, 1960; **4**, 801, 1963.
225. G. G. Bond. *Catalysis by Metals*. L., 1962.
226. Р. Зурман, Г. Ведлер. Сб. «Катализ. Труды I Межд. конгресса». Перев. с англ. М., ИЛ, 1960, стр. 258.
227. R. Suhman, H. Heune, G. Wedler. *J. Catalysis*, **1**, 208, 1962.
228. В. М. Грязнов, В. И. Шимулис, Т. В. Димичерова. *Вестн. МГУ*, № 2, 26, 1962.
229. Н. Мотт, Р. Герни. *Электронные процессы в ионных кристаллах*. Перев. с англ. М., ИЛ, 1950.
230. А. Ф. Иоффе. *Физика полупроводников*. Л., Изд-во АН СССР, 1957.
231. В. Шокли. *Теория электронных полупроводников*. Пер. с англ. М., ИЛ, 1953.
232. К. Хауффе. *Реакции в твердых телах и на их поверхности*. Перев. с нем. М., ИЛ, I, 1962; II, 1963.
233. Ф. Ф. Волькенштейн. *Электропроводность полупроводников*. М., Гостехиздат, 1947.
234. H. M. Hulburt. «Catalysis», Ed. P. H. Emmett. N. Y., 1955, v. 2, p. 233.
235. Сб. «Полупроводники». Под ред. М. Б. Хеннея. Перев. с англ. М., ИЛ, 1962.
236. Сб. «Полупроводники в науке и технике», т. 1, ч. 1. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1957.
237. М. Е. Соминский. *Полупроводники*. М., Физматгиз, 1961.
238. С. З. Рогинский. *Хим. наука и пром-сть*, **2**, 138, 1957.
239. C. Wagner. *Z. phys. Chem.*, **B22**, 181, 1933.
240. A. H. Wilson. *Proc. Roy. Soc.*, **A134**, 277, 1931.
241. С. Р. Моррисон. Сб. «Катализ. Электронные явления». Перев. с англ. М., ИЛ, 1958, стр. 288.

242. В. Л. Бонч-Бруевич. Ж. физ. химии, 25, 1033, 1951.
243. Ф. Ф. Волькенштейн, В. Б. Сандомирский. Сб. «Проблемы кинетики и катализа. VIII. Электронные явления в катализе и адсорбции». М., Изд-во АН СССР, 1955, стр. 189.
244. Ф. Ф. Волькенштейн. Ж. физ. химии, 32, 2383, 1958.
245. В. Б. Сандомирский. Хим. наука и пром-сть, 2, 167, 1957.
246. С. З. Рогинский. Докл. АН СССР, 126, 817, 1959.
247. Ф. Стоун. Сб. «Химия твердого состояния». Ред. В. Гарнер. Перев. с англ. М., ИЛ, 1961, стр. 487.
248. Я. К. Сыркин. Успехи химии, 31, 397, 1962.
249. S. Asano, Y. Tomishima. J. Phys. Soc. Japan, 11, 647, 1956.
250. И. А. Мясников. Ж. физ. химии, 33, 2564, 1959; 34, 395, 1960.
251. Г. Кларк, Д. Беретс. Сб. «Катализ. Труды I Межд. конгресса». Перев. с англ. М., ИЛ, 1960, стр. 236.
252. В. И. Владимирова, Э. Х. Еникеев, Г. М. Жаброва, Л. Я. Марголис. Докл. АН СССР, 131, 342, 1960.
253. Л. Я. Марголис. Усп. химии, 28, 615, 1959.
254. Л. Я. Марголис. Каталитическое окисление углеводов. М., Гостоптехиздат, 1962.
255. A. Cimino, E. Molinari, F. Scamagosa, G. Chersini. J. Catalysis, 1, 275, 1962.
256. Э. Х. Еникеев. Сб. «Проблемы кинетики и катализа. X. Физика и физико-химия катализа». М., Изд-во АН СССР, 1960, стр. 88.
257. И. А. Мясников, Е. В. Большун. Докл. АН СССР, 135, 1164, 1960.
258. В. И. Ляшенко, Н. И. Степко. Сб. «Проблемы кинетики и катализа. VIII. Электронные явления в катализе и адсорбции». М., Изд-во АН СССР, 1955, стр. 180.
259. М. Т. Русов, Г. М. Козуб, В. М. Власенко. Доповіді АН УРСР, № 7, 935, 1961.
260. С. З. Рогинский. Сб. «Проблемы кинетики и катализа. VI. Гетерогенный катализ». М., Изд-во АН СССР, 1949, стр. 9.
261. С. З. Рогинский, Ф. Ф. Волькенштейн. Сб. «Катализ. Труды Всесоюзного совещания по катализу». Киев, Изд-во АН УССР, 1950, стр. 9.
262. С. З. Рогинский. Сб. «Проблемы кинетики и катализа. VIII. Электронные явления в катализе и адсорбции». М., Изд-во АН СССР, 1955, стр. 5 и 110.
263. Ф. Ф. Волькенштейн, С. З. Рогинский. Ж. физ. химии, 29, 485, 1955.
264. Ф. Ф. Волькенштейн. Кинетика и катализ, 1, 32, 1960; «Actes du II Congrès Intern. de Catalyse (Paris, 1960)». Paris, Ed. Techn., 1961, v. 2, p. 1585.
265. L. V. Azaroff. Introduction to Solids. N. Y.—Toronto—L., 1960.
266. В. В. Воеводский, Ф. Ф. Волькенштейн, Н. Н. Семенов. Сб. «Проблемы кинетики, катализа и реакционной способности». М., Изд-во АН СССР, 1955, стр. 423.
267. P. AigRAIN, C. R. Dugas. Z. Electrochem., 56, 363, 1952.
268. D. A. Dowden. Research, 1, 239, 1948.
269. К. Хауффе. Сб. «Катализ. Труды I Международного конгресса». Перев. с англ. М., ИЛ, 1960, стр. 218.
270. С. З. Рогинский. Ж. Всес. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева, 5, 482, 1961.
271. М. Бэкер, Г. Дженкинс. Сб. «Катализ. Электронные явления». Перев. с англ. М., ИЛ, 1958, стр. 7.
272. Д. Доуден, Н. Маккензи, Б. Трепнел. Сб. «Катализ. Труды I Межд. конгресса». Перев. с англ. М., ИЛ, 1960, стр. 110.
273. Д. Доуден, Н. Маккензи, Б. Трепнел. Там же, стр. 79; Proc. Roy. Soc. A237, 245, 1956.
274. К. Хауффе, Э. Шлоссер. Сб. «Катализ. Труды I Межд. конгресса». Перев. с англ. М., ИЛ, 1960, стр. 108.
275. В. В. Поповский, Г. К. Боресков. Сб. «Проблемы кинетики и катализа. X. Физика и физико-химия катализа». М., Изд-во АН СССР, 1960, стр. 67.
276. Г. К. Боресков. Кинетика и катализ, 3, 633, 1962.
277. Я. Коутецкий. Сб. «Проблемы кинетики и катализа. X. Физика и физико-химия катализа». М., Изд-во АН СССР, 1960, стр. 34; Кинетика и катализ, 2, 319, 1961.
278. J. Koutecky. Z. Electrochem., 60, 835, 1960; Trans. Farad. Soc., 54, 1038, 1958.
279. В. И. Ошеров. Докл. АН СССР, 130, 118, 1960; 132, 884, 1960; 135, 1168, 1960; Ж. эксп. теор. физ., 40, 152, 1961.
280. H. Eyring, M. V. Wallenstein. Proc. National Acad. Sci., 39, 138, 1953.
281. В. Д. Сутула, А. П. Зейф. Кинетика и катализ, 3, 698, 1962.
282. В. Д. Сутула. Кинетика и катализ, 3, 704, 1962.
283. В. М. Тапилин. Кинетика и катализ, 3, 709, 1962.
284. Ш. М. Коган, В. Б. Сандомирский. Ж. физ. химии, 33, 1709, 1959.
285. Ш. М. Коган. Ж. физ. химии, 33, 156, 1959.
286. Р. Шлиер, Г. Фарнсворт. Сб. «Катализ. Труды I Межд. конгресса». Перев. с англ. М., ИЛ, 1960, стр. 490.

287. H. E. Farnsworth, R. E. Schlier, T. H. George, R. M. Burger. *J. Appl. Phys.*, **25**, 1333, 1954; **26**, 252, 1955.
288. H. E. Farnsworth, R. E. Schlier, J. Tuul. *J. Phys. Chem. Solids*, **9**, 57, 1959.
289. Дж. А. Бекер. Сб. «Катализ. Электронные явления». Перев. с англ. М., ИЛ, 1958, стр. 152.
290. Ф. Ф. Волькенштейн, В. С. Кузнецов, В. Б. Сандомирский. *Кинетика и катализ*, **3**, 712, 1962.
291. Н. А. Шурмовская, Р. Х. Бурштейн. Докл. АН СССР, **129**, 172, 1959.
292. М. В. Поляков. Сб. «Проблемы кинетики и катализа. VI. Гетерогенный катализ». М., Изд-во АН СССР, 1949, стр. 320.
293. А. А. Ковальский, М. А. Богоявленская. *Ж. физ. химии*, **20**, 132, 1946.
294. С. Я. Пшежецкий, С. А. Каменецкая. Сб. «Гетерогенный катализ в химической промышленности». М., Госхимиздат, 1955, стр. 406. *Ж. физ. химии*, **23**, 136, 1949.
295. Г. В. Цицишвили. Диссертация. Физ.-хим. ин-т им. Л. Я. Карпова. М., 1947.
296. А. И. Красильщиков, Л. Г. Антонова, Ф. П. Ивановский. *Кинетика и катализ*, **1**, 212, 1960.
297. Г. М. Жаброва, В. И. Владимиров, О. М. Виноградова. Докл. АН СССР, **133**, 1375, 1960.
298. D. D. Eley, D. Schooter. *Proc. Chem. Soc.*, Oct., 315, 1959.
299. I. Langmuir. *Trans. Farad. Soc.*, **17**, 607, 1921.
300. Д. В. Сокольский. Труды Ин-та хим. наук АН Каз. ССР, **2**, 3, 1958.
301. N. Thon, H. A. Taylor. *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 2747, 1953.
302. Я. Т. Эйдус. Изв. АН СССР, ОХН, 1024, 1953; Сб. «Гетерогенный катализ в химической промышленности». М., Госхимиздат, 1955, стр. 446.
303. Д. В. Сокольский. Гидрирование в растворах. Алма-Ата, Изд-во АН Каз. ССР, 1962.
304. М. И. Темкин, Е. А. Михайлова. *Acta Phys.-Chim. URSS*, **2**, 9, 1935.
305. М. И. Темкин. *Ж. физ. химии*, **31**, 3, 1957.
306. K. J. Laidler. *Disc. Farad. Soc.*, **8**, 49, 1950.
307. S. Brunauer, P. H. Emmett. *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 1732, 1940.
308. Р. Х. Бурштейн, Н. А. Шумилова, К. А. Гольберт. *Ж. физ. химии*, **20**, 789, 1946.
309. Н. А. Шурмовская, Р. Х. Бурштейн. *Ж. физ. химии*, **31**, 1150, 1957.
310. R. Scheuble. *Z. Phys.*, **135**, 125, 1953.
311. М. И. Темкин, Н. В. Кулькова. Докл. АН СССР, **105**, 1021, 1955.
312. Л. Х. Фрейдлин, К. Г. Руднева. Сб. «Вопросы кинетики, катализа и реакционной способности». М., Изд-во АН СССР, 1955, стр. 557.
313. H. A. Smith, A. J. Chadwell, S. S. Kirslis. *J. Phys. Chem.*, **59**, 820, 1955.
314. O. Fejes, F. Nagy, G. Schay. *Acta Chim. Acad. Scient. Hung.*, **20**, 445, 1959.
315. M. Pilkuhn, A. Winsel. *Z. Elektrochem.*, **63**, 1056, 1959.
316. А. А. Алчуджан, А. А. Введенский, А. В. Фрост. *Ж. общ. химии*, **18**, 268, 1948.
317. И. Ф. Тупицын, И. П. Твердовский. *Ж. физ. химии*, **32**, 349, 598, 1958.
318. P. Mars, J. J. F. Scholten, P. Zwietering. «Actes du II Congrès Intern. de Catalyse (Paris, 1960)». Paris, Ed. Techn., 1961, v. 1, p. 1245.
319. I. Langmuir. *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 2798, 1932.
320. E. Müller, K. Schwabe. *Z. phys. Chem.*, **154**, 143, 1931.
321. С. Л. Киперман, И. Р. Давыдова. *Кинетика и катализ*, **2**, 768, 1961.
322. А. Риз. Химия кристаллов с дефектами. Перев. с англ. М., ИЛ, 1956.
323. A. Couper, D. D. Eley. *Disc. Far. Soc.*, **8**, 172, 1950.
324. В. М. Грязнов, В. И. Шимулис. *Вестн. МГУ*, № 6, 25, 1961.
325. S. S. Minn, S. Offret, V. Vodar. *C. r.*, **253**, 442, 1961.
326. М. И. Темкин. Сб. «Гетерогенный катализ в химической промышленности». М., Госхимизд., 1955, стр. 256.
327. I. Langmuir. *J. Am. Chem. Soc.*, **38**, 2217, 1916.
328. E. C. Markham, A. F. Venton. *J. Am. Chem. Soc.*, **53**, 497, 1931.
329. G. Damköhler. *Z. phys. Chem.*, **B23**, 58, 1933.
330. F. J. Wilkins. *Nature*, **141**, 1054, 1938.
331. М. И. Темкин. *Ж. физ. химии*, **15**, 296, 1941.
332. R. H. Fowler. *Proc. Camb. Phil. Soc.*, **32**, 144, 1936.
333. K. U. C. Kar, A. Ganguli. *Phys. Z.*, **30**, 918, 1929.
334. T. Sexl. *Z. Phys.*, **48**, 607, 1928.
335. M. Volmer. *Z. phys. Chem.*, **115**, 253, 1925.
336. М. И. Темкин. *Ж. физ. химии*, **24**, 1312, 1950.
337. И. Р. Кричевский, Р. С. Кальварская. *Ж. физ. химии*, **14**, 748, 1940.
338. Y. Kubokawa. *Bull. chem. Soc. Japan*, **33**, 734, 1960.
339. H. Freundlich. *Kapillarchemie*. Leipzig, 1922.
340. W. G. Frankenburg. *J. Am. Chem. Soc.*, **66**. 1827, 1838, 1944.
341. R. T. Davis. *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 1395, 1946.

342. Н. П. Кейер. Кинетика и катализ, 1, 83, 1960.
343. Н. П. Кейер. Сб. «Проблемы кинетики и катализа. IX. Изотопы в катализе». М., Изд-во АН СССР, 1957, стр. 283.
344. С. З. Рогинский. Ж. физ. химии, 19, 183, 1945.
345. А. Н. Фрумкин, А. И. Шлыгин. Докл. АН СССР, 2, 176, 1934.
346. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, Б. И. Кабанов. Кинетика электродных процессов. М. Изд. МГУ, 1950.
347. И. П. Твердовский, Ж. Л. Верт. Докл. АН СССР, 88, 305, 1953.
348. R. Garner, A. Blench. J. Chem. Soc., 125, 1288, 1924.
349. J. K. Roberts. Some Problems in Adsorption. Cambr., 1939.
350. A. Eucken, W. Hunsmann. Z. phys. Chem., B44, 163, 1939.
351. J. E. Venson, T. Kwan. J. Phys. Chem., 60, 1601, 1956.
352. J. Fahrenfort, L. L. van Rejen, W. M. Sachtler. Z. Elektrochem., 64, 216, 1960.
353. R. A. Beebe. «Handbuch d. Katalyse», Hrsg. G.-M. Schwab. Wien, 1943, B. 4, S. 473.
354. W. Hunsmann. Там же, стр. 405.
355. A. Eucken. Z. Elektrochem., 53, 285, 1949.
356. С. З. Рогинский, Я. Б. Зельдович. Acta Phys.-Chim. URSS, 1, 554, 1934.
357. С. З. Рогинский. Сб. «Проблемы кинетики и катализа. III. Адсорбция газов и паров твердыми телами». Л., ОНТИ, 1937, стр. 356.
358. A. Rudham, F. C. Stone. Trans. Farad. Soc., 54, 420, 1959.
359. H. A. Taylor, N. Thon. J. Am. Chem. Soc., 74, 4169, 1952.
360. A. S. Porter, F. C. Tompkins. Proc. Roy. Soc., A217, 529, 1953.
361. J. J. F. Scholten, P. Zwietering, J. A. Konvalinka, J. H. de Boer. Trans. Farad. Soc., 55, 2166, 1959.
362. V. Pones, Z. Klor. «Actes du II Congrès Intern. de Katalyse (Paris, 1960)». Paris, Ed. Techn., 1961, v. 1, p. 195.
363. I. Kawaguchi. Bull. chem. Soc. Japan, 31, 31, 1958.
364. А. П. Дзисьяк, Г. К. Боресков, Л. А. Касаткина, В. Е. Кочурихин. Кинетика и катализ, 2, 386, 1961.
365. С. З. Рогинский, Т. Ф. Целинская. Ж. физ. химии, 22, 1360, 1948.
366. С. Ю. Елович, Ф. Ф. Харахорин. Сб. «Проблемы кинетики и катализа. III. Адсорбция газов и паров». Л., ОНТИ, 1937, стр. 222.
367. D. H. Vaughan, F. F. Burt. Proc. Roy. Soc., A105, 481, 1924.
368. Н. П. Кейер. Сб. «Проблемы кинетики и катализа. VIII. Электронные явления в катализе и адсорбции». М., Изд-во АН СССР, 1955, стр. 224.
369. T. Kwan. J. Phys. Chem., 60, 1033, 1956.
370. M. I. D. Low. Chem. Rev., 60, 267, 1960.
371. И. Лангмюр. Усп. химии, 2, 649, 1933; Ж. физ. химии, 6, 161, 1935.
372. H. S. Taylor, C. O. Strother. J. Am. Chem. Soc., 56, 586, 1934.
373. Y. Kubokawa. Bull. Chem. Soc. Japan, 33, 739, 1960.
374. Н. И. Кобозев, Ю. М. Гольдфельд. Ж. физ. химии, 10, 612, 1937; 15, 257, 1941.
375. R. C. Tolman. J. Am. Chem. Soc., 42, 2506, 1920.
376. С. З. Рогинский, И. И. Третьяков, А. Б. Шехтер. Докл. АН СССР, 91, 881, 1953.
377. Г. К. Боресков. Ж. физ. химии, 32, 2739, 1958.
378. Э. Винтер. Сб. «Катализ. Исследование поверхности катализаторов». Перев. с англ. М., ИЛ, 1960, стр. 238.
379. К. И. Матвеев, Г. К. Боресков. Сб. «Проблемы кинетики и катализа. VIII. Электронные явления в катализе». М., Изд-во АН СССР, 1955, стр. 165.
380. K. Hauffe. Z. Elektrochem., 65, 321, 1961.
381. Ф. Ф. Волькенштейн. Сб. «Проблемы кинетики и катализа. VII. Статистические явления в гетерогенных системах». М., Изд-во АН СССР, 1949, стр. 360.
382. В. Л. Бонч-Брусевич, Ф. Ф. Волькенштейн. Сб. «Проблемы кинетики и катализа. VIII. Электронные явления в катализе и адсорбции». М., Изд-во АН СССР, 1955, стр. 218.
383. Ф. Ф. Волькенштейн. Ж. физ. химии, 27, 663, 1953.
384. Р. Фаулер, Э. Гургенгейм. Статистическая термодинамика. Перев. с англ. М., ИЛ, 1949.
385. G. Pappavano, H. G. Friedrich, M. Boudart. J. Phys. Chem., 63, 1144, 1959.
386. P. T. Landsberg. «Chemisorption». Ed. W. E. Garner. L., 1957, p. 53.
387. G. C. A. Schuit, L. L. van Rejen, W. M. Sachtler. «Actes du II Congrès Intern. de Katalyse (Paris, 1960)». Paris, Ed. Techn., 1961, v. 1, p. 893.
388. В. М. Шимулис, В. М. Грязнов, А. Е. Черкашин. Кинетика и катализ, 1, 401, 1960; 2, 127, 1961.
389. В. М. Грязнов, В. Д. Ягодовский, В. И. Шимулис. Кинетика и катализ, 2, 221, 1961.
390. G. Pappavano. Gaz. chim. ital., 91, 467, 1961.

391. I. Langmuir. J. Am. Chem. Soc., **40**, 1361, 1918.
392. F. H. Constable. Proc. Roy. Soc., **A108**, 355, 1925.
393. H. S. Taylor. Proc. Roy. Soc., **A108**, 105, 1925. J. Phys. Chem., **30**, 145, 1926.
394. X. С. Тейлор, Д. Джонс. Ж. физ. химии, **6**, 181, 1935.
395. E. Gremer, S. Flügge. Z. phys. Chem., **B41**, 453, 1939.
396. В. Э. Вассерберг. Сб. «Проблемы кинетики и катализа». V. Методы изучения катализаторов». М.—Л., Изд-во АН СССР, 1948, стр. 306.
397. А. А. Баландин, В. Э. Вассерберг. Изв. АН СССР, ОХН, **456**, 1945.
398. А. А. Баландин. Докл. АН СССР, **93**, 55, 273, 475, 1953.
399. Ж. де Бур. Электронная эмиссия и явления адсорбции. М., ОНТИ, 1936.
400. О. М. Полторацк. Ж. физ. химии, **29**, 1650, 1956; **32**, 534, 1958; **33**, 2524, 1959.
401. С. З. Рогинский. Сб. «Гетерогенный катализ в химической промышленности». М., Госхимиздат, 1955, стр. 29 и 72.
402. Н. П. Кейер. Сб. «Проблемы кинетики и катализа. X. Физика и физико-химия катализа». М., Изд-во АН СССР, 1960, стр. 73.
403. Э. Мекстэд. Катализ и его промышленное применение. Перев. с англ. М.—Л., ОНТИ, 1936.
404. H. S. Taylor, S. C. Liang. J. Am. Chem. Soc., **69**, 1306, 1947.
405. H. Sadek, H. S. Taylor. J. Am. Chem. Soc., **72**, 1168, 1950.
406. А. Гуотми, Р. Кэннингэм. Сб. «Катализ. Исследование поверхности катализаторов». Перев. с англ. М., ИЛ, 1960, стр. 74.
407. E. W. Müller. Z. Phys., **106**, 541, 1937.
408. С. З. Рогинский, О. М. Годес. Сб. «Проблемы кинетики и катализа. VII. Статистические явления в гетерогенных системах». М., Изд-во АН СССР, 1949, стр. 248.
409. Н. П. Кейер, С. З. Рогинский. Изв. АН СССР, ОХН, **27**, 1950.
410. Н. П. Кейер. Диссертация. ИФХ АН СССР. М., 1959.
411. I. T. Kuntze, R. H. Emmett. J. chim. phys., **47**, 67, 1950; J. Am. Chem. Soc., **73**, 2886, 1951.
412. Н. П. Кейер. Ж. физ. химии, **33**, 492, 1959.
413. Г. К. Боресков, А. А. Василевич. Кинетика и катализ, **1**, 69, 1960.
414. R. P. Eishels. J. Am. Chem. Soc., **74**, 6167, 1952.
415. Н. П. Кейер. Докл. АН СССР, **111**, 1274, 1956.
416. С. З. Рогинский. Проблемы кинетики и катализа. IX. Изотопы в катализе. М., Изд-во АН СССР, 1957, стр. 5.
417. С. З. Рогинский. Теоретические основы изотопных методов изучения химических реакций. М., Изд-во АН СССР, 1956.
418. С. З. Рогинский. Ж. физ. химии, **32**, 737, 1958.
419. T. Toya. J. Res. Inst. Catalysis Hokkaido Univ., **9**, 134, 1961.
420. Я. Б. Зельдович. Acta Phys.-Chim. URSS, **1**, 961, 1935; Сб. «Проблемы кинетики и катализа. VII. Статистические явления в гетерогенных системах». М., Изд-во АН СССР, 1949, стр. 238.
421. R. H. Emmett, S. Brunauer. J. Am. Chem. Soc., **56**, 35, 1934; Сб. «Проблемы кинетики и катализа. III. Адсорбция газов и паров твердыми телами». Л., ОНТИ, 1937, стр. 394.
422. М. И. Темкин. Сб. «Проблемы кинетики и катализа. VI. Гетерогенный катализ». М., Изд-во АН СССР, 1949, стр. 54.
423. Н. П. Кейер, С. З. Рогинский. Сб. «Проблемы кинетики и катализа. VII. Статистические явления в гетерогенных системах». М., Изд-во АН СССР, 1949, стр. 40.
424. G.-M. Schwab. «II Intern. Congress of Surface Activity», v. 2—Solid-Gas Interface. L., 1957, p. 5.
425. С. З. Рогинский, О. М. Годес. Сб. «Проблемы кинетики и катализа. VII. Статистические явления в гетерогенных системах». М., Изд-во АН СССР, 1949, стр. 336.
426. А. А. Баландин. Изв. АН СССР, ОХН, **339**, 1945; Ж. общ. химии, **15**, 608, 619, 770, 781, 1945; **16**, 557, 1946.
427. Б. П. Беринг, В. В. Серпинский. Ж. физ. химии, **26**, 253, 1952.
428. G. E. Ehrlich. J. Phys. Chem. Solids, **1**, 3, 1956.
429. Б. П. Брунс. Сб. «Проблемы кинетики и катализа. VII. Статистические явления в гетерогенных системах». М., Изд-во АН СССР, 1949, стр. 436.
430. G. N. Vignstad. Trans. Farad. Soc., **24**, 630, 1928; Сб. «Новые идеи в катализе». Л., Госхимтехиздат, 1933, вып. 1, стр. 194.
431. L. P. Hammett. Chem. Rev., **17**, 125, 1935.
432. M. L. Evans, M. Polanyi. Trans. Farad. Soc., **32**, 1333, 1936.
433. А. Н. Фрумкин. Z. phys. Chem., **A160**, 116, 1932.
434. J. Horiuti, M. Polanyi. Acta Phys.-Chim. URSS, **1**, 505, 1935.
435. Г. С. Хаш. Сб. «Труды 4-го совещания по электрохимии». М., Изд-во АН СССР, 1959, стр. 129.
436. М. И. Темкин. Усп. химии, **7**, 1092, 1938; Ж. физ. химии, **14**, 1153, 1940.
437. С. Л. Киперман. Ж. физ. химии, **21**, 1435, 1947.
438. С. Л. Киперман. Ж. физ. химии, **28**, 389, 1954.
439. G. C. Schmidt. Z. phys. Chem., **74**, 689, 1910.

440. Л. Д. Ландау. Phys. Z. Sowjetunion, № 1, 88, № 2, 46, 1932.
441. О. М. Тодес, А. К. Бондарева, Г. А. Хачкурузов. Сб. «Проблемы кинетики и катализа. VII. Статистические явления в гетерогенных системах». М., Изд-во АН СССР, 1949, стр. 263.
442. В. И. Левин. Там же, стр. 297.
443. В. И. Левин. Там же, стр. 205.
444. В. И. Левин. Докл. АН СССР, 59, 269, 1949; Усп. химии, 17, 174, 1948.
445. Н. М. Манько, В. И. Левин. Изв. АН СССР, ОХН, 409, 1953.
446. Н. П. Кейер, Н. М. Манько. Докл. АН СССР, 83, 713, 1952.
447. R. Sips. J. Phys. Chem., 18, 490, 1948.
448. S. Brunauer, K. S. Love, R. G. Keenan. J. Am. Chem. Soc., 64, 751, 1942.
449. G. D. Halsey, H. S. Taylor. J. Chem. Phys., 15, 624, 1947.
450. Дж. Хелси. Сб. «Катализ. Вопросы теории и методы исследования». Перев. с англ. М., ИЛ, 1955, стр. 244.
451. А. Н. Фрумкин. Труды Физ.-хим. ин-та им. Л. Я. Карлова. М., Изд. ВСНХ, 1925, вып. 4, стр. 56.
452. А. Н. Фрумкин. Ж. физ. химии, 5, 240, 1934.
453. R. H. Fowler. Statistical Mechanics. Cambr., 1936.
454. Н. А. Фукс. Phys. Z. Sowjetunion, 4, 481, 1934; Ж. физ. химии, 4, 562, 1933.
455. A. R. Miller. The Adsorption of Gases on Solids. Cambr., 1959.
456. T. B. Grimley. Adv. in Catalysis. N. Y.—L., Acad. Press, 1961, v. 12, p. 1; J. Phys. Chem. Solids, 14, 227, 1960.
457. А. Х. Брегер, А. А. Жуховицкий. Ж. физ. химии, 21, 423, 1947.
458. P. Kisliuk. J. Phys. Chem. Solids, 3, 95, 1957.
459. K. Hauffe, H. Engell. Z. Elektrochem., 56, 366, 1952; 57, 762, 1953.
460. K. Hauffe. Bull. Soc. chim. Belg., 67, 417, 1958. (Русск. перев. см. приложение к т. I русск. изд. книги [232]).
461. P. V. Veisz. J. Chem. Phys., 20, 1483, 1952; 21, 1531, 1953.
462. M. Boudart. J. Am. Chem. Soc., 74, 3556, 1952; J. Chem. Phys., 23, 753, 1955.
463. R. Homer. J. Chem. Phys., 21, 1869, 1953.
464. J. C. P. Mignolet. J. Chem. Phys., 23, 753, 1955.
465. J. H. de-Boer. «Chemisorption». Ed. W. E. Garner. L., 1957, p. 27.
466. А. Н. Фрумкин, А. И. Шлыгин. Изв. АН СССР, ОХН, 773, 1936.
467. Н. П. Кейер. Изв. АН СССР, ОХН, 616, 1952.
468. Г. М. Панченков, Ю. М. Жоров. Сб. «Кинетика и катализ». М., Изд-во АН СССР, 1960, стр. 133.
469. A. M. Williams. Proc. Roy. Soc., A6, 298, 1919.
470. G.-M. Schwab, H. Noller, J. Block. Handb. d. Katalyse. Hrsg. G.-M. Schwab. Wien, 1957, B. 5, L. 2, S. 160.
471. А. А. Баландин. Сб. «Катализ. Исследование поверхности катализаторов». М., ИЛ, 1960, стр. 118.
472. R. H. Dodd, K. M. Watson. Trans. Am. Inst. Chem. Engrs., 42, 263, 1946.
473. А. А. Баландин, М. Б. Нейман, О. К. Богданова, Г. В. Исагульянц, А. П. Щеглова, Е. И. Попов. Изв. АН СССР, ОХН, 157, 1957. Сб. «Проблемы кинетики и катализа. IX. Изотопы в катализе». М., Изд-во АН СССР, 1957, стр. 45.
474. C. Kemball, H. S. Taylor. J. Am. Chem. Soc., 70, 345, 1948.
475. Г. К. Боресков. Катализ в производстве серной кислоты. М.—Л., Госхимиздат, 1954.
476. В. М. Гаврилюк. Укр. физ. ж., 4, 734, 1959; Кинетика и катализ, 2, 497, 1961.
477. М. А. Ландау, В. В. Щекин. Труды Ин-та нефти, 14, 127, 1960.
478. W. M. H. Sachtler. N. H. de-Boer. J. Phys. Chem., 64, 1579, 1960.
479. M. Bassaredda. Handbuch d. Katalyse. Hrsg. G.-M. Schwab. Wien, 1943, B. 6 L. 3, S. 235.
480. С. Л. Киперман, Н. В. Николаева, И. Р. Давыдова. Кинетика и катализ, 4, 723, 1963; Сб. «Каталитический синтез мономеров». Труды Ин-та хим. наук. АН Каз. ССР. Алма-Ата, Изд-во АН Каз. ССР, 1962, т. 8, стр. 3.
481. J. H. Sinfelt, H. Hurlwitz, R. A. Shulman. J. Phys. Chem., 64, 1559, 1960.
482. А. А. Баландин. Вестн. МГУ, № 4, 137, 1957.
483. А. А. Баландин. Ж. физ. химии, 31, 745, 1957.
484. М. Ф. Нагиев. Основы химической кинетики промышленных систем. Баку. Изд-во АН Аз. ССР, 1950.
485. K. H. Yang, O. A. Hougen. Chem. Eng. Progr., 46, 146, 1950.
486. O. Stelling, O. V. Krusensterna. Acta Chem. Scand., 12, 1095, 1958.
487. M. Bodenstein. Z. phys. Chem., 85, 347, 1913.
488. А. А. Баландин, С. Л. Киперман. Ж. физ. химии, 31, 141, 1957.
489. С. Я. Пшежецкий, Г. Д. Любарский, Н. А. Щеглова, С. К. Ермакова. Сб. «Вопросы кинетики, катализа и реакционной способности». М., Изд-во АН СССР, 1955, стр. 535; Ж. физ. химии, 28, 1458, 1954.
490. М. И. Темкин, М. Л. Нахманович, Н. М. Морозов. Кинетика и катализ, 2, 722, 1961.

491. Чан Виен-чин, И. В. Калечиц. *Ranliao Xuebao*, 4, № 1, 1959.
492. Л. О. Апельбаум, М. И. Темкин. *Ж. физ. химии*, 33, 2697, 1959.
493. С. Л. Киперман, В. Ш. Грановская. *Ж. физ. химии*, 25, 557, 1951.
494. Ли Чен-лин. Диссертация. МХТИ им. Д. И. Менделеева. М., 1959.
495. А. Х. Борк, А. А. Баландин. *Z. phys. Chem.*, B33, 55, 73, 1936.
496. А. Х. Борк. *Z. phys. Chem.*, B33, 435, 443, 1936 *Acta Phys.-Chim. URSS*, 11, 409, 1939.
497. А. Х. Борк. *Ж. физ. химии*, 11, 109, 1938; 22, 1385, 1948; Сборник работ по физической химии. М., Изд-во АН СССР, 1947, стр. 168.
498. А. Х. Борк, О. А. Маркова. *Ж. физ. химии*, 22, 1381, 1948.
499. А. А. Баландин, С. Л. Киперман. Докл. АН СССР, 63, 387, 1948.
500. A. Stock, M. Bodenstein. *Ber.*, 40, 570, 1907.
501. E. Winter. *Z. phys. Chem.*, B13, 401, 1931.
502. P. H. Emmett, I. T. Kummer. *Ind. Eng. Chem.*, 35, 677, 1943.
503. G.-M. Schwab, H. Schultes. *Z. phys. Chem.*, B9, 265, 1930.
504. E. Fajans. *Z. phys. Chem.*, B28, 239, 1935.
505. A. Farkas, L. Farkas. *J. Am. Chem. Soc.*, 64, 1594, 1942.
506. Н. В. Кулькова, М. И. Темкин. *Ж. физ. химии*, 23, 695, 1949.
507. J. H. Sinfelt, H. Hurwitz, J. C. Rohrer. *J. Phys. Chem.*, 64, 892, 1960.
508. Г. Д. Любарский. Усп. химии, 27, 316, 1958.
509. A. Farkas, L. Farkas. *Trans. Farad. Soc.*, 33, 827, 1937.
510. С. Я. Пшежецкий, А. Т. Гладышев. *Ж. физ. химии*, 15, 333, 1941.
511. M. Boudart. *Ind. Chem. Belg.*, 19, 489, 1954.
512. C. Kemball. *Proc. Roy. Soc.*, A207, 539, 1951.
513. M. C. Markham, M. C. Wall, K. J. Laidler. *J. Phys. Chem.*, 57, 321, 1953.
514. Н. А. Щеголова, С. Я. Пшежецкий. *Ж. физ. химии*, 28, 1280, 1954.
515. И. Я. Торьяев, В. А. Колобихин. Кинетика и катализ, 2, 429, 1961.
516. A. C. Pauls, E. W. Comings, J. M. Smith. *A. I. Ch. E. Journ. Dec.*, 453, 1959.
517. С. Л. Киперман, Г. И. Каплан. Кинетика и катализ, 5, 1964; Сб. «Каталитические реакции в жидкой фазе». Алма-Ата, Изд-во АН Каз. ССР, 1963, стр. 7.
518. С. Л. Киперман, Н. В. Николаева. Кинетика и катализ, 2, 936, 1961.
519. Н. В. Кулькова, Э. В. Кузнец, М. И. Темкин. Докл. АН СССР, 90, 1047, 1953.
520. С. Л. Киперман, М. И. Темкин. *Ж. физ. химии*, 20, 369, 1946.
521. С. Л. Киперман, М. И. Темкин. 20, 623, 1946.
522. М. И. Темкин, С. Л. Киперман, Л. И. Лукьянова. Докл. АН СССР, 74, 763, 1950.
523. Д. Ф. Соколова, Н. М. Морозов, М. И. Темкин. *Ж. физ. химии*, 33, 471, 1959.
524. И. П. Сидоров, В. Д. Лившиц. *Ж. физ. химии*, 21, 1177, 1947; 26, 538, 1952.
525. В. Н. Шишкова, И. П. Сидоров. М. И. Темкин. Труды ГИАП, 7, 62, 1957.
526. А. И. Эгерман. Там же, 11, 51, 1960.
527. В. А. Ройтер. *Ж. физ. химии*, 14, 1229, 1940.
528. E. K. Rideal, V. M. W. Tarrnell. *J. Chim. Phys.*, 47, 126, 1950.
529. P. H. Emmett, R. W. Harkness. *J. Am. Chem. Soc.*, 57, 1631, 1935.
530. C. Vokhoven, C. v-Heerden, R. Westrik, P. Zwietering. «Catalysis», Ed. P. H. Emmett. N. Y., 1955, v. 3, p. 265.
531. W. G. Frankenburg. Там же, стр. 171.
532. Н. М. Морозов. *Trans. Farad. Soc.*, 31, 659, 1935.
533. О. И. Лейпунский. *Ж. физ. химии*, 9, 143, 1937.
534. P. Zwietering, J. J. Roukens. *Trans. Farad. Soc.*, 50, 178, 1954.
535. K. S. Love, P. H. Emmett. *J. Am. Chem. Soc.*, 63, 3297, 1941.
536. V. M. W. Tarrnell. *Proc. Roy. Soc.*, A218, 566, 1954.
537. K. Tamari. «Actes du II Congrès Intern. de Catalyse (Paris, 1960)». Paris, Ed. Techn., 1961, v. 1, p. 325.
538. В. Франкенбургер, А. Ходлер. Сб. «Проблемы кинетики и катализа. III. Адсорбция газов и паров твердыми телами». Л., ОНТИ, 1937, стр. 405.
539. Н. М. Морозов, М. Я. Каган. *Ж. физ. химии*, 12, 1, 1938.
540. К. Т. Коженова, М. Я. Каган. *Ж. физ. химии*, 14, 1250, 1940.
541. T. I. Taylor. «Catalysis», Ed. P. H. Emmett. N. Y., 1957, v. 5, p. 257.
542. М. А. Авдеенко, Г. К. Боресков, М. Г. Сливко. Сб. «Проблемы кинетики и катализа. IX. Изотопы в катализе». М., Изд-во АН СССР, 1957, стр. 61.
543. Г. К. Боресков, А. А. Василевич. Кинетика и катализ, 2, 679, 1961.
544. A. Farkas. *Trans. Farad. Soc.*, 32, 416, 1936.
545. J. C. Jungers, H. S. Taylor. *J. Am. Chem. Soc.*, 57, 679, 1935.
546. Г. К. Боресков, А. И. Горбунов, О. Л. Масанов. Докл. АН СССР, 123, 90, 1958.
547. С. Беркман, Д. Моррелл, Г. Эглофф. Катализ в неорганической и органической химии, т. I. Перев. с англ. М.—Л., Гостоптехиздат, 1949.
548. S. Enomoto, J. Horiuti. *Proc. Jap. Acad.*, 28, 493, 499, 1952.
549. S. Enomoto, J. Horiuti. *J. Res. Inst. Catalysis Hokkaido Univ.*, 2, 87, 1953.

550. S. Enomoto, J. Horiuti, H. Kobayashi. Там же, 3, 185, 1955.
 551. J. Horiuti, I. Toyoshima. Там же, 5, 120, 1957; 6, 68, 146, 1958.
 552. J. Horiuti, N. Takezawa. Там же, 8, 127, 1960; 8, 170, 1961.
 553. T. Kodera, N. Takezawa. Там же, 8, 157, 1961.
 554. J. Horiuti, K. Tanaka, T. Kodera. Там же, 10, 1, 1962.
 555. C. Bokhoven, M. J. Gorgels, P. Mars. Trans. Farad. Soc., 55, 315, 1959.
 556. C. Bokhoven, M. J. Gorgels, P. Mars. J. Res. Inst. Catalysis Hokkaido Univ., 9, 287, 1961.
 557. А. Н. Герасенкова, М. Т. Русов, О. А. Стрельцов. Ж. физ. химии, 29, 898, 1955; Докл. АН СССР, 96, 1015, 1954.
 558. D. Annable. Chem. Eng. Science (France), 1, 145, 1952.
 559. K. J. Laidler. J. Phys. Chem., 57, 320, 1953.
 560. R. Brill. J. Chem. Phys., 19, 1047, 1951.
 561. P. Mars, J. F. Scholte n, P. Zwietering. «Proc. Symposium on the Mechanism of Heterog. Catalysis (Amsterdam, 1959)». Ed. J. H. de Boer. Els. Publ. Amst.—L.—N. Y.—Princeton, 1960, p. 67.
 562. С. Л. Киперман, В. Ш. Грановская. Ж. физ. химии, 26, 1615, 1952.
 563. С. Н. Kunsman. J. Am. Chem. Soc., 50, 2100, 1928; 51, 688, 1929.
 564. R. Kiyama. Rev. Phys. Chem. Japan, 13, 125, 1939.
 565. A. Mittasch, E. Kuss, E. Emert. Z. Elektrochem. 34, 828, 1928.
 566. R. E. Burk. Proc. Nat. Acad. Science, 13, 67, 1927.
 567. C. N. Hinshelwood, R. E. Burk. J. Chem. Soc., 127, 1105, 1925.
 568. H. R. Hailes. Trans. Farad. Soc., 27, 601, 1931.
 569. С. Мочан, И. Перевезенцев, С. Рогинский. Acta Phys.-Chim. URSS, 2, 203, 1936.
 570. E. A. Arnold, R. E. Burk. J. Am. Chem. Soc., 57, 23, 1935.
 571. S. Miyazaki, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., 70, 134, 373, 439, 1949; 71, 77, 335, 372, 483, 605, 1950; 72, 1, 1951.
 572. О. Ф. Щеглов, Г. К. Боресков, М. Г. Слынько. Докл. АН СССР, 105, 123, 1955.
 573. S. R. Logan, C. Kemball. Trans. Farad. Soc., 56, 144, 1960.
 574. A. Amano, H. S. Taylor. J. Am. Chem. Soc., 76, 4201, 1954.
 575. П. В. Усачев, В. И. Тараканова, В. А. Комаров. Z. Elektrochem., 40, 647, 1934.
 576. P. H. Emmett, S. Vrinpaueг. J. Am. Chem. Soc., 52, 2682, 1930.
 577. A. T. Larson, R. T. Tour. Chem. Met. Eng., 26, 647, 1922.
 578. М. Я. Каган, Р. М. Флид. Ж. физ. химии, 20, 503, 1946.
 579. A. Ozaki, H. Taylor, M. Boudart. Proc. Roy. Soc., A258, 47, 1960.
 580. М. Я. Каган, Н. А. Щеглова. Ж. физ. химии, 23, 1203, 1949.
 581. В. Э. Вассерберг, А. А. Баландиц. Сб. «Проблемы кинетики и катализа. X. Физика и физико-химия катализа». М., Изд-во АН СССР, 1960, стр. 356.
 582. А. Х. Борк. Ж. физ. химии, 14, 1289, 1940.
 583. М. Г. Гоникберг. Химическое равновесие и скорость реакций при высоких давлениях. М., Изд-во АН СССР, 1960.
 584. R. N. Newton. Ind. Eng. Chem., 27, 302, 1935.
 585. R. M. Adams, E. W. Comings. Chem. Eng. Progr., 49, 359, 1953.
 586. А. М. Рубинштейн. Сб. «Проблемы кинетики и катализа. VI. Гетерогенный катализ». М., Изд-во АН СССР, 1949, стр. 127.
 587. Г. К. Боресков. Сб. «Гетерогенный катализ в химической промышленности». Госхимиздат. М., 1955, стр. 5.
 588. J.-E. Germain, Y. Bourgeois. Bull. Soc. chim. France, № 3, 521, 1961.
 589. Г. Д. Любарский, Л. В. Авдеева, Н. В. Кулькова. Кинетика и катализ, 3, 123, 1962.
 590. W. W. Russel, L. G. Ghering. J. Am. Chem. Soc., 57, 2544, 1935.
 591. Ю. И. Булагникова, Л. О. Апельбаум, М. И. Темкин. Ж. физ. химии, 32, 2757, 1958.
 592. X. М. Миначев, Г. В. Исагулянц, Д. А. Кондратьев. Изв. АН СССР, ОХН, 902, 1960.
 593. О. М. Годес. Изв. АН СССР, ОХН, 483, 1946.
 594. С. З. Рогинский, О. М. Годес. Изв. АН СССР, ОХН, 475, 1946.
 595. F. H. Constable. «Proc. XI Int. Congress of Pure a. Appl. Chemistry», L, 1947, v. 1, p. 391.
 596. Н. И. Кобозев. Ж. физ. химии, 14, 663, 1940.
 597. В. М. W. Trapnell. Proc. Roy. Soc., A206, 39, 1951.
 598. G.-M. Schwab. Z. Elektrochem., 53, 274, 1949.
 599. K. J. Laidler. J. Phys. Chem., 57, 318, 1953.
 600. A. Couper, D. D. Eley. Proc. Roy. Soc., A211, 536, 544, 1952.
 601. R. N. Pease. J. Am. Chem. Soc., 45, 1196, 2235, 1923.
 602. В. В. Воеводский. Сб. «Проблемы кинетики и катализа. X. Физика и физико-химия катализа». М., Изд-во АН СССР, 1960, стр. 369.

603. Л. О. Апельбаум, М. И. Темкин. Ж. физ. химии, **35**, 2060, 1961. Сб. «Проблемы кинетики и катализа. X. Физика и физико-химия катализа». М., Изд-во АН СССР, 1960, стр. 392.
604. В. Б. Казанский, В. В. Воеводский. Там же, стр. 398.
605. Я. Т. Эйдуc. Кинетика и катализ, **1**, 117, 1960.
606. Н. И. Ершов, Я. Т. Эйдуc. Докл. АН СССР, **115**, 1126, 1957; **133**, 108, 1960.
607. Г. К. Боресков. Ж. физ. химии, **33**, 1969, 1959.
608. Г. К. Боресков. Докл. АН СССР, **127**, 591, 1959.
609. Х. Роулинсон, Р. Цветанович. Сб. «Катализ. Труды I Межд. конгресса». Перев. с англ. М., ИЛ, 1960, стр. 280.
610. Г. К. Боресков. Ж. физ. химии, **31**, 937, 1957.
611. Г. К. Боресков. Сб. «Проблемы кинетики и катализа. X. Физика и физико-химия катализа». М., Изд-во АН СССР, 1960, стр. 128.
612. А. А. Баландин, П. Тегени. Там же, стр. 339.
613. G.-M. Schwab. Angew. Chem., **67**, 433, 1955.
614. D. D. Eley. Z. Elektrochem., **60**, 797, 1956.
615. Г. К. Боресков. Сб. «Проблемы физической химии». М., Госхимиздат, 1958, вып. 1, стр. 101.
616. J. Addy, G. C. Bond. Trans. Farad. Soc., **53**, 370, 377, 383, 387, 1957; «Chemisorption». Ed. W. E. Garner. L., 1957, p. 395.
617. D. D. Eley, P. Luetic. Trans. Farad. Soc., **53**, 1483, 1957.
618. G. Rienacker, H. Bade. Z. anorg. Chem., **248**, 45, 1941.
619. D. A. Dowden, P. W. Reynolds. Disc. Farad. Soc., **8**, 184, 1950.
620. G. Rienacker, G. Wessing, G. Traufmann. Z. anorg. Chem., **236**, 252, 1936.
621. G. Rienacker, H. Hildebrandt. Z. anorg. Chem., **248**, 52, 1941.
622. P. W. Reynolds. J. Chem. Soc., 265, 1950.
623. G. Rienacker, E. A. Bommer. Z. anorg. Chem., **242**, 302, 1939.
624. G. Rienacker, R. Burmann. J. Prakt. Chem., **158**, 95, 1941.
625. G. Rienacker, E. Müller, R. Burmann. Z. anorg. Chem., **251**, 55, 1943.
626. J. H. Long, J. C. W. Fraser, E. Ott. J. Am. Chem. Soc., **56**, 1101, 1934.
627. P. H. Emmett, N. Skaue. J. Am. Chem. Soc., **65**, 1029, 1943.
628. W. K. Hall, P. H. Emmett. J. Phys. Chem. **63**, 1102, 1943.
629. C. Kemball. Proc. Roy. Soc., **A214**, 413, 1952.
630. C. Kemball. Proc. Roy. Soc., **A217**, 376, 1953.
631. G.-M. Schwab, G. Petrouis. J. Phys. Coll. Chem., **54**, 581, 1950.
632. Э. Х. Еникеев, А. В. Крылова, Л. Д. Кузнецов, С. С. Лачинов, С. З. Рогинский. Докл. АН СССР, **131**, 1126, 1960.
633. Э. Х. Еникеев, А. В. Крылова. Кинетика и катализ, **3**, 139, 1962.
634. I. Nicolescu, A. Popescu. Rev. chim. Acad. RPR, **6**, 115, 1961.
635. Я. Б. Гороховатский. Сб. «Проблемы кинетики и катализа. X. Физика и физико-химия катализа». М., Изд-во АН СССР, 1960, стр. 169.
636. H. Kinza, G. Rienacker. J. Prakt. Chem., **12**, 225, 1961.
637. Э. Х. Еникеев, Л. Я. Марголис, С. З. Рогинский. Докл. АН СССР, **124**, 606, 1959.
638. Н. П. Кейер, С. З. Рогинский, И. С. Чижикова. Докл. АН СССР, **106**, 859, 1956.
639. Дж. Парравано, М. Будар. Сб. «Катализ. Электронные явления». М., ИЛ, 1958, стр. 51.
640. G.-M. Schwab, J. Block. Z. phys. chem. (NF), **1**, 42, 1954.
641. E. Molinari, G. Paravano. J. Am. Chem. Soc., **75**, 5233, 1953.
642. Г. И. Чижикова, Н. П. Кейер. Сб. «Проблемы кинетики и катализа. X. Физика и физико-химия катализа». М., Изд-во АН СССР, 1960, стр. 77.
643. Л. Н. Куцева. Докл. АН СССР, **138**, 409, 1961.
644. С. З. Рогинский. Изв. АН СССР, ОХН, **601**, 1940.
645. В. И. Ляшенко, И. И. Стелко. Изв. АН СССР, серия физ., **16**, 211, 1952.
646. D. A. Dowden, N. Mackenzie, V. M. W. Garneil. Proc. Roy. Soc., **A237**, 245, 1956.
647. Т. В. Антипина, А. В. Фрост. Усп. химии, **19**, 342, 1950.
648. М. И. Темкин. Приложение I к книге Н. Н. Семенова [6].
649. K. F. Herzfeld. Appl. Phys., **59**, 635, 1919.
650. M. Polanyi, E. Wigner. Z. phys. Chem., Haber-Band, **439**, 1928.
651. R. Marcelin. J. chim. phys., **12**, 451, 1914; Ann. Phys., **3**, 120, 185, 1915.
652. A. Solbakken. «Actes du II Congrès Intern. de Catalyse (Paris, 1960)», Paris, Ed. Techn., 1961, v. 1, p. 341; Tidsskr. kemi bergvesen og metall, **19**, 199, 1959.
653. И. Хоряути. Хим. наука и пром-сть, **4**, 783, 1959.
654. H. Eyring. J. Am. Chem. Soc., **53**, 2537, 1931; Trans. Farad. Soc., **34**, 3, 1938.
655. F. London. Z. Electrochem., **35**, 552, 1929.
656. Н. Д. Соколов. Приложение II к книге Н. Н. Семенова [6].
657. H. S. Taylor. Trans. Farad. Soc., **28**, 131, 1932.

658. R. N. Barrer. *Trans. Farad. Soc.*, **32**, 490, 1936.
659. K. J. Laidler, S. Glasstone, H. Eyring. *J. Chem. Phys.*, **8**, 667, 1940.
660. K. J. Laidler. *Can. J. Chem.*, **36**, 1081, 1958.
661. А. А. Баландин, Н. Д. Соколов. Предисловие к русскому переводу книги [7].
662. А. А. Баландин. Сб. «Вопросы кинетики, катализа и реакционной способности». М., Изд-во АН СССР, 1955, стр. 461.
663. О. К. Давтян. *Ж. физ. химии*, **35**, 1944, 1961.
664. А. Я. Розовский. *Кинетика и катализ*, **3**, 572, 1962.
665. T. Freund, H. M. Hulburt. *J. Phys. Chem.*, **61**, 909, 1957.
666. И. А. Мясников, С. Я. Пшежецкий. Сб. «Проблемы кинетики и катализа. VIII. Электронные явления в катализе и адсорбции». М., Изд-во АН СССР, 1955, стр. 175.
667. Ф. Кусман. Сб. «IV Межд. нефтяной конгресс»). Перев. с франц. М., Гостоптехиздат, 1956, т. 5, стр. 293.
668. W. Kleinraul. *Z. Phys. Chem.*, (NF), **26**, 313, 1960; **30**, 279, 1961.
669. H. Noller, E. Hantke. *Z. Elektrochem.*, **63**, 97, 1959.
670. G. E. Kimball. *J. Phys. Chem.*, **6**, 447, 1938.
671. М. И. Темкин. *Acta Phys.-Chim. URSS*, **2**, 313, 1935.
672. А. А. Баландин. *Ж. общ. химии*, **12**, 153, 1942.
673. А. Е. Агрономов, А. А. Баландин, Ю. С. Мардашев. *Докл. АН СССР*, **131**, 1120, 1960.
674. А. Д. Хватов. *Ж. общ. химии*, **9**, 819, 1939.
675. В. М. Грязнов, В. Д. Ягодовский, М. К. Чарквиани. *Вестн. МГУ*, № 1, 11, 1960.
676. Г. П. Корнейчук, А. И. Хризман. *Ж. физ. химии*, **18**, 389, 1944.
677. C. H. Kinsman, E. S. Lamar, W. E. Deming. *Phil. Mag.* (7), **10**, 1015, 1930.
678. J. R. Dixon. *J. Am. Chem. Soc.*, **53**, 1763, 1931.
679. G.-M. Schwab, H. Schmidt. *Z. phys. Chem.*, **3**, 337, 1929.
680. J. R. Dixon. *J. Am. Chem. Soc.*, **53**, 2071, 1931.
681. О. Тоуата. *Rev. Phys. Chem. Japan*, **12**, 115, 1938.
682. J. Tuul, H. E. Farnsworth. *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 2253, 1961.
683. G. H. Twigg, E. K. Rideal. *Proc. Roy. Soc.*, **A171**, 55, 1939.
684. R. Klar. *Z. phys. Chem.*, **A174**, 1, 1935.
685. G. G. Joris, J. C. Jungers, H. S. Taylor. *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 1982, 1938.
686. О. Тоуата, О. Кубокава. *J. Chem. Soc. Jap.*, **74**, 289, 876, 1953.
687. Д. Уолтон, Ф. Верхок. Сб. «Катализ. Труды I Международного конгресса». Перев. с англ. М., ИЛ, 1960, стр. 766.
688. G.-M. Schwab. *Disc. Farad. Soc.*, **8**, 208, 1950.
689. R. J. Ruka, L. O. Brockway, J. E. Boggs. *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 2930, 1959.
690. A. Farkas, L. Farkas. *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 22, 1938.
691. A. Farkas. *Trans. Farad. Soc.*, **32**, 922, 1667, 1936.
692. A. Farkas. *Trans. Farad. Soc.*, **32**, 416, 1936.
693. G. Rienacker, G. Vormum. *Z. anorg. Chem.*, **283**, 287, 1956.
694. D. D. Eley, D. R. Rossington. «Chemisorption», Ed. W. E. Garner. L., 1957, p. 137.
695. H. Uchida, M. Kuraishi. *Bull. chem. Soc. Japan*, **28**, 106, 1955.
696. K. Tamaru. *Trans. Farad. Soc.*, **55**, 824, 1191, 1959; **57**, 1410, 1961; *Nature*, **183**, 319, 1959.
697. I. Brihta, P. Luetic. *Croat. chem. Acta*, **28**, 93, 1956.
698. C. Thonon, J. C. Jungers. *Bull. soc. chim. Belg.*, **59**, 604, 1950.
699. G.-M. Schwab. «Proc. XI Intern. Congress of Pure a. Appl. chem. (London, 1947)», v. 1, p. 621.
700. А. А. Баландин, Г. В. Исагулянц. *Докл. АН СССР*, **63**, 261, 1948; *Изв. АН СССР, ОХН*, 1303, 1958.
701. E. de-Ruiter, J. C. Jungers. *Bull. soc. chim. Belg.*, **58**, 210, 1949.
702. H. Dohse. *Z. phys. Chem.*, **B6**, 343, 1930.
703. Shou Ching-sian. Всекитайская конференция по катализу (Тезисы докладов). Дальний, 1959.
704. А. А. Баландин, О. К. Богданова, А. П. Щеглова. *Изв. АН СССР, ОХН*, 909, 1957.
705. W. G. Palmer, F. H. Constable. *Proc. Roy. Soc.*, **A107**, 255, 1925.
706. Е. Кремер. Сб. «Катализ. Электронные явления». Перев. с англ. ИЛ, 1958, стр. 86.
707. Г. М. Жаброва. *Успехи химии*, **20**, 450, 1951.
708. E. Cremer. *Z. phys. Chem.*, **A144**, 231, 1929.
709. А. А. Баландин. *Ж. физ. химии*, **4**, 257, 1933; *Z. phys. Chem.*, **B19**, 451, 1932.
710. F. H. Constable. «Handbuch d. Katalyse». Hrsg. G.-M. Schwab. Wien, 1957, B. 5, L. 2, S. 141.
711. E. Molinari. *Z. phys. Chem.*, NF, **6**, 1, 1956.
712. В. И. Якерсон, А. М. Рубинштейн. *Кинетика и катализ*, **2**, 42, 1961.
713. А. М. Рубинштейн, В. И. Якерсон. *Кинетика и катализ*, **2**, 118, 1961.

714. Л. Я. Марголис, О. М. Тодес. Изв. АН СССР, ОХН, 443, 1947; Сб. «Проблемы кинетики и катализа. VI. Гетерогенный катализ». М., Изд-во АН СССР, 1949, стр. 281.
715. Н. М. С. Sosnovsky. J. Phys. Chem. Solids, 10, 304, 1959.
716. С. З. Рогинский, Л. В. Розенкевич. Ж. физ. химии, 1, 293, 1930; 2, 710, 1931.
717. В. П. Лебедев. Сб. «Проблемы кинетики и катализа. X. Физика и физико-химия катализа». М., Изд-во АН СССР, 1960, стр. 204.
718. Юй Ци-цюань. Диссертация. М., ИОХ АН СССР, 1961.
719. Пын Би-сян. Диссертация. Хим. факультет МГУ, 1962.
720. G.-M. Schwab, E. Sremer. Z. phys. Chem., A144, 243, 1929; B5, 406, 1929.
721. R. Suhman. Z. Elektrochem. 53, 274, 1949.
722. T. Kwan. J. Phys. Chem., 59; 285, 1955.
723. С. З. Рогинский, Ю. Л. Хайт. Докл. АН СССР, 130, 386, 1960; Изв. АН СССР, ОХН, 771, 1198, 1961.
724. C. N. Hinshelwood. J. Chem. Soc., 694, 1947.
725. В. М. Белоусов, Я. Б. Гороховатский, М. Я. Рубаник. Кинетика и катализ, 3, 221, 1962.
726. R. H. Harrison, K. A. Kobe. Chem. Eng. Progr., 49, 349, 1953.
727. Г. К. Боресков. Ж. физ. химии, 19, 92, 1945.
728. M. Manes, L. J. E. Hofer, S. Weiler. J. Chem. Phys., 18, 1355, 1950; 22, 1612, 1954.
729. C. A. Hollingsworth. J. Chem. Phys., 20, 921, 1649, 1952.
730. I. Prigogine, A. Outer, R. Herbo. J. Phys. Coll. Chem., 52, 321, 1948.
731. J. Horiuti, M. Ikyshima. Proc. Imp. Acad. Japan, 15, 39, 1939.
732. J. Horiuti. Theory of Reaction Rate. Japan, 1940 (цит. по [32]).
733. И. Гориути. Сб. «Катализ. Труды I Межд. конгресса». Перев. с англ. М., Изд-во АН СССР, 1960, стр. 384.
734. J. Horiuti. J. Catalysis, 1, 199, 1962.
735. В. М. Чередниченко, М. И. Темкин. Ж. физ. химии, 31, 1072, 1957.
736. Р. М. Флид, М. Я. Каган. Ж. физ. химии, 24, 1409, 1950.
737. Г. М. Маслянский, Н. Р. Бурсиан. Ж. общ. химии, 28, 2663, 1958.
738. H. S. Taylor, R. Lehner. Z. phys. Chem., Bodenst. Festb., 30, 1931.
739. М. Я. Каган. «Проблемы кинетики и катализа. VI. Гетерогенный катализ». М. Изд-во АН СССР, 1949, стр. 232.
740. А. А. Баладин, Г. В. Исагулянц, Е. И. Полов, Ю. У. Дербенцев, С. Л. Виноградов. Изв. АН СССР, ОХН, 233, 1958.
741. Н. Д. Зелинский, Н. И. Шуйкин. Докл. АН СССР, 3, 255, 1934.
742. С. Я. Пшежецкий, М. Л. Володавец. Ж. физ. химии, 24, 354, 1950.
743. K. F. Vonhoeffler, A. Farakas. Z. phys. Chem., B12, 231, 1933.
744. В. А. Ройтер, Н. А. Стукановская, Г. П. Корнейчук, Н. С. Валиковская, Г. И. Голодец. Кинетика и катализ, 1, 408, 1960.
745. W. R. Gilkerson, M. M. Jones, G. A. Gallup. J. Chem. Phys., 20, 1182, 1952.
746. Г. К. Боресков. Докл. АН СССР, 129, 607, 1959.
747. С. З. Рогинский. Кинетика и катализ, 2, 694, 1961.
748. Я. М. Варшавский, С. Э. Вайсберг. Ж. физ. химии, 29, 523, 1955.
749. J. Bigeleisen, M. G. Mayer. J. Chem. Phys., 15, 261, 1947.
750. В. М. Татевский. Ж. физ. химии, 25, 261, 1951.
751. Я. М. Варшавский. Сб. «Проблемы кинетики и катализа. IX. Изотопы в катализе». М., Изд-во АН СССР, 1960, стр. 363.
752. S. R. Brinkley. Ind. Eng. Chem., 40, 303, 1948.
753. М. И. Темкин. Кинетика и катализ, 3, 509, 1962.
754. J. H. Wright, J. H. Black, J. Coull. J. Chem. Educ., 33, 543, 1956.
755. Wen Hsuan Chang. J. Phys. Chem., 61, 819, 1957.
756. А. Н. Плановский. Хим. пром-сть, № 5, 5, 1944.
757. М. И. Темкин. Хим. наука и пром-сть, 2, 219, 1957.
758. О. А. Стрельцов, Е. Л. Ющенко, Л. Н. Иващенко. Укр. хим. ж., 23, 423, 1957.
759. Г. М. Панченков. Ж. физ. химии, 26, 453, 1952.
760. А. В. Фрост. Вестн. МГУ, № 3—4, 111, 1946.
761. H. Hulbert. Ind. Eng. Chem., 36, 1012, 1944; 37, 1063, 1945.
762. А. А. Введенский. Ж. общ. химии, 17, 1573, 1947.
763. С. Я. Пшежецкий, Р. Н. Рубинштейн. Ж. физ. химии, 20, 1127, 1421, 1946; 21, 449, 659, 1947.
764. С. З. Рогинский, О. М. Тодес. Изв. АН СССР, ОХН, 381, 1946.
765. А. А. Баладин. Z. phys. Chem., A126, 267, 1930; B9, 49, 1930.
766. А. А. Толстоножова, Л. А. Хейфец, В. В. Патрикеев. Вестн. МГУ, № 2, 47, 1951.
767. А. А. Баладин. Сб. «Катализ. Труды III Физико-химической конференции», Л, ИХТИ, 1930, стр. 193.
768. А. Х. Борк, С. В. Кириллова. Ж. физ. химии, 25, 224, 1951.

769. А. Х. Борк, А. А. Толстопятова. Ж. физ. химии, **12**, 227, 236, 245, 1938.
770. А. Х. Борк, М. И. Дарыкина. Acta Phys.-Chim. URSS, **6**, 375, 1937.
771. T. E. Corrigan, H. F. Rase, R. S. Kirk. Ind. Eng. Progr., **49**, 603, 1953.
772. Т. В. Антипина, В. И. Савушкина, А. В. Фрост. Вестн. МГУ, № 3—4, 119, 1946.
773. Т. В. Антипина, И. В. Смирнова, А. В. Фрост. Там же, № 2, 55, 1948.
774. Т. В. Антипина, А. В. Фрост. Там же, № 3, 81, 1950; № 8, 69, 1951; № 10, 79, 1951.
775. К. В. Толчьева, Б. В. Романовский. Кинетика и катализ, **1**, 106, 1960.
776. А. Я. Розовский, В. В. Щекин. Труды Ин-та нефти. М., Изд-во АН СССР, 1957, т. 10, стр. 275.
777. Ч. Д. Претэр, Р. М. Лего. Сб. «Катализ. Некоторые вопросы теории и технологии органических реакций». Перев. с англ. М., ИЛ, 1959, стр. 315.
778. А. А. Петров. Нефтехимия, **1**, 32, 1961.
779. А. Я. Розовский, В. В. Щекин. Кинетика и катализ, **1**, 313, 1960.
780. Б. В. Романовский. Ж. физ. химии, **32**, 1040, 1958.
781. А. Я. Розовский. Кинетика и катализ, **2**, 374, 1961.
782. P. Schneider, P. Mitscka. Coll. Czechoslov. chem. commun., **27**, 458, 1962.
783. П. Шнейдер, А. Я. Розовский. Кинетика и катализ, **3**, 427, 1962.
784. А. Я. Розовский, А. В. Фрост. Уч. зап. МГУ, **164**, 21, 1953.
785. Ю. П. Лапин, А. В. Фрост. Ж. физ. химии, **25**, 971, 1951.
786. И. М. Колесников. Ж. физ. химии, **34**, 1528, 1960.
787. Г. М. Панченков. Ж. физ. химии, **22**, 209, 1948; Уч. зап. МГУ, **174**, 53, 1955.
788. Е. С. Рудаков. Вестн. ЛГУ, № 4, 72, 1960.
789. O. A. Hougen, K. M. Watson. Ind. Eng. Chem., **35**, 535, 1943.
790. E. M. Loebl. Trans. N. Y. Acad. Sci., **23**, 491, 1961.
791. С. З. Рогинский. Докл. АН СССР, **130**, 122, 1960.
792. P. Mitschka, P. Schneider. Coll. Czechoslov. Chem. Commun., **26**, 1195, 1962.
793. Г. В. Исатулянец, А. А. Баландин, Е. И. Попов. Докл. АН СССР, **139**, 139, 1961.
794. А. А. Баландин, О. К. Богданова, А. П. Щеглова. Изв. АН СССР, ОХН, **497**, 1946.
795. А. А. Толстопятова, А. А. Баландин, В. Х. Матюшенко, Ю. И. Петров. Изв. АН СССР, ОХН, **583**, 1961.
796. А. А. Баландин, П. Тетени. Докл. АН СССР, **115**, 727, 1957; **132**, 517, 1960; Ж. физ. химии, **35**, 62, 1961.
797. А. А. Баландин, А. А. Толстопятова, В. Х. Матюшенко. Изв. АН СССР, ОХН, **787**, 1960.
798. Э. Х. Еникеев, С. З. Рогинский, Л. Я. Марголис. Докл. АН СССР, **129**, 372, 1959.
799. J. A. Dillon, H. E. Fagnsworth. Phys. Rev., **99**, 1643, 1955.
800. А. А. Толстопятова, И. Р. Коненко, А. А. Баландин. Изв. АН СССР, ОХН, **2096**, 1960; Докл. АН СССР, **133**, 130, 1960; Кинетика и катализ, **3**, 103, 1962.
801. А. А. Толстопятова, А. А. Баландин, В. Стшижевский. Кинетика и катализ, **1**, 558, 1960.
802. А. А. Баландин, А. А. Толстопятова, З. Дудзик. Кинетика и катализ, **2**, 273, 1961.
803. Т. В. Антипина, А. В. Фрост. Ж. физ. химии, **24**, 860, 1950.
804. P. Tetenyi. Acta chim. Hung., **22**, 247, 1960.
805. К. В. Толчьева, Б. В. Романовский. Докл. АН СССР, **124**, 135, 1959.
806. P. Tetenyi, L. Babernics, A. Petho. Acta chim. Hung., **28**, 375, 1961.
807. P. Tetenyi, J. Kiraly, L. Babernics. Acta chim. Hung., **29**, 35, 1961.
808. H. F. Rase, R. S. Kirk. Chem. Eng. Progr., **50**, 35, 1954.
809. J. J. Perona, G. Thodos. A. I. Ch. E. Journ., **3**, 230, 1957.
810. Р. Матмен, Р. Лего, Ч. Претэр. Сб. «Катализ. Труды I Международного конгресса». Перев. с англ. М., ИЛ, 1960, стр. 601.
811. C. D. Prater. Chem. Eng. Sci., **8**, 284, 1958.
812. C. Thonon, J. C. Jungers. Bull. Soc. chim. Belg., **58**, 331, 1949.
813. J. C. Balaceanu, J. C. Jungers. Bull. Soc. chim. Belg., **60**, 476, 1951.
814. G. E. Limido, J. Grawitz. Bull. Soc. chim. France, N 1, 42, 1954.
815. T. Revilla, J. C. Jungers. Bull. Soc. chim. France, N 5, 643, 1957.
816. G. Debus, J. C. Jungers. Bull. Soc. chim. Belg., **62**, 172, 1953.
817. J. Claes, J. C. Jungers. Bull. Soc. chim. France, N 8/9, 1167, 1958.
818. И. Р. Давыдова, С. Л. Киперман, Н. В. Николаева. Кинетика и катализ, **4**, 605, 1963.
819. Д. В. Сокольский, С. Т. Безверхова. Докл. АН СССР, **126**, 777, 1959.
820. Д. А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1947.
821. В. Г. Левич. Физико-химическая гидродинамика. М., Физматгиз, 1959.
822. В. Зайт. Диффузия в металлах. Перев. с нем. М., ИЛ, 1958.

823. С. Ю. Елович, Г. М. Жаброва. Теоретические основы гидрирования жиров. М., Изд-во АН СССР, 1949.
824. Р. Бэррер. Диффузия в твердых телах. Перев. с англ. М., ИЛ, 1948.
825. С. Ю. Елович, В. Н. Розанова. Сб. «Катализ. Труды Всесоюзного совещания по катализу». Киев, Изд-во АН УССР, 1950, стр. 197.
826. Д. А. Франк-Каменецкий. Сб. «Проблемы кинетики и катализа. VI. Гетерогенный катализ». М., Изд-во АН СССР, 1949, стр. 363.
827. Я. А. Забежинский. Ж. физ. химии, 17, 32, 1943.
828. Я. Б. Зельдович. Ж. физ. химии, 13, 163, 1939.
829. Г. К. Боресков. «Проблемы кинетики и катализа. VI. Гетерогенный катализ». М., Изд-во АН СССР, 1949, стр. 404.
830. Г. К. Боресков. Хим. пром-сть, № 8, 221; № 9, 257, 1947.
831. В. А. Ройтер. Хим. наука и пром-сть, 2, 210, 1957.
832. В. А. Ройтер. Изв. АН СССР, ОХН, 576, 1950.
833. С. Я. Пшежецкий. Ж. физ. химии, 19, 376, 1945.
834. С. Я. Пшежецкий. Ж. физ. химии, 21, 1019, 1947.
835. Э. Уилер. Сб. «Катализ. Вопросы теории и методы исследования». Перев. с англ. М., ИЛ, 1955, стр. 479.
836. E. W. Thiele. Ind. Eng. Chem., 31, 916, 1939.
837. Д. А. Франк-Каменецкий. Ж. физ. химии, 13, 756, 1939.
838. Н. М. Жаворонков. Гидравлические основы скрубберного процесса. Изд-во «Советская наука», М., 1944.
839. E. R. Gilliland. Ind. Eng. Chem., 26, 681, 1934.
840. Л. О. Апельбаум, М. И. Темкин. Ж. физ. химии, 22, 189, 195, 1948.
841. М. И. Темкин, Н. М. Морозов, В. М. Пыжьев, Л. О. Апельбаум, Л. И. Лукьянова, В. А. Демидкин. Пробл. физ. химии, Госхимиздат, М., 1959, вып. 2, стр. 14.
842. C. M. Tu, H. Davis, H. C. Hottel. Ind. Eng. Chem., 26, 749, 1934.
843. D. M. Hurt. Ind. Eng. Chem., 35, 522, 1943.
844. V. W. Gamson, G. Thodos, O. A. Hougen. Trans. Am. Inst. Chem. Engrs., 39, 1, 1943.
845. T. H. Chilton, A. P. Colburn. Ind. Eng. Chem., 27, 255, 1935.
846. С. Ю. Елович. Сб. «Проблемы кинетики и катализа. VI. Гетерогенный катализ». М., Изд-во АН СССР, 1949, стр. 375.
847. Н. Я. Бубен. Диссертация. Ин-т хим. физики АН СССР. М., 1941; Ж. физ. химии, 19, 250, 1945; Сборник работ по физической химии. М., Изд-во АН СССР, 1947, стр. 148, 154.
848. О. М. Тодес. Изв. АН СССР, ОХН, 47, 1946; Сб. «Катализ. Труды Всес. совещания по катализу». Киев, Изд-во АН УССР, 1950, стр. 129.
849. Л. Я. Марголис, О. М. Тодес. Изв. АН СССР, ОХН, 275, 1946.
850. Г. К. Боресков, М. Г. Слинко. Хим. пром-сть, № 2, 5, 1956.
851. Г. К. Боресков, В. С. Чесалова. Хим. пром-сть, № 6, 496, 1960.
852. В. А. Ройтер. Сб. «Проблемы кинетики и катализа. VI. Гетерог. катализ», М., Изд-во АН СССР, 1949, стр. 357; Сб. «Гетерог. катализ в химии промышленности», М., Госхимиздат, 1955, стр. 281.
853. J. Hoogschagen. Ind. Eng. Chem., 47, 906, 1955.
854. E. Wicke, R. Kallenbach. Koll. Z., 97, 135, 1941.
855. P. V. Weisz. Z. phys. Chem. (NF), 11, 1, 1957.
856. P. V. Weisz, C. Prater. «Adv. in Catalysis». N. Y.—L., 1954, v. 6, p. 143.
857. В. М. Чередниченко, М. И. Темкин. Ж. физ. химии, 31, 157, 1957.
858. P. V. Weisz. Science, 123, 887, 1956.
859. J. Le-Hoff. J. Chim. Phys. 51, 729, 1954.
860. Г. К. Боресков, М. Г. Слинко. Ж. физ. химии, 26, 235, 1952.
861. Т. Ф. Горб. Изв. Высш. учебн. завед. Химия и химическая технология, № 2, 270, 1960.
862. Ю. М. Жоров, Г. М. Панченков. Изв. Высш. учебн. завед. Нефть и газ, № 7, 65, 1960.
863. В. А. Ройтер, С. С. Гаухман, сб. «Катализ. Труды Всесоюзного совещания по катализу». Киев, Изд-во АН УССР, 1950, стр. 161.
864. Chang Lin-yang, Chin Chi-shui. В тезисах докладов на Всекитайской конференции по катализу в Дальнем в 1959 г.
865. В. А. Ройтер, Г. П. Корнейчук, М. Г. Леперсон, Н. А. Стукановская, Б. И. Толчина. Сб. «Катализ. Труды Всесоюзного совещания по катализу». Киев, Изд-во АН УССР, 1950, стр. 143.
866. В. А. Ройтер, Г. П. Корнейчук. Ж. физ. химии, 28, 1812, 1954.
867. Г. П. Корнейчук, Н. А. Стукановская. Ж. физ. химии, 31, 2138, 1957.
868. С. Л. Киперман, А. А. Баладин, И. Р. Давыдова. Изв. АН СССР, ОХН, 1482, 1957.
869. J. D. Tinkler, R. L. Pigford. Chem. Eng. Sci., 15, 326, 1961.
870. J. D. Tinkler, A. V. Melzner. Ind. Eng. Chem., 53, 663, 1961.

871. T. Akehata, S. Namkoong, H. Kubota, M. Shindo. *Can. J. Chem. Eng.*, **39**, 127, 1961.
872. G. M. Schwab, H. Zorn. *Z. phys. Chem.*, **A171**, 421, **B32**, 169, 1936.
873. А. Я. Розовский, В. В. Щекин, Е. Г. Покровская. *Кинетика и катализ*, **1**, 464, 1960.
874. В. П. Прокофьева, А. Я. Розовский, В. В. Щекин. *Труды Ин-та нефти*, **12**, 253, 1958.
875. P. V. Weisz, E. W. Swegler. *J. Phys. Chem.*, **59**, 823, 1955.
876. А. А. Потапова. *Ж. общ. химии*, **29**, 421, 1959.
877. А. А. Войтехов. *Уч. зап. МГУ*, **164**, 33, 1953.
878. К. В. Топчиева, Т. В. Антипина, Ли Хе-суянь. *Вест. МГУ*, № 2, **13**, 1960; *Кинетика и катализ*, **1**, 471, 1960.
879. М. Т. Русов, И. П. Сидоров, О. А. Стрельцов. *Труды ГИАП*, **1**, 84, 1953.
880. М. Т. Русов, О. А. Стрельцов, Ц. В. Певзнер. *Сб. «Катализ. Труды Всесоюзного совещания по катализу»*. Киев, Изд-во АН УССР, 1950, стр. 164.
881. C. Bokhoven, L. L. v. Reijen. *J. Phys. Chem.*, **58**, 471, 1954.
882. М. Т. Русов, Б. П. Самарин, И. П. Сидоров, О. А. Стрельцов, Г. А. Куркчи, В. Г. Третьяк, Е. В. Корякина. *Труды ГИАП*, **7**, 101, 1957.
883. L. S. Kassel. *Chem. Rev.*, **18**, 299, 1936.
884. Г. К. Боресков, М. Г. Слинько. *Ж. прикл. химии*, **16**, 377, 1943.
885. М. Г. Слинько. *Кинетика и катализ*, **3**, 481, 1962.
886. М. Г. Слинько, Я. М. Буждан, Б. С. Бесков, И. Д. Емельянов. *Кинетика и катализ*, **3**, 145, 1962.
887. Л. М. Письмен, И. И. Иоффе. *Кинетика и катализ*, **3**, 493, 1962. *Хим. пром-сть*, № 4, 260, 1962; № 5, 352, 1962.
888. М. Г. Слинько. *Диссертация. Физ.-хим. ин-т им. Л. Я. Карпова. М.*, 1962.
889. E. Bartholome. *Z. Elektrochem.*, **65**, 223, 1961.
890. K. Ritema. *Chem. Eng. Sci.*, **14**, 3, 1962.
891. L. Kuchler. *Chem. Eng. Sci.*, **14**, 11, 1962.
892. F. Horn. *Chem. Eng. Sci.*, **14**, 77, 1962.
893. L. G. Barnett, R. E. C. Weaver, M. Mac-Gilkeson. *A. I. Ch. E. Jour.*, **7**, 211, 1961.
894. А. А. Введенский. *Термодинамические расчеты нефтехимических процессов*. Л., Гостоптехиздат, 1960.
895. G. van der Vusse. H. Voetter. *Chem. Eng. Sci.*, **14**, 90, 1961.
896. М. Г. Слинько, Н. Я. Тюреев, Ю. И. Кузнецов. *Хим. пром-сть*, № 4, 253, 1962.
897. Г. К. Боресков, М. Г. Слинько. *Хим. пром-сть*, № 3, 193, 1960.
898. K. J. Laidler, I. M. Socquet. *J. Phys. Coll. Chem.*, **54**, 519, 530, 1950.
899. C. Wagner. *Z. phys. Chem.*, **A193**, 1, 1943.
900. В. И. Гольданский. *Сб. «Катализ. Труды Всесоюзного совещания по катализу»*. Киев, Изд-во АН УССР, 1950, стр. 209.
901. А. Б. Фасман, Д. В. Соколовский. *Научн. докл. высш. школы. Химия и хим. технол.*, № 4, 630, 1958.
902. А. Б. Фасман, Д. В. Соколовский. *Изв. Высш. учебн. завед. Химия и хим. технология*, № 3, 111, 1958.
903. А. Б. Фасман, Д. В. Соколовский. *Труды Ин-та хим. наук АН Каз. ССР*, **5**, 114, 1959.
904. G. W. Watt, M. T. Walling. *J. Phys. Chem.*, **59**, 7, 1955.
905. М. Лева. *Псевдооживление*. Перев. с англ. М., Гостоптехиздат, 1961.
906. C. E. Schwartz, J. M. Smith. *Ind. Eng. Chem.*, **45**, 1209, 1953.
907. М. Э. Аэров. *Диссертация. Физ.-хим. ин-т им. Л. Я. Карпова. М.*, 1953.
908. Г. К. Боресков, М. Г. Слинько. *Хим. пром-сть*, № 1, 19, 1955.
909. А. А. Баландин. *Докл. АН СССР*, **133**, 1073, 1960.
910. А. А. Баландин. *Успехи химии*, **31**, 1265, 1962. *Мультиплетная теория катализа. Часть I. Изд-во МГУ*, 1963.
911. А. М. Рубинштейн, Н. И. Шуйкин, X. М. Миначев. *Докл. АН СССР*, **67**, 287, 1948.
912. W. M. H. Sachtler, G. J. H. Dorgelo, W. van der Knaap. *J. chim. phys.*, **51**, 491, 1954.
913. С. З. Рогинский, И. И. Третьяков, А. Б. Шехтер. *Докл. АН СССР*, **100**, 487, 1955.
914. *Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions*, Ed. L. E. Sutton. L., 1958.
915. А. А. Баландин, Е. И. Карпейская, А. А. Толстопятова. *Докл. АН СССР*, **122**, 227, 1958.
916. Б. В. Ерофеев, Н. В. Никифорова. *«Actes du II Congrès Intern. de Catalyse (Paris, 1960)»*. Paris, Ed. Techn., 1961, v. 2, p. 1573.
917. А. А. Баландин, Н. А. Васюнина, С. В. Чепиго, Г. С. Барышева. *Докл. АН СССР*, **128**, 941, 1959.
918. А. М. Рубинштейн, Н. А. Прибыткова. *Изв. АН СССР, ОХН*, 509, 1946.

919. А. М. Рубинштейн, В. М. Акимов, А. А. Слинкин. Изв. АН СССР, ОХН, 229, 1958.
920. А. А. Баландин, Е. И. Клабуновский. Ж. физ. химии, 33, 2480, 1959.
921. E. Kováts, P. A. Plattner, H. N. Günthard. Helv. chim. acta, 37, 983, 1954.
922. А. А. Баландин. Ж. общ. химии, 16, 793, 1946.
923. А. А. Баландин. Успехи химии, 32, 1963.
924. H. S. Taylor. Disc. Farad. Soc., 8, 9, 1950.
925. Н. И. Кобозев. Дополнит. глава к книге Э. Мекстэда [213].
926. В. Франкенбургер. Успехи химии, 2, 720, 1933.
927. W. M. H. Sachtler, J. Fahrénfort. «Actes du II Congrès Intern. de Catalyse (Paris, 1960)». Paris, Ed. Techn., 1961, v. I, p. 831.
928. S. Makishima, Y. Yoneda, Y. Saito. «Actes du II Congrès Intern. de Catalyse (Paris, 1960)». Paris, Ed. Techn., 1961, v. I, p. 617.
929. С. С. Строева, Н. В. Кулькова, М. И. Темкин. Докл. АН СССР, 124, 628, 1959.
930. С. Л. Киперман. Изв. АН СССР, ОХН, 563, 1960.
931. Н. Н. Семенов. J. Chem. Phys., 7, 683, 1939; Ж. физ. химии, 17, 187, 1943.
932. H. Kubota, S. Namkoong, T. Akehata, M. Schindo. Can. J. Chem. Eng., 39, 64, 1960.
933. Б. В. Ерофеев, Н. В. Никифорова, Ю. А. Эльтеков, М. В. Зарецкий, Л. П. Дмитриева. Сб. научно-исслед. работ Ин-та физ.-орг. химии АН БССР. Минск, Изд-во АН БССР, 1961, вып. 9, стр. 22.
934. С. Э. Рогинский. Сб. «Поверхностные свойства полупроводников». М., Изд-во АН СССР, 1962, стр. 5.
935. В. Н. Кондратьев. Успехи химии, 26, 861, 1957.
936. В. Е. Клох, Н. В. Ралевер. J. Chem. Educ., 38, 292, 1961.
937. Н. И. Кобозев. Ж. физ. химии, 1, 189, 1930.
938. Р. Эйшенс, В. Плискин. Сб. «Катализ. Исследование поверхности катализаторов». Перев. с англ. М., ИЛ, 1960, стр. 9.
939. А. В. Киселев, В. И. Лыгин. Успехи химии, 31, 351, 1962.
940. P. Herzberg. Spectra of Diatomic Molecules. N. Y., 1955.
941. G. H. Twigg. Disc. Farad. Soc., 8, 152, 1950.
942. Ch. D. Hodgman, R. C. Weast, S. M. Selby. Handbook of Chemistry and Physics. Clev., 1955.
943. Справочник по растворимости: М., Изд-во АН СССР, 1960, т. 1.
944. K. Hirota, K. Kuwota, T. Osaki, S. Asai. «Actes du II Congrès Intern. de Catalyse (Paris, 1960)». Paris, Ed. Techn., 1961, v. I, p. 809.
945. Н. М. Эмануэль. Кинетика химическая. БСЭ, 2-е изд. М., т. 21, стр. 3, 1953.
946. С. Л. Киперман. Изв. АН СССР, ОХН, 2054, 1959.
947. J. H. Green, J. Chem. Soc., 2241, 1961.
948. Л. Паулинг. Природа химической связи. Перев. с англ. М.—Л., 1947.
949. А. А. Баландин. ЖРФХО, серия хим., 62, 703, 1930.
950. Г. И. Леви, А. А. Баландин. Изв. АН СССР, ОХН, 157, 1960.
951. А. А. Баландин. Ж. общ. химии, 12, 337, 1942.
952. А. А. Баландин. Докл. АН СССР, 107, 85, 1956.
953. M. Wup Roberts. Nature, 188, 1020, 1960.
954. O. Veck, W. A. Cole, A. Wheeler. Disc. Farad. Soc., 8, 314, 1950.
955. С. Л. Киперман, А. А. Баландин. Сб. «Проблемы кинетики и катализа. X. Физика и физико-химия катализа», М., Изд-во АН СССР, 1960, стр. 344.
956. O. D. Gonzalez, G. Parravano. J. Am. Chem. Soc., 78, 4533, 1956.
957. М. Бортнер, Г. Парравано. Сб. «Катализ. Труды I Межд. конгресса». Перев. с англ. М., ИЛ, 1960, стр. 480.
958. А. А. Баландин, А. А. Толстопятова. Ж. физ. химии, 30, 1367, 1636, 1956.
959. J. Hirshfelder. J. Chem. Phys., 9, 645, 1941.
960. K. J. Laidler, K. E. Shuler. J. Chem. Phys., 17, 1212, 1949; Chem. Rev., 48, 153, 1951.
961. С. Л. Киперман, А. А. Баландин. Ж. физ. химии, 33, 828, 1959.
962. С. Л. Киперман, А. А. Баландин. Сб. «Кинетика и катализ». М., Изд-во АН СССР, 1960, стр. 159.
963. А. А. Толстопятова, А. А. Баландин. Сб. «Проблемы кинетики и катализа. X. Физика и физико-химия катализа. М., Изд-во АН СССР, 1960, стр. 351.
964. А. А. Баландин. Сб. «Поверхностные химические соединения и их роль в явлениях адсорбции». Изд. МГУ, 1957, стр. 277.
965. А. А. Баландин, Н. П. Соколова. Изв. АН СССР, ОХН, 398, 1960.
966. А. А. Баландин, А. А. Толстопятова, В. А. Ферапонтов. Докл. АН СССР, 103, 611, 1955; Изв. АН СССР, ОХН, 1751, 1960.
967. А. А. Толстопятова, А. А. Дулицкая, А. А. Баландин. Изв. АН СССР, ОХН, 1256, 1956; 1716, 1959.
968. А. А. Толстопятова, А. А. Баландин. Ж. физ. химии, 32, 1831, 1958.
969. А. А. Баландин, И. Р. Рождественская. Ж. физ. химии, 34, 872, 1960; 35, 1336, 1961.

970. А. А. Толстопятова, А. А. Баландин. Докл. АН СССР, 138, 1365, 1961.
971. В. А. Ройтер. Укр. хим. ж., 21, 143, 1955.
972. С. Л. Киперман, А. А. Баландин. Докл. АН СССР, 113, 335, 1967.
973. С. Л. Киперман, А. А. Баландин. Ж. физ. химии, 33, 2045, 1959.
974. С. Л. Киперман, А. А. Баландин. Сб. «Кинетика и катализ». М., Изд-во АН СССР, 1960, стр. 163.
975. С. Л. Киперман. Ж. физ. химии, 31, 1668, 1957.
976. А. В. Лозовой, М. К. Дьякова. Ж. общ. химии, 7, 2964, 1937.
977. В. Х. Матюшенко. Изв. АН СССР, ОХН, 2253, 1959; Диссертация. МГУ, 1963.
978. D. D. Eley. Disc. Farad. Soc., 8, 34, 1950.
979. J. G. Malone. J. Chem. Phys., 1, 197, 1933.
980. G. E. Ehrlich. Res. Tab. Report, N 59RL, 2205, 1959 (цит. по [51]).
981. О. М. Полтораки, Г. П. Панасюк. Ж. физ. химии, 31, 2644, 1957.
982. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа. Ж. физ. химии, 26, 1854, 1952.
983. D. P. Stevenson. J. Chem. Phys., 23, 203, 1955.
984. P. Rüetschi, P. Delahay. J. Chem. Phys., 23, 195, 1955.
985. P. Rüetschi, P. Delahay. J. Chem. Phys., 23, 1167, 1955.
986. M. Volmer. Kinetik d. Phasenbildung. В. 1939.
987. М. И. Темкин, А. Н. Фрумкин. Ж. физ. химии, 30, 1885, 1956.
988. J. Higuchi, T. Ree, H. Eyring. J. Am. Chem. Soc., 79, 1330, 1957.
989. T. Ree, N. Muroyama. Proc. Imp. Acad. Japan, 20, 93, 1944.
990. В. Х. Матюшенко. Докл. АН СССР, 128, 999, 1959.
991. Р. Х. Бурштейн, Л. А. Ларин, С. И. Сергеев. Сб. «Поверхностные свойства полупроводников». М., Изд-во АН СССР, 1962, стр. 34.
992. А. А. Слинкин, Г. И. Леви, С. Л. Киперман. Ж. физ. химии, 37, 712, 1963.
993. А. А. Баландин, А. А. Пономарев. Ж. общ. химии, 26, 1146, 1956.
994. А. А. Баландин, Л. Х. Фрейдлин, Н. В. Никифорова. Ж. физ. химии, 33, 2485, 1959.
995. А. А. Баландин, Е. И. Клабуновский. Докл. АН СССР, 113, 585, 1957.
996. А. А. Баландин, Н. А. Васюпина. Докл. АН СССР, 117, 84, 1957.
997. Н. И. Шуйкин, М. И. Черкашин. Изв. АН СССР, ОХН, 1256, 1957.
998. Г. И. Леви, А. А. Баландин. Изв. АН СССР, ОХН, 1497, 1958.
999. Э. Х. Еникеев. Сб. «Поверхностные свойства полупроводников». М., Изд-во АН СССР, 1962, стр. 55.
1000. Б. А. Казанский, А. Л. Либерман, М. Ю. Лукина, И. В. Гостунская. Хим. наука и пром-сть, 2, 172, 1957.
1001. Б. А. Казанский, Т. Ф. Буланова. Изв. АН СССР, ОХН, 29, 1947; 406, 1948.
1002. А. Л. Либерман, О. В. Брагин, Б. А. Казанский. Докл. АН СССР, 111, 1039, 1956.
1003. C. Kemball, R. L. Moss. Proc. Roy. Soc., A238, 107, 1956.
1004. I. R. A. Anderson, C. Kemball. Proc. Roy. Soc., A223, 226, 307, 361, 472, 1954.
1005. C. Kemball. Trans. Farad. Soc., 48, 254, 1952.
1006. C. R. Prichard, C. N. Hinshelwood. J. Chem. Soc., 127, 806, 1925.
1007. G.-M. Schwab. Z. phys. Chem., 128, 161, 1927.
1008. Г. П. Корнейчук, В. П. Ушакова, Т. Г. Скорбилина. Кинетика и катализ, 2, 931, 1961.
1009. A. Farkas, H. W. Melville. Experimental Methods in Gas Reaction. L., 1939.
1010. В. Э. Вассерберг. Кинетика и катализ, 3, 556, 1962.
1011. В. Оствальд, Л. Лютер, Г. Друкер. Физико-химические измерения. Перев. с нем., Л., 1935—1936.
1012. К. В. Чмутов. Техника физико-химических исследований. М., Госхимиздат, 1954.
1013. Дж. Стронг. Техника физического эксперимента. Перев. с англ. Лениздат, 1948.
1014. А. Пинкава. Лабораторная техника непрерывных химических процессов. Перев. с чешск. М., ИЛ, 1961.
1015. С. Дэнман. Научные основы вакуумной техники. Перев. с англ. М., ИЛ, 1950.
1016. Б. А. Болотов, В. А. Комаров, Т. В. Низовкина. Практические работы по органическому катализу, Изд. ЛГУ, 1959.
1017. В. В. Патрикеев, В. А. Фарапонтов. Передовой научно-технич. опыт. Сб. № II-57-75/II. Изд. ВИНТИ, М., 1957; Вестн. АН СССР, № 12, 33, 1958.
1018. Л. Х. Фрейдлин, А. М. Левит. Зав. лаборатория, 16, 244, 1950.
1019. А. А. Баландин, В. В. Патрикеев. Изв. АН СССР, ОХН, 476, 1943.
1020. J.-E. Germain, I. Bigourd, J.-P. Beaufils, V. Gras, L. Ponsolle. Bull. Soc. chim. France, № 8/9, 1504, 1961.
1021. А. П. Руденко. Передовой научно-технический производственный опыт. № II-58-102/II. Изд. ВИНТИ, М., 1958.
1022. A. Farkas. Z. phys. Chem., B22, 344, 1933.
1023. J. L. Bolland, H. W. Melville. Trans. Farad. Soc., 33, 1316, 1937.

1024. А. Я. Розовский. Кинетика и катализ, 3, 154, 1962.
1025. В. М. Грязнов, В. Д. Ягодовский, В. И. Шимулис. Изв. АН СССР, серия физ., 22, 1136, 1958.
1026. Сб. «Масс-спектрокопия». Перев. с англ. М., ГТИ, 1953.
1027. С. Л. Киперман, И. Р. Давыдова. Зав. лаборатория, 24, 221, 1958.
1028. В. В. Патрикеев, М. Л. Хидекель. Зав. лаборатория, 24, 1152, 1958.
1029. А. Б. Фасман. Зав. лаборатория, 25, 1141, 1959.
1030. Д. В. Соколовский, В. А. Друзь. Ж. физ. химии, 26, 364, 1952.
1031. K. Schwabe. Z. Elektrochem., 61, 744, 1957.
1032. А. И. Красильщиков, Л. Г. Антонова. Сб. «Проблемы кинетики и катализа. X. Физика и физико-химия катализа». М., Изд-во АН СССР, 1960, стр. 172.
1033. В. А. Друзь, Д. В. Соколовский, Сб. «Катализ в высшей школе». М., Изд. МГУ, 1962, вып. 1, часть 1, стр. 335.
1034. В. Томасси, Г. Яновска. Укр. хим. ж., 4, 162, 1958.
1035. В. Томасси, И. Булава. Укр. хим. ж., 5, 699, 1959.
1036. W. Tomassi. Roc. Chem., 27, 304, 1953.
1037. Р. Л. Давидович. Ж. физ. химии, 37, 246, 1963.
1038. R. H. Price, D. V. Schiewetz. Ind. Eng. Chem., 49, 807, 1957.
1039. И. Г. Кацнельсон, Б. П. Брунс, Д. Ю. Гамбург. Зав. лаборатория, 12, 379, 1946.
1040. Г. П. Корнейчук, В. А. Ройтер. Зав. лаборатория, 23, 759, 1957.
1041. Г. П. Корнейчук, М. Я. Рубаник. Кинетика и катализ, 2, 633, 1961.
1042. Ю. Н. Артюх, А. Ф. Николенко. Кинетика и катализ, 1, 620, 1960.
1043. J. Aman, A. Farkas, L. Farkas. J. Am. Chem. Soc., 70, 727, 1948.
1044. L. E. Leake. J. Sci. Instr., 30, 434, 1953.
1045. С. Д. Левина. Зав. лаборатория, 6, 1048, 1940.
1046. W. Brenschede. Z. phys. Chem., A178, 74, 1936.
1047. R. Foresti. Rev. Sci. Instr., 30, 1067, 1959.
1048. G. M. Schwab, A. Theophilidis. Z. phys. Chem., B50, 427, 1946.
1049. M. Veroga. Anal. Chem., 26, 1251, 1954.
1050. Г. И. Леви, В. Э. Вассерберг. Кинетика и катализ, 3, 526, 1962.
1051. В. А. Ройтер, Г. П. Корнейчук, Н. А. Стукановская, Ц. В. Певзнер. Ж. физ. химии, 28, 1638, 1954.
1052. В. В. Патрикеев, А. А. Баландин, М. Л. Хидекель. Изв. АН СССР, ОХН, 411, 1958; 1009, 1169, 1959.
1053. В. В. Патрикеев. Зав. лаборатория, 13, 1269, 1947.
1054. H. Dose, W. Kälbeger. Z. phys. Chem., B5, 131, 1929.
1055. S. J. Stephens. J. Phys. Chem., 63, 188, 1959.
1056. Е. А. Андреев, Н. Н. Кавтарадзе. Сб. «Проблемы кинетики и катализа. VI. Гетерогенный катализ». М., Изд-во АН СССР, 1949, стр. 293.
1057. C. Schuster. Z. phys. Chem., B14, 24, 1931; Сб. «Проблемы кинетики и катализа. III. Адсорбция газов и паров твердыми телами». М.—Л., ОНТИ, 1937, стр. 435.
1058. В. Э. Вассерберг, А. А. Баландин, Т. В. Георгиевская. Докл. АН СССР, 134, 371, 1960; 140, 859, 1110, 1961.
1059. А. Я. Розовский. Диссертация. М., ИНХС АН СССР, 1959.
1060. А. А. Баландин, В. В. Патрикеев. Зав. лаборатория, 13, 121, 1947.
1061. В. Э. Вассерберг. Передовой научно-технический и производственный опыт. № II-57-42, М., Изд. ВИНТИ, 1957.
1062. М. Л. Шполянский, А. С. Лихачева. Зав. лаборатория, 16, 1500, 1950.
1063. Г. К. Боресков, В. А. Дзисько, Н. П. Ясевич. Ж. физ. химии, 28, 837, 1954.
1064. М. А. Калико. Зав. лаборатория, 5, 599, 1939.
1065. R. J. Fabris, N. M. Reasock. Can. Chem. Proc. Ind., 2, 153, 1947.
1066. И. И. Иоффе, Я. С. Левин, Е. В. Соколова, И. Г. Кронич, Н. И. Широкова. Ж. физ. химии, 28, 1368, 1954.
1067. Б. П. Брунс. Зав. лаборатория, 11, 1123, 1945.
1068. R. V. Rindum, R. Pease. J. Am. Chem. Soc., 55, 3109, 1933.
1069. Б. П. Брунс, Г. Б. Браудэ, Д. П. Циклис. Ж. анал. химии, 2, 294, 1947.
1070. Н. А. Шурмовская, Л. И. Куприянова. Ж. анал. химии, 3, 41, 1948.
1071. W. K. Hall, P. H. Emmett. J. Am. Chem. Soc., 79, 2091, 1957.
1072. P. W. Darby, C. Kestball. Trans. Farad. Soc., 53, 832, 1957.
1073. С. З. Рогинский, М. И. Яновский, Г. А. Газиев. Кинетика и катализ, 3, 529, 1962; Докл. АН СССР, 140, 1125, 1961.
1074. П. Эммет. Сб. «Катализ. Труды I Межд. конгресса». Перев. с англ. М., ИЛ, 1960, стр. 723.
1075. E. Müller, K. Schwabe. Koll. Zeitschr., 52, 163, 1930.
1076. P. L. Chambre. Appl. Scient. Res., A9, 157, 1960.
1077. М. Т. Русов, О. А. Стрельцов, Ц. В. Певзнер. Сб. «Катализ». Труды Всесоюзного совещания по катализу. Киев, Изд-во АН УССР, 1950, стр. 164.

1078. А. Кейлеманс. Газовая хроматография. Перев. с англ. М., ИЛ, 1958.
1079. Н. И. Кириллов. Ж. прикл. химии, 13, 975, 1940; 18, 381, 1945.
1080. Ю. В. Филиппов. Сб. «Кинетика и катализ». М., Изд-во АН СССР, 1960, стр. 13.
1081. K. G. Denbigh. *Trans. Farad. Soc.*, 40, 352, 1944; 43, 648, 1947.
1082. K. G. Denbigh. *Disc. Farad. Soc.*, 17, 145, 1954.
1083. K. G. Denbigh. *J. Appl. Chem.*, 1, 227, 1951.
1084. R. B. Mac Mullin, M. Weber. *Chem. Eng. Progr.*, 44, 183, 1958; *Trans. Am. Inst. Chem. Eng.*, 31, 408, 1936.
1085. A. Ham, H. Coe. *Chem. Met. Eng.*, 19, 663, 1918.
1086. Н. И. Кириллов, В. П. Смирнова. Ж. прикл. химии, 18, 393, 1945.
1087. J. Saldick, L. P. Hammett. *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 803, 1950.
1088. M. J. Rand, L. P. Hammett. *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 287, 1950.
1089. Н. Н. Young, L. P. Hammett. *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 280, 1950.
1090. D. R. Mason, E. L. Piget. *Ind. Eng. Chem.*, 42, 817, 1950; 43, 1210, 1951.
1091. J. D. A. Johnson, L. J. Edwards. *Trans. Farad. Soc.*, 45, 286, 1949.
1092. А. И. Куриленко, Н. В. Кулькова, Н. А. Рыбакова, М. И. Темкин. Ж. физ. химии, 32, 797, 1958.
1093. Е. Н. Цыбина, А. И. Гельбштейн, М. И. Темкин. Ж. физ. химии, 32, 995, 1958.
1094. В. А. Дзисько, М. С. Борисова. Кинетика и катализ, 1, 144, 1958.
1095. В. М. Белоусов, Я. Б. Гороховатский, М. Я. Рубаник, А. В. Гершингорина. Докл. АН СССР, 137, 1396, 1961.
1096. И. П. Сидоров, В. Н. Шишкова, М. И. Темкин. Труды ГИАП, 6, 23, 1956.
1097. Я. Б. Гороховатский, М. Я. Рубаник, К. М. Холявенко. Докл. АН СССР, 125, 83, 1959.
1098. М. Н. Шендрик, Г. К. Боресков, А. И. Горяинова, М. Г. Слиньюко. Кинетика и катализ, 3, 797, 1962.
1099. С. В. Добровольский, В. Я. Полотнюк. Ж. физ. химии, 32, 2792, 1958; 35, 1054, 1961.
1100. Г. К. Боресков, М. Г. Слиньюко, А. Г. Филиппова. Докл. АН СССР, 92, 353, 1953.
1101. С. Л. Киперман. Кинетика и катализ, 3, 520, 1962.
1102. Н. И. Щеглов, Д. В. Сокольский. Труды Ин-та хим. наук АН Каз. ССР, 5, 97, 1959.
1103. М. А. Касырбеков, Д. В. Сокольский. Труды Ин-та хим. наук АН Каз. ССР, 2, 116, 134, 1958.
1104. А. И. Тищенко, М. С. Бродский. Всес. совещание по методам определения активности катализаторов. Тезисы докладов. Киев, Изд-во АН УССР, 1961, стр. 13.
1105. Г. П. Корнейчук, Ю. И. Пятницкий. Кинетика и катализ, 3, 157, 1962; Г. П. Корнейчук. Кинетика и катализ, 3, 513, 1962.
1106. И. П. Сидоров, Д. Б. Казарновская, П. П. Андреичев. Кинетика и катализ, 3, 523, 1962.
1107. G.-M. Schwab, R. Staeger, H. H. Baumbach. *Z. phys. Chem.*, B21, 65, 1933.
1108. D. van der Auwera, R. A. Back. *Canad. J. Chem.*, 40, 385, 1962.
1109. Я. Беранек, Д. Сокол. Техника псевдооживления. М., Гостоптехиздат, 1962; Хим. пром-сть, № 1, 62; № 5, 430, 1959.
1110. L. H. Little, N. Sheppard, D. I. C. Yates. *Proc. Roy. Soc.*, A259, 242, 1960.
1111. Б. В. Ерофеев, Р. И. Бельская. Кинетика и катализ, 3, 550, 1960.
1112. Г. К. Боресков, А. А. Василевич, Р. Н. Гурьянова, В. Ш. Кернерман, М. Г. Слиньюко, А. Г. Филиппова, В. Б. Чесноков. Кинетика и катализ, 3, 214, 1962.
1113. И. Алайтнер. Диссертация. МХТИ им. Д. И. Менделеева, М., 1962.
1114. A. L. Pozzi, H. F. Rase. *Ind. Eng. Chem.*, 53, 813, 1961.
1115. A. Moser. *Reindarstellung v. Gasen*. Berlin, 1920.
1116. A. Clemens. *Behandlung u. Reindarstellung v. Gasen*, Leipzig, 1938.
1117. М. Дементьева. Анализ углеводородных газов. М., Гостоптехиздат, 1953.
1118. R. N. Waggener. *Brit. Chem. Eng.*, May, 1, 1959.
1119. А. А. Раков. Диссертация. М., Физ.-хим. ин-т им. Л. Я. Карпова, 1947.
1120. F. R. Meyer, G. Ronge. *Angew. Chem.*, 52, 637, 1939.
1121. J. H. Wower. *Journ. Research NBS*, 12, 241, 1934; 33, 199, 1944.
1122. А. Г. Амелин, З. Б. Бородастова. Ж. физ. химии, 24, 529, 1950.
1123. Г. К. Боресков, Т. И. Соколова. Ж. физ. химии, 18, 87, 1944.
1124. А. Уорсинг, Дж. Геффнер. Методы обработки экспериментальных данных. Перев. с англ. М., ИЛ, 1949.
1125. К. П. Яковлев. Математическая обработка результатов измерений. М.—Л., ГИТТЛ, 1950.
1126. Л. М. Батунер, М. Е. Позин. Математические методы в химической технике. Л., Госхимиздат, 1960.

1127. Г. М. Панченков, Ю. М. Жоров. Докл. АН СССР, **130**, 1280, 1960.
1128. М. С. Немцов. Ж. прикл. химии, **33**, 1078, 1960.
1129. О. М. Тодес, А. К. Бондарева. Хим. наука и промышл., 2: 223, 1957.
1130. Д. А. Франк-Каменецкий. Ж. физ. химии, **14**, 695, 1940; Успехи химии, **10**, 373, 1941.
1131. А. А. Жуховицкий, Л. А. Шварцман. Физическая химия. М., Металлургиздат, 1963 (глава 19).
1132. Д. П. Тимофеев. Кинетика адсорбции. М., Изд-во АН СССР, 1962.
1133. P. W. Selwood. Adsorption a. Collective Paramagnetism, N. Y.—L., 1962.
1134. T. J. Gray. «Actes du II Congrès Intern. de Catalyse (Paris, 1960)». Paris, Ed. Techn., 1961, v. 2, p. 1561.
1135. Я. И. Френкель. Кинетическая теория жидкостей, М.—Л., Изд-во АН СССР, 1945.
1136. Б. И. Болтакс. Диффузия в полупроводниках. М., Физматгиз, 1961.
1137. Л. П. Шаповалова, Я. Б. Гороховатский, М. Я. Рубаник. Докл. АН СССР, **152**, 640, 1963.
1138. О. В. Крылов, В. М. Фролов. Ж. Всес. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева, **5**, 535, 1960.
1139. T. W. Hickmott, G. E. Ehrlich. J. Phys. Chem. Solids, **5**, 47, 1958.
1140. J. Eckell. Z. Elektrochem., **39**, 433, 1933.
1141. G. Riënäcker. Z. Elektrochem., **46**, 369, 1940.
1142. L. E. Scatti, L. V. Granato. J. Chem. Phys., **26**, 96, 1957.
1143. А. А. Баландин. Ж. физ. химии, **15**, 615, 629, 1941.
1144. Е. Христиансен. Сб. «Катализ. Исследование гетерогенных процессов». М., ИЛ, 1956, стр. 133.
1145. М. И. Темкин. Докл. АН СССР, **152**, 156, 1963.
1146. М. Г. Слинъко. Ж. Всес. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева, **6**, 544, 1961.
1147. J. Horiuti. J. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido Univ., **9**, 108, 1961.
1148. В. А. Европин, Н. В. Кулькова, М. И. Темкин. Ж. физ. химии, **30**, 348, 1956.
1149. M. Matsuda, J. Horiuti. J. Res. Inst. Catalysis. Hokk. Univ., **10**, 14, 1962.
1150. М. Т. Русов, Ц. В. Певзнер. Ж. физ. химии, **28**, 1765, 1954.
1151. J. P. McGeer, H. S. Taylor, J. Amer. Chem. Soc., **73**, 2743, 1951.
1152. М. И. Темкин, Н. М. Морозов, Е. Н. Шапатина. Кинетика и катализ **4**, 260, 565, 1963.
1153. J. J. F. Scholten. Chemisorption of Nitrogen on Iron Catalyst in connection with Ammonia Synthesis. Thesis. Groningen, 1959.
1154. И. С. Нагишкина, С. Л. Киперман. Кинетика и катализ, **5**, 1964.
1155. С. З. Рогинский. Докл. АН СССР, **130**, 122, 1960.
1156. А. А. Баландин. Изв. АН СССР, ОХН, **882**, 1957.
1157. D. A. Melnick. Bull. Amer. Phys. Soc., **29** (3), 40, 1954; Diss Abstr., **14**, 852, 1954.
1158. J. Vagg, F. C. Tompkins. Trans. Farad. Soc., **51**, 1071, 1955.
1159. А. Белянский, Г. Дерень, Г. Габер. Сб. «Проблемы кинетики и катализа. X. Физика и физико-химия катализа». М., Изд-во АН СССР, 1960, стр. 37.
1160. Н. П. Кейер, С. З. Рогинский, И. С. Сазонова. Докл. АН СССР, **106**, 856, 1956.
1161. G. Riënäcker. Chem. Techn., N 5, 1, 1959.
1162. S. Weller, S. E. Voltz. J. Amer. Chem. Soc., **75**, 5227, 1953.
1163. R. P. Charman, R. H. Griffith, J. D. F. Marsh. Proc. Roy. Soc., **A224**, 419, 1954.
1164. L. F. Heckelsberg, A. Clark, G. C. Bailey. J. Phys. Chem., **60**, 559, 1956.
1165. В. М. Фролов, О. В. Крылов, С. З. Рогинский. Сб. «Проблемы кинетики и катализа. X. Физика и физико-химия катализа». М., Изд-во АН СССР, 1960, стр. 102; Докл. АН СССР, **126**, 107, 1959.
1166. G.-M. Schwab, G. Greger, St. Krawczynski, J. Penzkofer. Z. phys. Chem. (NF), **15**, 363, 1958.
1167. Г.-М. Шваб. Сб. «Катализ. Труды I Международного конгресса». М., ИЛ, 1960, стр. 264.
1168. В. Л. Кучаев, Г. К. Боресков. Сб. «Проблемы кинетики и катализа. X. Физика и физико-химия катализа». М., Изд-во АН СССР, 1960, стр. 108.
1169. O. Jäntschi. J. Phys. Chem. Solids, **21**, 33, 1961.
1170. М. А. Ландау. Изв. АН СССР, ОХН, **582**, 789, 1962.
1171. S. Katz. Chem. Eng. Sci., **10**, 202, 1959.
1172. В. С. Чесалова, Г. К. Боресков. Докл. АН СССР, **85**, 377, 1952.
1173. G. Damköhler. Z. phys. Chem., **A174**, 222, 1935.
1174. G. Damköhler. Z. Elektrochem., **42**, 846, 1936; русский перевод: Усп. химии, **7**, 732, 1938.
1175. Г. К. Боресков, М. Г. Слинъко. Вестн. АН СССР, № 10, 29, 1961.
1176. М. М. Дубинин. Изв. АН СССР, ОХН, **1183**, 1961.
1177. М. М. Дубинин, Е. Г. Жуковская, К. О. Мурдмаа. Изв. АН СССР, ОХН, **760**, 1962.

1178. В. М. Померанцев. Диссертация. Ленингр. технол. ин-т им. Ленсовета, 1963.
1179. В. И. Веденеев, Л. В. Гурвич, В. Н. Кондратьев, В. А. Медведь, Е. Л. Франкевич. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. Справочник. М., Изд-во АН СССР, 1962.
1180. Н. С. Taylor. *Z. Elektrochem.*, **20**, 201, 1914; *Medd. Nobel-Inst.*, **2**, 34, 1913.
1181. Э. К. Райдл. Химия поверхностных явлений. Л., ОНТИ, 1936.
1182. Я. М. Фогель, Б. Т. Надккто, В. Ф. Рыбалко, Р. П. Слабоспицкий, И. Е. Коробчанская. Докл. АН СССР, **147**, 414, 1962.
1183. Н. Н. Кавтарадзе, И. П. Соколова. Докл. АН СССР, **146**, 1367, 1962.
1184. А. А. Баландин, В. Х. Матюшенко. Ж. физ. химии, **37**, 115, 1963.
1185. И. П. Сидоров, М. И. Маркина, Э. С. Денисова. Труды ГИАП, **4**, 60, 1954.
1186. G. Damköhler. *Z. phys. Chem.*, **A193**, 16, 1943.
1187. А. А. Баландин, А. А. Толстолятова, В. А. Наумов. Докл. АН СССР, **148**, 825, 1963.
1188. Ю. Хориути, Т. Гоя. Кинетика и катализ, **4**, 3, 1963.
1189. Г. И. Лихтенштейн. Кинетика и катализ, **4**, 35, 1963.
1190. В. Х. Матюшенко. Ж. физ. химии, **37**, 517, 1963.
1191. О. В. Крылов. Кинетика и катализ, **2**, 674, 1961.
1192. А. Б. Фасман, Г. Л. Падюкова, Д. В. Сокольский. Докл. АН СССР, **150**, 856, 1963.
1193. А. Я. Розовский. Докл. АН СССР, **151**, 1390, 1963.
1194. И. Р. Давыдова, С. Л. Киперман. Ж. физ. химии, **38**, 1964.
1195. G. C. Bond, R. S. Mann. *J. Chem. Soc.*, 4738, 1958, 3567, 1959.
1196. В. М. W. Tarnell. «Catalysis». Ed. P. H. Emmett. N. Y., 1955, v. 3, p. 1.
1197. Л. Зоммерфельд. Термодинамика и статистическая физика. Перев. с нем. М., ИЛ, 1955.
1198. J. A. Almquist, C. A. Black. *J. Am. Chem. Soc.*, **48**, 2820, 1926.
1199. Д. П. Добычин. Сб. «Проблемы кинетики и катализа. V. Методы изучения катализаторов». М.—Л., Изд-во АН СССР, 1948, стр. 165.
1200. G. F. Hüttig. «Handbuch d. Katalyse». Hrsg. G.-M. Schwab. Wien, 1943, B. 6, S. 318.
1201. J. Fahrenfort, L. L. van Reijen, W. J. H. Sachtler. «Proc. of Symposium on the Mechanism of Heterog. Catalysis». Ed. J. H. de-Boer. Amst.—L.—N. Y.—Princeton, 1960, p. 23.
1202. R. P. Eishens, W. Pliskin. «Actes du II Congrès Intern. de Katalyse (Paris, 1960)». Paris, Ed. Techn., 1961, v. 1, p. 789.
1203. W. E. Garner. *Bull. Soc. chim. Belg.*, **67**, 404, 1958.
1204. С. Л. Киперман, И. Р. Давыдова. Ж. физ. химии, **38**, 1964.
1205. C. Kemball. *Bull. Soc. chim. Belg.*, **67**, 373, 1958.
1206. Ч. Кембол. Сб. «Катализ. Вопросы избирательности и стереоспецифичности катализаторов». М., ИЛ, стр. 217, 1963.
1207. Н. Е. Farnsworth, J. Tuul. *J. Phys. Chem. Solids*, **9**, 48, 1959.
1208. Н. Е. Farnsworth, H. H. Madden. «Solid Surfaces a. Gas Solid Interface». *Adv. in Chem.*, Ser. № 33, 1961, p. 114.
1209. О. В. Крылов. Диссертация. Ин-т физ. химии АН СССР, М., 1950.
1210. Р. Х. Бурштейн, Т. В. Калиш. Докл. АН СССР, **81**, 1093, 1951.
1211. Z. Oda. *Bull. Chem. Soc. Japan*, **27**, 465, 1954.
1212. R. J. Leak, P. W. Selwood. *J. Phys. Chem.*, **64**, 1114, 1960.
1213. С. Л. Киперман. Ж. физ. химии, **38**, 1964.
1214. И. Р. Давыдова, С. Л. Киперман. Кинетика и катализ, **5**, 1964.
1215. А. А. Андреев, С. Л. Киперман. Кинетика и катализ, **5**, 1964.
1216. J.-S. Wang. *Proc. Roy. Soc.*, **A161**, 127, 1937.
1217. A. W. Adamson, J. Ling. «Solid Surfaces a. Gas Solid Interface». *Adv. in chem.*, Ser. N 33, 1961, p. 51.
1218. Р. Х. Бурштейн. Ж. физ. химии, **14**, 1195, 1940.
1219. В. А. Журавлев, И. И. Козак, А. А. Кужельюк. Кинетика и катализ **4**, 312, 1963.
1220. O. Veck, A. W. Ritchie. *Disc. Farad. Soc.*, **8**, 159, 1950.
1221. C. Kemball, F. J. Wolf. *Trans. Farad. Soc.*, **51**, 1111, 1955.
1222. Э. Л. Нагаев. Кинетика и катализ, **3**, 907, 1962.
1223. L. L. van Reijen, G. C. A. Schuit. *Bull. Soc. chim. Belg.*, **67**, 489, 1958.
1224. K. J. Laidler. «Catalysis». Ed. P. H. Emmett. N. Y., 1954, v. 1, p. 759.
1225. Ю. Н. Артюх, М. Т. Русов, О. А. Стрельцов. Кинетика и катализ, **4**, 135, 1963.
1226. Г. И. Голодец, В. А. Ройтер. Кинетика и катализ, **4**, 177, 1963.
1227. В. А. Ройтер, Г. П. Корнейчук, В. П. Ушакова, Н. А. Стукановская. Каталитическое окисление нафталина. Киев, Изд-во АН УССР, 1963.
1228. К. Смиттелс. Газы и металлы. Перев. с англ. М.—Л., Металлургиздат, 1940.
1229. R. Suhm, H. Csesch. *Z. phys. Chem.*, **B28**, 215, 1935.
1230. Е. Н. Гапон. Укр. хим. ж., **5**, 169, 1930.

1231. P. Tetenyi, K. Schächter. *Acta Chim. Hung.*, **29**, 199, 1961.
1232. R. A. Ross, J. H. Valentine. *J. Catalysis*, **2**, 391, 1963.
1233. Г. Д. Любарский, Л. В. Андеева. *Кинетика и катализ*, **4**, 409, 1963.
1234. Д. И. Орочко. Теоретические основы введения синтезов жидких топлив. М.—Л., Гостоптехиздат, 1951.
1235. А. В. Фрост. Избр. труды. М., Изд-во МГУ, 1958, стр. 120, 163, 210.
1236. P. L. Deisler, R. H. Wilhelm. *Ind. Eng. Chem.*, **45**, 1219, 1953.
1237. A. C. Riddiford. *J. Phys. Coll. Chem.*, **56**, 745, 1952.
1238. J. H. Wang. *J. Phys. Chem.*, **59**, 1115, 1955.
1239. Ю. М. Волин, Г. М. Островский, М. Г. Слинъко. *Кинетика и катализ*, **4**, 760, 1963.
1240. В. С. Бесков, В. Ш. Кернерман, Ю. И. Кузнецов. *Кинетика и катализ*, **4**, 795, 1963.
1241. Н. А. Шишаков. *Ж. эксп. теор. физики*, **22**, 241, 1952.
1242. M. M. Nicolson. *Proc. Roy. Soc.*, **A228**, 490, 1955.
1243. Г. И. Голодец, В. А. Ройтер. *Укр. хим. ж.*, **7**, 667, 1963.
1244. R. S. Mulliken. *J. Chem. Phys.*, **2**, 782, 1934; **3**, 573, 1935.
1245. И. И. Иоффе, Л. М. Письмен. *Кинетика и катализ*, **4**, 797, 1963.
1246. Ю. Д. Кернос, Л. С. Камнева, Л. М. Письмен, Б. Л. Молдавский, И. И. Иоффе. *Кинетика и катализ*, **4**, 797, 1963.
1247. R. Dauges. *Gas Analysis with Thermoconductivity*. L. 1939.
1248. В. Томасси. *Ж. физ. химии*, **37**, 1424, 1963.
1249. Г. А. Газиев, В. Ю. Филиновский, М. И. Яновский. *Кинетика и катализ*, **4**, 688, 1963.
1250. Б. М. Шяголев. Математическая обработка измерений. М., Физматгиз, 1962.
1251. R. W. Wilkinson. *Chem. a. Ind.*, **35**, 1395, 1961.
1252. I. M. Andrews. *Ind. Eng. Chem.*, **52**, 85, 1960.
1253. М. С. Захарьевский. *Вестн. ЛГУ*, № 4, 66, 1960.
1254. П. Селвуд, Р. Берелл, Р. Эйшенс. Новые методы изучения гетерогенного катализа. Перев. с франц. М., ИЛ, 1963.
1255. А. М. Рубинштейн. *Усп. химии*, **21**, 1287, 1952.
1256. М. Еллинек, И. Фанкухен. Сб. «Катализ. Вопросы теории и методы исследования». Перев. с англ. М., ИЛ, 1955, стр. 356.
1257. П. Эммет. Там же, стр. 328.
1258. А. П. Карнаухов. *Кинетика и катализ*, **4**, 583, 1963.
1259. А. М. Рубинштейн, А. Л. Клячко-Гурвич. *Кинетика и катализ*, **4**, 599, 1963.
1260. I. C. P. Mignolet. *Disc. Farad. Soc.*, **8**, 326, 1950.
1261. Л. А. Блюменфельд, В. В. Воеводский, А. Г. Семенов. Применение электронного парамагнитного резонанса в химии. Новосибирск, Изд-во СО АН СССР, 1962.
1262. А. А. Баландин, Т. В. Роде. Сб. «Проблемы кинетики и катализа. V. Методы изучения катализаторов». М.—Л., Изд-во АН СССР, 1948, стр. 135.
1263. Г. М. Жабров, М. Д. Шибанова. *Кинетика и катализ*, **2**, 688, 1961.
1264. R. V. Anderson. *Ind. Eng. Chem.*, **52**, 89, 1960.
1265. W. K. Lewis, E. R. Gilliland, W. Glass. *A. I. Ch. E. Jour.*, **5**, 419, 1959.
1266. М. Г. Слинъко. *Хим. пром-сть*, № 3, 138, 1958.
1267. И. И. Иоффе, А. Ф. Григоров. *Хим. пром-сть*, № 3, 243, 1959.
1268. И. И. Иоффе, А. Ф. Григоров, Р. П. Румянцев, Э. Т. Иванова. *Хим. пром-сть*, № 4, 285, 1961.
1269. И. И. Иоффе, Л. М. Письмен. *Хим. пром-сть*, № 4, 287, 1960.
1270. А. Н. Плановский. *Химия тверд. топл. и масел*, № 9, 7, 1958.
1271. М. Г. Слинъко. *Хим. пром-сть*, № 4, 265, 1961.
1272. J. Horiuti. *J. Res. Inst. Catalysis Hokkaido Univ.*, **11**, 55, 1963.
1273. Т. В. Роде. Кислородные соединения хрома и хромовые катализаторы. М., Изд-во АН СССР, 1962.
1274. D. E. O'Reilly. «Adv. in Catalysis». N. Y.—L., Acad. Press, 1961, v. 12, p. 31.
1275. L. H. Germer. «Adv. in Catalysis». N. Y.—L., Acad. Press, 1962, v. 13, p. 192.
1276. Я. Т. Эйдус, Н. Д. Зелинский. *Изв. АН СССР, ОХН*, 289, 1940.
1277. Н. И. Шуйкин, Х. М. Миначев, Е. Д. Тулунова, Ю. П. Егоров. *Докл. АН СССР*, **95**, 1211, 1954.
1278. Н. И. Шуйкин, Н. Г. Бердникова, С. С. Новиков. *Изв. АН СССР, ОХН*, 269, 1953.
1279. Х. М. Миначев, Н. И. Шуйкин. *Усп. химии*, **23**, 1737, 1954.
1280. А. А. Баландин, Н. И. Шуйкин. Сб. «Вопросы хим. кинетики, катализа и реакционной способности». М., Изд-во АН СССР, 1955, стр. 441.
1281. I. T. Kummer, H. H. Podgurski, W. B. Spencer, P. H. Emmett. *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 564, 1951.
1282. W. K. Hall, G. I. Kokes, P. H. Emmett. *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 2989, 1957.
1283. О. А. Головича, С. З. Рогинский, М. М. Сахаров, Я. Т. Эйдус. *Докл. АН СССР*, **108**, 253, 1956.

1284. О. А. Головина, Е. С. Докукина, С. З. Рогинский, М. М. Сахаров, Я. Т. Эйдус. Докл. АН СССР, **112**, 864, 1957.
1285. С. З. Рогинский, Сб. «Проблемы кинетики и катализа. X. Физика и физико-химия катализа». М., Изд-во АН СССР, 1960, стр. 373.
1286. Л. Я. Марголис. Там же, стр. 410.
1287. В. Э. Вассерберг, А. А. Баландин, Г. И. Леви. Кинетика и катализ, **2**, 61, 1961.
1288. Г. И. Леви, В. Э. Вассерберг. Кинетика и катализ, **2**, 758, 1961.
1289. В. Э. Вассерберг, А. А. Баландин, И. Р. Давыдова. Докл. АН СССР, **136**, 377, 1961.
1290. В. Э. Вассерберг, И. Р. Давыдова, Т. В. Георгиевская. Кинетика и катализ, **2**, 773, 1961.
1291. H. Noller, E. Hantke, G.-M. Schwab. Z. phys. Chem., (NF), **36**, 103, 1963.
1292. H. Noller, P. Andreu, G.-M. Schwab. Z. phys. Chem., (NF), **36**, 179, 1963.
1293. R. Suhrman, D. Kern, G. Wedler. Z. phys. Chem., (NF), **36**, 165, 1963.
1294. S. J. Thomson, J. L. Wishlade. Trans. Farad. Soc., **58**, 1170, 1962.
1295. T. Takeuchi, T. Asano. Z. phys. Chem., (NF), **36**, 118, 1963.
1296. G.-M. Schwab, E. Killmann. «Actes du II Congrès Intern. de Catalyse (Paris, 1960)». Paris, Ed. Techn., 1961, v. 1, p. 1047.
1297. A. Cimino, E. Molinari, E. Cipolini. Там же, стр. 263.
1298. H. Sargousakis, M. J. D. Low. J. Chem. Phys., **25**, 178, 1956.
1299. И. А. Смирнов, Н. М. Морозов, М. И. Темкин. Докл. АН СССР, **153**, 386, 1963.
1300. J. M. Geus, H. L. Koks, P. Zwitering. J. Catalysis, **2**, 274, 1963.
1301. Z. Kpor, V. Poncs, Z. Herman. Z. Dolejšek, S. Černý. J. Catalysis, **2**, 299, 1963.
1302. A. Cimino, E. Molinari, F. Cramarossa. J. Catalysis, **2**, 315, 1963.
1303. Л. И. Барсова. Диссертация. ИФХ АН СССР, М., 1964.
1304. С. Л. Киперман. Кинетика и катализ, **5**, 1964.

Авторский указатель *

- Аблезова К. А. [91], 40, 562
 Аблов А. В. [221], 61, 562
 Авдеева Л. Б. [589, 1233], 248, 301, 343, 572, 585
 Авдеевко М. А. [542], 215, 232, 266, 295, 508, 571
 Агрономов А. Е. [673], 292, 567
 Адамс Р. (Adams R. M.) [585], 246, 572
 Адамсон А. (Adamson A. W.) [1217], 121, 584
 Азаров Л. В. (Azaroff L. V.) [265], 55, 62, 566
 Алаитнер И. (Alaitner I.) [1113], 222, 540, 582
 Акехата Т. (Akehata T.) [871, 932], 419, 427—429, 445, 578, 579
 Акимов В. М. [919], 449, 579
 Алчуджан А. А. [316], 72, 562
 Аман Дж. (Aman J.) [1043], 520, 528, 581
 Аmano А. (Amano A.) [574], 219, 572
 Амелин А. Г. [1122], 542, 582
 Андерсен И. (Andersen I.) [202], 59, 562
 Андерсон Дж. (Anderson J. R. A.) [1004], 508, 580
 Андерсон Р. (Anderson R. B.) [1264], 551, 585
 Андреев А. А. [1215], 240, 337, 533, 584
 Андреев Е. А. [1056], 521, 581
 Андреев П. П. [1106], 538, 582
 Андреу П. (Andreu P.) [1292], 526, 586
 Аннэйбл Д. (Annable D.) [558], 217, 246, 572
 Ансельм А. И. [188], 37, 57, 564
 Антипина Т. В. [647, 772—774, 803, 878], 287, 369, 382, 429, 573, 576, 578
 Антонова Л. Г. [296, 1032], 70, 518, 562, 571
 Апельбаум Л. О. [492, 591, 603, 840, 841], 163, 214, 218, 248, 261, 394, 398, 403, 404, 515, 523, 532, 571—573, 577
 Арнольд Э. (Arnold E.) [570], 218, 309, 572
 Аррениус С. (Arrenius S.) [20], 7, 242, 561
 Артох Ю. Н. [1042, 1225] 215, 222, 520, 581, 584
 Асаи С. (Asai S.) [944], 483, 579
 Асано С. (Asano S.) [249], 65, 566
 Асано Т. (Asano T.) [1295], 67, 563
 Аувера ван дер Д. (Auvera van der D.) [1108], 538, 582
 Аутер Р. (Outer R.) [730], 325, 575
 Ашмор П. (Ashmore P.) [102], 41, 42, 563
 Аэров М. Э. [907], 446, 525, 578
- Бабернич Л. (Babernics L.) [806, 807], 382, 576
 Багоцкий В. С. [346, 982], 81, 108, 502, 568, 578
 Баде Г. (Bade H.) [618], 266, 573
 Баккарела М. (Baccareda M.) [479], 165, 248, 570
 Баландин А. А. [41, 44, 46—48, 70, 95, 96, 129, 132, 139, 156, 224, 397, 398, 426, 471, 473, 482, 483, 488, 495, 499, 581, 612, 661, 662, 672, 673, 700, 704, 709, 740, 765, 767, 793—797, 800—802, 868, 909, 910, 915—917, 920, 922, 923, 949—952, 955, 958, 961—970, 972—974, 993—996, 998, 1019, 1052, 1058, 1060, 1143, 1156, 1184, 1187, 1262, 1280, 1287, 1289], 26, 38, 42, 44, 47, 48, 51, 52, 61, 69, 71, 72, 81, 86, 102, 104, 117, 134, 141, 148, 154, 156, 163, 166, 169, 177, 180, 206, 222, 223, 234, 262, 264, 267, 283, 285, 292, 310, 311, 313—315, 340, 343, 345, 356, 369—372, 374, 377, 379—382, 424, 429, 448, 461, 462, 466—469, 471, 472, 483, 485—497, 499, 502, 505—507, 514, 520, 521, 523, 556, 558, 562—565, 569—581, 583—586
 Баласеану Ж. (Balaceanu J.-C.) [10, 813], 3, 139, 383, 561, 576
 Барнетт Л. (Barnett L. G.) [893], 429, 578
 Барсова Л. И. [1303], 488, 586
 Барт Ф. (Burt F. F.) [367], 82, 115, 568
 Бартоломе Э. (Bartholome E.) [889], 460, 578
 Барышева Г. С. [917], 449, 578
 Батунер Л. М. [1126], 551, 582
 Баумбах Г. (Baumbach H. H.) [1107], 538, 582
 Бауэр Дж. (Bower J. H.) [1121], 542, 582
 Бауэр С. (Bower S.) [164], 54, 564
 Безверхова С. Т. [819], 384, 576
 Бекер Дж. (Becker J. A.) [289], 68, 100, 567
 Белоусов В. М. [725, 1095], 532, 535, 559, 575, 582
 Бельская Л. И. [1111], 540, 582
 Беляшский А. (Bielanski A.) [117, 1159], 42, 66, 70, 271, 563, 583
 Бенедикт В. (Benedict W. S.) [105], 41, 562
 Бенсон Дж. (Benson J. E.) [351], 81, 170, 172, 568

* Цифры в скобках — номера литературных ссылок, цифры без скобок — номера страниц, где даются ссылки на работы авторов и помещены сами ссылки (стр. 561—586).

- Бенсон С. (Benson S. W.) [11], 3, 139, 561
Бентон А. (Benton A. F.) [328], 74, 562
Беранек Я. (Beranek J. B.) [1109], 540, 582
Бергер Р. (Burger R. M.) [287], 68, 514, 567
Бердникова Н. Г. [1278], 69, 261, 585
Беретс Д. (Berets D. J.) [251], 66, 562
Беринг Б. П. [427], 104, 563
Берк Р. (Burk R.) [566, 567, 570], 218, 309, 572
Беркман С. (Berkman S.) [547], 165, 248, 571
Бероза М. (Beroza M.) [1049], 520, 581
Берсукер И. Б. [221], 61, 565
Бесков Б. С. [886, 1240], 460, 578, 585
Бестен Дж. (Besten J.) [111], 41, 563
Бете Г. (Bethe G.) [173], 55, 564
Биб Р. (Beebe R. A.) [353], 81, 568
Бигеляйзен Я. (Bigeleisen J.) [749], 350, 575
Бижур И. (Bigourd I.) [1020], 514, 523, 580
Бик О. (Beeck O.) [77, 85, 99, 954, 1220], 40, 41, 61, 69, 71, 72, 85, 87, 165, 170, 215, 266, 309, 315, 448, 449, 481, 488, 520, 562, 563, 579, 584
Бленч А. (Blench A.) [348], 81, 85, 568
Блок И. (Block J.) [470, 640], 139, 271, 570, 573
Блэк Дж. (Black J. H.) [754], 362, 523, 575
Блэк К. (Black C. A.) [1198], 37, 584
Блюменфельд Л. А. [1261], 514, 585
Богданова О. К. [473, 704, 794], 141, 310, 370, 380, 570, 574, 576
Богоявленская М. А. [293], 70, 567
Богс Дж. (Boggs J. E.) [689], 309, 507, 574
Боденштейн М. (Bodenstein M.) [487, 500], 10, 152, 170, 360, 515, 570, 571
Бокховен К. (Bokhoven C.) [530, 535, 556, 881], 215—217, 309, 339, 424, 430, 571, 572, 578
Болланд Дж. (Bolland J. L.) [1023], 514, 580
Болотов Б. А. [1016], 514, 580
Болтакс Б. И. [1136], 63, 583
Большун Е. В. [257], 66, 566
Боммер Э. (Bommer E. A.) [623], 266, 573
Бонд Г. (Bond G. C.) [225, 616, 1195], 55, 61, 295, 565, 573, 584
Бондарева А. К. [441, 1129], 120, 121, 540, 570, 583
Бонхоффер К. (Bonhoeffer K. F.) [743], 344, 575
Бонц-Бруевич В. Л. [217, 219, 242, 382], 61, 64, 67, 83, 86, 565, 566, 568
Боресков Г. К. [24, 275, 276, 364, 377, 379, 413, 475, 542, 543, 546, 572, 587, 607, 608, 610, 611, 615, 727, 746, 829, 830, 850, 851, 860, 884, 897, 908, 1063, 1098, 1100, 1112, 1123, 1168, 1172, 1175], 9, 11, 67, 82, 83, 88, 129, 141, 147, 170, 212, 213, 215, 218, 222, 232, 247, 262—270, 272, 273, 283, 284, 293, 313, 322, 324, 325, 334, 346, 348—351, 355, 389, 391, 393, 394, 402—405, 410—412, 418, 419, 423, 426—429, 435—438, 441, 445—447, 461, 508, 523—525, 532, 536, 540, 548, 561, 566, 568—573, 575, 577, 578, 581—584
Борескова Е. Г. [121], 42, 563
Борисова М. С. [1094], 532, 582
Борк А. Х. [495—498, 582, 768—770], 166, 313, 371, 372, 523, 558, 571, 572, 575, 576
Бородастова З. Б. [1122], 542, 582
Бортнер М. (Bortner M. H.) [957], 489, 490, 579
Бофил Ж.-П. (Beaufil J.-P.) [1020], 514, 523, 580
Брагин О. В. [1002], 507, 580
Брауде Г. Б. [1069], 523, 581
Брегер А. Х. [457], 122, 124, 251, 570
Бренстэд Дж. (Brønstad G. N.) [430], 108, 569
Бреншеде В. (Brenschede W.) [1046], 520, 528, 581
Бриль Р. (Brill R.) [560], 217, 572
Бриккли С. (Brinkley S. R.) [752], 358, 575
Брихта И. (Brihta I.) [697], 311, 506, 507, 574
Бровето Т. (Broveto T.) [55], 37, 215, 562
Бродер Я. (Broeder J. J.) [207], 60, 565
Бродский М. С. [1104], 538, 582
Броквэй Л. (Brockway L. O.) [689], 309, 307, 574
Браунауэр С. (Brunauer S.) [49, 307, 421, 448, 576], 37, 72, 100, 121, 215, 216, 220, 221, 562, 567, 569, 570, 572
Брунс Б. П. [91, 98, 429, 1039, 1067, 1069], 18, 40, 104, 520, 523, 528, 529, 563, 569, 581
Бубен Н. Я. [847], 400, 577
Будар М. (Boudart M.) [103, 192, 216, 385, 462, 511, 579, 639], 41, 58, 61, 69, 83, 84, 123, 128, 170—172, 217, 264, 266—268, 271, 563—565, 568, 570—573
Буждан Я. М. [886], 460, 578
Булава И. (Bulawa I.) [1035], 518, 581
Буланова Т. Ф. [1001], 507, 580
Булатникова Ю. И. [591], 248, 572
Бур де Н. (Boer de N. H.) [478], 71, 570
Бур де Я. (Boer de J. H.) [52, 58, 161, 361, 399, 465], 37, 38, 51—54, 61, 82, 87, 122—124, 562, 564, 568—570
Буржо И. (Bourgeois Y.) [588], 248, 301, 302, 572
Бурман Р. (Burmann R.) [624, 625], 266, 573
Бурсан Н. Р. [737], 336, 575
Бурштейн Р. Х. [83, 308, 309, 991, 1210, 1218], 40, 66, 68, 72, 165, 562, 567, 580, 584
Бэгг Дж. (Bagg J.) [1158], 81, 583
Бэйли Дж. (Bailey G. C.) [1164], 272, 583
Бэк Р. (Back R. A.) [1108], 538, 582
Бэкер М. (Backer M.) [271], 264, 566
Бангем Д. (Bangham D. H.) [367], 82, 115, 568
Бэрвел Р. (Burwell R. L.) [110, 1254], 41, 514, 562, 585
Бэррер Р. (Barrer R. N.) [658, 1118], 280, 309, 542, 574, 582
Вааге П. (Waage P.) [19], 7, 561
Вагнер К. (Wagner C.) [239, 899], 62, 65, 414, 424, 425, 565, 578
Вайсберг С. Э. [748], 350, 575
Валентайн Дж. (Valentine J. H.) [1232], 343, 585
Валиковская Н. С. [744], 348, 575
Валленштейн М. (Wallenstein M.) [413, 543], 88, 215, 344, 350, 569, 571
Вант-Гофф Я. (van't-Hoff J.) [25], 13, 561
Варшавский Я. М. [748, 751], 350, 575

- Василевич А. А. [413, 543, 1112], 88, 215, 344, 350, 540, 569, 571, 582
- Вассерберг В. Э. [129, 396, 397, 581, 1010, 1050, 1058, 1061, 1287—1290], 42, 69, 86, 169, 514, 520, 521, 523, 563, 569, 572, 580, 581, 586
- Васюнина Н. А. [917, 996], 449, 505, 578, 580
- Введенский А. А. [316, 762, 894], 72, 369, 377, 444, 480, 482, 484, 567, 575, 578
- Вебер М. (Weber M.) [1084], 527, 582
- Веденев В. И. [1179], 486, 487, 584
- Ведлер Г. (Wedler G.) [206, 226, 227, 1293], 59, 60, 87, 483, 565, 586
- Вейсс П. (Weisz P. B.) [191, 461, 855, 856, 858, 875], 58, 66, 67, 123, 132, 406, 409, 425, 426, 429, 551, 564, 570, 577, 578
- Вен Шуан-чан (Wen Hsuan-chang) [755], 362, 575
- Верт Ж. Л. [347], 81, 568
- Верхок Ф. (Verhoek F. H.) [687], 311, 574
- Вессинг Г. (Wessing G.) [620], 266, 573
- Вестрик Р. (Westrik R.) [530], 215, 217, 571
- Веттер Х. (Voetter H.) [895], 444, 578
- Вивер Р. (Weaver R. E. C.) [893], 429, 578
- Вигнер Э. (Wigner E.) [650], 26, 573
- Викке Э. (Wicke E.) [854], 406, 577
- Вилкинсон Р. (Wilkinson R. W.) [1251], 362, 551, 585
- Вилкова Т. (Wilkowa T.) [117], 42, 66, 70, 271, 563
- Вильгельм Р. (Wilhelm R. H.) [1233], 387, 585
- Вильямс А. (Williams A. M.) [469], 126, 569
- Виноградов С. Л. [740], 343, 575
- Виноградова О. М. [252, 297], 66, 70, 270, 272, 566, 567
- Вин-Робертс М. (Wyn-Roberts M.) [953], 463, 485, 579
- Винсел А. (Winsel A.) [315], 72, 567
- Винтер Э. (Winter E. R. S.) [378, 501], 83, 85, 147, 170, 207, 215, 262, 320, 558, 571
- Вист Р. (Weast R. S.) [942], 482, 579
- Вишлэйд Дж. (Wishlade I. L.) [1294], 87, 586
- Владмирова В. И. [252, 297], 66, 70, 270, 272, 566, 567
- Власенко В. М. [259], 66, 566
- Влодавец М. Л. [742], 344, 575
- Воге Г. (Voge H. H.) [203], 59, 565
- Водар Б. (Vodar R.) [325], 60, 567
- Воеводский В. В. [22, 266, 602, 604, 1261], 9, 66, 69, 83, 261, 377, 514, 561, 566, 572, 573, 585
- Войтехов А. А. [877], 374, 429, 578
- Волас С. (Walas S. M.) [15], 3, 364, 368, 369, 561
- Волин Ю. М. [1239], 450, 585
- Волькенштейн Ф. Ф. [63, 159, 179, 233, 243, 244, 263, 264, 266, 290, 381—383], 38, 53, 57, 62, 64, 66—70, 83, 84, 86, 122, 123, 132, 261, 264, 270—272, 315, 562, 564, 566, 568
- Вольф И. (Wolf J.) [1221], 170, 584
- Вольц С. (Voltz S.) [1462], 272, 583
- Вортман Р. (Wortman R.) [150], 50, 564
- Вотсон К. (Watson K. M.) [8, 472, 789], 3, 141, 368, 369, 377, 383, 389, 391, 526, 561, 570, 576
- Габер И. (Haber J.) [117, 205, 1159], 42, 59, 66, 70, 123, 132, 264, 271, 563, 565, 583
- Гаврилюк В. М. [476], 122, 570
- Газнев Г. А. [1073, 1249], 523, 540, 541, 581, 585
- Галлуп Дж. (Gallup G. A.) [745], 348, 575
- Гамбург Д. Ю. [1039], 520, 528, 529, 581
- Гаммет Л. (Hammett L. P.) [431, 1087—1089], 108, 527, 569, 582
- Гангули А. (Ganguli A.) [333], 76, 567
- Гандри П. (Gundry P. M.) [51, 205], 37, 59, 61, 501, 502, 562, 565
- Гапон Е. Н. [1230], 314, 584
- Гаркнесс Р. (Harkness R. W.) [529], 215, 310, 571
- Гарнер В. (Garner W. E.) [194, 1203], 41, 58, 62, 264, 271, 565, 584
- Гарнер Р. (Garner R.) [348], 81, 85, 568
- Гаррисон Р. (Harrison R. H.) [726], 321, 435, 575
- Гаухман С. С. [863], 420, 577
- Гейне Г. (Heyne H.) [227], 60, 87, 565
- Гекльсберг Л. (Heckelsberg L. F.) [1164], 272, 583
- Гельбштейн А. И. [1093], 532, 582
- Георгиевская Т. В. [1058, 1290], 69, 521, 581, 586
- Герасенкова А. Н. [557], 217, 532, 572
- Геринг Л. (Ghering L. I.) [590], 247, 572
- Герман З. (Herman Z.) [1301], 60, 586
- Герни Р. (Gurney R.) [229], 62, 63, 562
- Герцберг П. (Herzberg P.) [940], 479, 579
- Герцфельд К. (Herzfeld K. F.) [649], 26, 573
- Гершингорина А. В. [1095], 532, 535, 582
- Гейффер Дж. (Geffner J.) [1124], 551, 582
- Геус Я. (Geus J. W.) [1300], 60, 586
- Гигучи И. (Higuchi J.) [988], 506, 580
- Гильдебрандт Г. (Hildebrandt H.) [621], 266, 573
- Гилькерсон В. (Gilkerson W. R.) [745], 348, 575
- Гиншвельвуд С. (Hinshelwood C. N.) [1, 567, 724, 1006], 3, 71, 94, 139, 141, 149, 216, 218, 290, 291, 309, 313, 314, 508, 561, 572, 575, 580
- Гиршфельдер Дж. (Hirshfelder J.) [959], 491, 579
- Гладышев А. Т. [510], 171, 571
- Глестон С. (Glasston S.) [7, 659], 3, 26—28, 32, 35, 36, 109, 280, 281, 287, 491, 561, 574
- Глясс В. (Glass W.) [1265], 540, 585
- Голвэй А. (Galway A. K.) [106, 107], 41, 563
- Головина О. А. [1283, 1284], 69, 261, 585, 586
- Голодец Г. И. [744, 1226, 1243], 282, 348, 469, 575, 584, 585
- Голт Ф. (Gault F. G.) [101, 112], 41, 563
- Гольберт К. А. [308], 72, 567
- Гольданский В. И. [900], 445, 578
- Гольдфельд Ю. М. [374], 82, 84, 101, 122, 126, 568
- Гомер Р. (Gomer R.) [149, 150, 463], 50, 82, 123, 564, 570
- Гонзалес О. (Gonzalez O. D.) [953], 489, 490, 579
- Гоникберг М. Г. [583], 246, 572
- Горб Т. Ф. [861], 418, 577
- Горбунов А. И. [546], 215, 571

- Горджельс М. (Gorgels M. J.) [555, 556], 216, 339, 348, 572
- Гориути Дз. (Horiuti J.) [32, 167, 434, 456, 548—552, 554, 653, 731—734, 1147, 1149, 1188], 13, 21, 36, 54, 67, 86, 87, 108, 109, 122, 124, 128, 163, 216, 251, 322, 326, 332, 333, 337, 339, 346—348, 351, 561, 564, 569—572, 573, 575, 583, 584
- Гороховатский Я. Б. [53, 635, 725, 1095, 1097, 1137], 9, 11, 267, 532, 535, 540, 559, 561, 573, 575, 582, 583
- Горяинова А. И. [1098], 536, 582
- Гостунская И. В. [1000], 507, 580
- Гофер Л. (Hofer L. J. E.) [728], 325, 575
- Гра Б. (Gras B.) [1020], 514, 523, 571
- Гравитц Ж. (Grawitz J.) [814], 383, 576
- Гранато Л. (Granato L. V.) [1142], 86, 583
- Грановская В. Ш. [493, 562], 164, 217, 303, 309, 347, 547, 571, 562
- Грегер Г. (Greger G.) [1166], 273, 583
- Грей Т. (Gray T.) [1134], 67, 68, 583
- Гримли Т. (Grimley T. B.) [456], 67, 570
- Грин Дж. (Green J. H.) [947], 484, 579
- Гриффит Р. (Griffith R. H.) [126, 128, 1163], 42, 69, 272, 448, 563, 583
- Гроот де С. (Groot de C. R.) [37], 23, 24, 561
- Грязнов В. М. [228, 324, 388, 389, 675, 1025], 60, 84, 261, 262, 295, 301, 302, 514, 565, 567, 568, 574, 581
- Гуггенгейм Э. (Guggenham E. A.) [384], 11, 12, 314, 568
- Гульдберг К. (Gudberg C. M.) [19], 7, 561
- Гуотми А. (Gwatmey A. T.) [406], 87, 448, 569
- Гурвич Г. (Hurwitz H.) [481, 507], 148, 157, 170, 172, 208, 570, 571
- Гурвич Л. В. [1179], 486, 487, 584
- Гурьянова Р. Н. [1112], 540, 582
- Гюйер В. (Guyer W. R. F.) [152], 215, 564
- Гэмсон Б. (Gamson B. W.) [844], 396, 577
- Гюнтар Х. (Günthard H. H.) [921], 449, 579
- Давидович Р. Л. [1037], 518, 581
- Давтян О. К. [663], 283, 574
- Давыдова И. Р. [95, 96, 321, 480, 818, 868, 1027, 1194, 1204, 1214, 1289, 1290], 42, 48, 69, 72, 81, 95, 147, 163, 170, 210, 231, 232, 248, 302, 310, 383, 424, 429, 478, 481, 507, 508, 518, 519, 550, 551, 563, 567, 570, 576, 577, 581, 584, 586
- Дамкелер Г. (Damköhler G.) [329, 1173, 1174, 1186], 74, 419, 429, 567, 583, 584
- Даниэльс Ф. (Daniels F.) [17], 3, 22, 561
- Дарыкина М. И. [770], 372, 576
- Дауден Д. (Dowden D. A.) [184—187, 220, 268, 272, 273, 619, 646], 57, 58, 61, 64, 67, 70, 72, 264—266, 271, 273, 564—566, 573
- Дебу Г. (Debus G.) [816], 383, 577
- Дейслер П. (Deisler P. L.) [1236], 387, 585
- Делакхай П. (Delahay P.) [984, 985], 502, 580
- Дементьева М. И. [1117], 542, 582
- Демидкин В. А. [841], 394, 398, 403, 404, 578
- Деминг В. (Deming W. E.) [677], 309, 567
- Денбиг К. (Denbigh K. G.) [35, 36, 1081—1083], 23, 24, 325, 527, 562, 582
- Денисова Э. С. [1185], 413, 584
- Дербенцев Ю. У. [740], 343, 575
- Дженкинс Г. (Jenkins G. I.) [100, 271], 41, 264, 309, 563, 566
- Джиллиланд Э. (Gilliland E. R.) [839, 1265], 273, 393, 577, 585
- Джонс Г. (Jones H.) [175], 55, 564
- Джонс Дж. (Jones J.) [394], 85, 569
- Джонс М. (Jones M. M.) [745], 348, 575
- Джонсон Дж. (Johnson J. D. A.) [1091], 527, 582
- Джордж Т. (George T. H.) [287], 68, 514, 567
- Джорис Г. (Joris G. G.) [151, 152, 685], 215, 309, 564, 574
- Дзисько В. А. [1063, 1094], 523, 532, 581, 582
- Дзисьяк А. П. [364], 82, 568
- Диксон Дж. (Dixon J. R.) [678], 309, 574
- Диллон Дж. (Dillon J. A.) [799], 66, 131, 576
- Димичерова Т. В. [228], 60, 565
- Дмитриева Л. П. [933], 449, 579
- Добровольский С. В. [1099], 536, 582
- Добыччи Д. П. [1199], 37, 584
- Долл Р. (Dodd R. H.) [472], 141, 570
- Дозе Г. (Dohse H.) [702, 1054], 311, 521, 574, 581
- Докукина Е. С. [1284], 69, 261, 586
- Долейчек З. (Dolejšek Z.) [1301], 60, 586
- Дорджело Г. (Dorgelo G. J. H.) [78, 912], 40, 448, 562, 578
- Друзь В. А. [1030, 1033], 518, 581
- Друкер К. (Drucker C.) [1011], 514, 580
- Дрэйни Л. (Drain L. E.) [145], 48, 564
- Дубинин М. М. [1176, 1177], 542, 583
- Дудзик З. [802], 381, 494, 576
- Дулицкая А. А. [967], 494, 579
- Дьякова М. К. [976], 499, 580
- Дэвис Г. (Davis H.) [842], 395, 577
- Дэвис Р. (Davis R. T.) [341], 81, 97, 98, 100, 215, 222, 448, 567
- Дэйнес Р. (Daynes R.) [1247], 514, 585
- Дэрби П. (Darby P. W.) [1072], 523, 581
- Дэренш И. (Deren J.) [117, 1159], 42, 66, 70, 271, 563, 583
- Дэшман С. (Dushman S.) [1015], 514, 580
- Дюга Ш. (Dugas C. R.) [267], 67, 132, 264, 566
- Европин В. А. [1148], 163, 583
- Егоров Ю. П. [1277], 69, 585
- Еллинек М. (Jellinek M. H.) [1256], 514, 585
- Елович С. Ю. [66, 92, 366, 823, 825, 846], 38, 40, 66, 82, 385—387, 392, 399, 401, 404, 445, 517, 562, 563, 568, 577
- Емельянов И. Д. [886], 460, 578
- Еникеев Э. Х. [197, 252, 256, 623, 633, 637, 798, 999], 57, 66, 129, 131, 132, 267, 270, 272, 506, 565, 566, 573, 576, 580
- Ермакова С. К. [489], 156, 170, 208, 570
- Ерофеев Б. В. [916, 933, 1111], 449, 540, 578, 579, 582
- Жаброва Г. М. [92, 252, 297, 707, 823, 1263], 40, 66, 70, 82, 270, 272, 314, 315, 385, 387, 399, 401, 404, 445, 514, 517, 563, 566, 567, 574, 577, 585
- Жаворонков Н. М. [838], 391, 577
- Жермен Ж.-Э. (Germaine J.-E.) [155, 588, 1020], 51, 70, 101, 248, 271, 301, 302, 514, 523, 564, 572, 580
- Жиро А. (Giraud A.) [10], 3, 139, 383, 561

- Жоров Ю. М. [468, 862], 377, 418, 570, 577
 Жуковская Е. Г. [1177], 542, 583
 Журавлев В. А. [1219], 68, 272, 584
 Жуховицкий А. А. [457, 1131], 23, 122, 124, 251, 570, 583
- Забезинский Н. А. [827], 387, 577
 Зайт В. (Seith W.) [822], 385, 576
 Зарецкий Н. В. [933], 449, 579
 Захарьевский М. С. [13, 1253], 3, 551, 561, 585
 Захтлер В. (Sachtler W. M. H.) [78, 207, 352, 387, 478, 912, 927, 1201], 562, 565, 568, 570, 578, 579, 584
 Звольнский Б. (Zwolinsky B. I.) [56], 37—39, 74, 562
 Зейтц Ф. (Seitz F.) [170], 55, 62, 564
 Зейф А. П. [281], 67, 566
 Зелинский Н. Д. [62, 741, 1276], 41, 69, 261, 562, 575, 585
 Зельдович Я. Б. [65, 356, 420, 828], 38, 82, 96, 97, 118, 389, 409, 410, 413, 416, 422, 562, 568, 569, 577
 Зимаков П. В. [122], 42, 563
 Зинфельт Дж. (Sinfelt J. H.) [481, 507], 148, 157, 170, 172, 208, 570, 571
 Зоммерфельд А. (Sommerfeld A.) [173, 1197], 23, 55, 564, 584
 Зурман Р. (Suhgman R.) [80, 109, 206, 208, 226, 227, 721, 1293], 40, 41, 59, 60, 87, 316, 483, 514, 562, 563, 565, 575, 586
- Иваненко Л. Н. [758], 368, 575
 Иванова Э. Г. [1268], 540, 585
 Ивановский Ф. П. [296], 70, 518, 567
 Икишима М. (Ikishima M.) [731], 326, 575
 Иофа З. А. [346, 982], 81, 108, 502, 568, 578
 Иоффе А. Ф. [230], 62, 565
 Иоффе И. И. [887, 1066, 1245, 1246, 1267—1269], 460, 508, 523, 540, 578, 581, 585
 Исагулян Г. В. [473, 592, 700, 740, 793], 141, 248, 311, 343, 370, 379, 488, 570, 572, 574—576
 Исаев О. В. [197], 59, 66, 268, 270—272, 565
- Йейтс Д. (Yates D. I. C.) [120, 1110], 42, 479, 563, 582
 Йонедэ И. (Yoneda Y.) [928], 462, 469, 487, 579
- Кабанов Б. Н. [346], 81, 108, 568
 Кавагучи И. (Kawaguchi I.) [363], 82, 568
 Кавтарадзе Н. Н. [81, 121, 1056, 1183], 40—42, 215, 521, 562, 563, 581, 584
 Каган М. Я. [42, 539, 540, 578, 580, 736, 739], 26, 215, 220, 235, 335, 336, 341, 342, 368, 342, 368, 562, 571, 572, 575
 Казанский Б. А. [1000—1002], 507, 580
 Казанский В. Б. [604], 261, 573
 Казарновская Д. Б. [1106], 538, 582
 Калечиц И. В. [491], 161, 235, 571
 Калвер Р. (Culver R. V.) [195, 196], 59, 60, 264, 514, 565
 Калико М. А. [1064], 523, 581
 Каллиш Т. В. [1210], 68, 72, 584
 Калленбах Р. (Kallenbach R.) [854], 406, 577
 Кальварская Р. С. [337], 77, 567
 Камеченская С. А. [294], 69, 70, 567
- Каммер И. (Kummer I. T.) [204, 261, 411, 502, 1281], 59, 87, 170, 217, 309, 565, 566, 569, 571, 585
 Камингс Э. (Comings E. W.) [516, 585], 246, 309, 571, 572
 Камнева Л. С. [1246], 508, 585
 Каплан Г. И. [517], 163, 210, 211, 309, 480, 481, 538, 545, 548, 550, 571
 Кар К. (Kar K. U. C.) [333], 76, 567
 Карнаухов А. П. [1258], 514, 585
 Карпейская Е. И. [915], 449, 578
 Касаткина Л. А. [364], 82, 568
 Кассель Л. (Kassel L. S.) [3, 883], 3, 287, 314, 435, 561, 578
 Касырбеков М. А. [1103], 538, 582
 Катц С. (Katz S.) [1171], 526, 585
 Каул Дж. (Coull J.) [754], 362, 523, 575
 Каулсон Ч. (Coulson C. A.) [183], 57, 564
 Каупер А. (Couper A.) [323, 600], 72, 258, 266, 310, 312, 314, 317, 567, 572
 Кашпельсон И. Г. [1039], 520, 528, 529, 581
 Каштанов П. И. [83], 40, 165, 562
 Кван Т. (Kwan T.) [53, 351, 369, 722], 37, 81, 82, 98, 170, 172, 317, 562, 568, 575
 Кейер Н. П. [342, 343, 368, 402, 409, 410, 412, 415, 423, 446, 467, 638, 642, 1160], 81, 82, 86—88, 101, 120, 125, 242, 264, 271, 272, 568—570, 573, 583
 Кейлеманс А. (Keulemans A.) [1078], 526, 581
 Кельберер В. (Kälberer W.) [1054], 521, 581
 Кембалл Ч. (Kemball C.) [101, 102, 106, 107, 112, 140, 144, 474, 512, 573, 629, 630, 1003—1005, 1072, 1205, 1206, 1221], 41, 42, 48, 49, 170, 172, 218, 266, 270, 280, 308, 309, 315, 477, 507, 508, 523, 563, 564, 570—573, 580, 581, 584
 Кенсман Ч. (Kunsmann C. H.) [563, 677], 218, 309, 572, 574
 Керн Д. (Kern D.) [1293], 60, 586
 Кернерман В. Ш. [1112, 1240], 460, 540, 582, 585
 Кернос Ю. Д. [1246], 508, 585
 Килманн Э. (Kilman E.) [76, 1296], 39, 54, 71, 562, 586
 Кимбалл Г. (Kimball G. E.) [670], 280, 574
 Кинан Р. (Keenan R.) [448], 121, 215, 570
 Кинза Г. (Kinza H.) [636], 267, 573
 Киперман С. Л. [95, 96, 124, 138, 153, 168, 321, 437, 438, 480, 488, 493, 499, 517, 518, 520—522, 562, 818, 868, 930, 946, 955, 961, 962, 972—975, 992, 1027, 1101, 1154, 1194, 1204, 1213—1215, 1304], 42, 47, 48, 51, 55, 72, 81, 86, 93, 95, 103, 117, 141, 145, 147, 149, 154, 156, 163, 164, 166, 170, 206, 210, 211, 215, 217, 218, 220—222, 231, 232, 235, 240, 246—248, 258, 279, 280, 298, 302—305, 309, 310, 312, 337, 347, 379, 382, 383, 422, 424, 429, 435, 440, 453, 454, 456, 462, 463, 466, 476, 478—481, 483, 488—491, 495, 497—500, 502, 504, 507, 508, 517—520, 522—524, 527, 528, 530—534, 536—538, 545, 547, 548, 550, 551, 554, 556, 563, 564, 567, 569—572, 576, 577, 579—584, 586
 Кирали И. (Kiraly J.) [807], 382, 576
 Кириллов Н. И. [1079, 1086], 526, 527, 582
 Кириллова С. В. [768], 371, 372, 523, 575
 Кирк Р. (Kirk R. S.) [771, 808], 372, 383, 576

- Кирслис С. (Kirsliis S. S.) [313], 72, 567
Киселев А. В. [69, 939], 38—40, 124, 379, 562, 579
Кислюк И. (Kisljuk P.) [458], 123, 570
Киттель Ч. (Kittell C.) [178], 55, 564
Кияма Р. (Kijama Ryo) [564], 218, 572
Клабуновский Е. И. [45, 920, 995], 26, 449, 505, 562, 579, 580
Клар Р. (Klar R.) [684], 309, 574
Кларк А. (Clark A.) [1164], 272, 583
Кларк Г. (Clark H.) [251], 66, 566
Клаэс Ж. (Claes J.) [817], 383, 576
Клейн Р. (Klein R.) [148], 50, 564
Клейнпауль В. (Kleinpaul W.) [668], 287, 574
Клеменс Ф. (Clemenc F.) [1116], 542, 582
Клячко-Гурвич А. Л. [1259], 514, 585
Кнаап ван дер В. (Кнаар ван дер В.) [912], 448, 578
Кнор З. (Knor Z.) [362, 1301], 60, 82, 568, 586
Кнорре Л. П. [33], 3, 94, 561
Ко Г. (Coe H.) [1085], 527, 582
Кобаяши Х. (Kobayashi H.) [550], 216, 339, 348, 572
Кобозев Н. И. [31, 374, 596, 925, 937], 18, 82, 84, 101, 122, 126, 248, 462, 467, 469, 484, 485, 495, 561, 568, 572, 579
Ковальский А. А. [293], 70, 567
Ковач Э. (Kováts E.) [921], 449, 579
Коган Ш. М. [284, 285], 86, 129, 133, 566
Кодера Т. (Kodera T.) [553, 554], 216, 339, 348, 572
Коженова К. Т. [540], 215, 220, 571
Козак И. И. [1219], 68, 272, 584
Козуб Г. М. [259], 66, 566
Кокс Дж. (Kokes G. I.) [1282], 69, 261, 585
Кокс Х. (Koks H. L. T.) [1300], 60, 586
Колбановский Ю. А. [116], 42, 563
Колесников И. М. [786], 376, 576
Колобихин В. А. [515], 209, 571
Кольборн А. (Colburn A. P.) [845], 396, 577
Комаров В. А. [575, 1016], 220, 514, 572, 580
Конвалинка Ж. (Konvalinka J. A.) [361], 82, 568
Кондратьев В. Н. [5, 935, 1179], 3, 13, 464, 481, 482, 484—487, 494, 496, 506, 561, 579, 584
Кондратьев Д. А. [592], 248, 566
Конецко И. Р. [800], 381, 494, 576
Констэбль Ф. (Constable F. H.) [392, 595, 705, 710], 85, 106, 248, 313, 314, 316, 317, 569, 572, 574
Корнейчук Г. П. [676, 744, 865—867, 1008, 1040, 1041, 1051, 1105, 1227], 309, 348, 398, 419, 420, 422, 511, 520, 528, 538, 539, 574, 575, 577, 580—582, 584
Коробчанская И. Е. [1182], 215, 514, 584
Корриган Т. (Corrigan T. E.) [771], 372, 576
Корякина Е. В. [882], 430, 578
Коттрелл Т. (Kottrell T. L.) [162, 163], 54, 464, 479, 485—487, 564
Коуб К. (Kobe K. A.) [726], 321, 435, 575
Ковль В. (Cole W. A.) [954], 488, 579
Коутецкий Я. (Koutecky J. J.) [277, 278], 37, 67, 123, 251, 566
Кочурихин В. Е. [364], 82, 570
Кравчинский С. (Krawczynski St.) [1166], 273, 583
Крамароза Ф. (Cramarosa F.) [255, 1302], 66, 566
Красильщиков А. И. [296, 1032], 70, 518, 567, 581
Кратти Л. (Cratti L. E.) [1142], 86, 583
Кремер Э. (Cremer E.) [395, 706, 708, 720], 85, 121, 313, 314, 316, 569, 574, 575
Кричевский И. Р. [337], 77, 567
Кронияч И. Г. [1066], 523, 581
Крузенштерна О. (Krusensterna O. V.) [486], 152, 551, 570
Крылов О. В. [1138, 1165, 1191, 1209], 67, 68, 72, 87, 264, 273, 314, 583, 584
Крылова А. В. [197, 632, 633], 59, 66, 267, 268, 270—272, 565, 573
Крюгер Г. (Krüger G.) [206], 59, 60, 565
Кубокава Ю. (Kubokawa Y.) [338, 373, 686], 78, 82, 309, 567, 568, 574
Кубота Х. (Kubota H.) [871, 932], 419, 427—429, 445, 578, 579
Кувата К. (Kuwata K.) [944], 483, 570
Куговая А. А. [200], 59, 562
Кужелюк А. А. [1219], 68, 272, 584
Кузнец Э. В. [519], 212, 571
Кузнецов Л. Д. [632], 267, 573
Кузнецов Ю. И. [896, 1240], 444, 460, 578, 585
Кулькова Н. В. [97, 311, 506, 519, 589, 929, 1092, 1148], 48, 68, 72, 81, 95, 163, 170, 211, 212, 248, 299, 301, 435, 462, 469, 487, 489, 490, 532, 563, 567, 571, 572, 579, 582, 583
Куприянова Л. И. [1070], 523, 581
Курленко А. И. [1092], 532, 582
Курчки Г. Д. [882], 430, 578
Кусман Ф. (Coussemant F.) [10, 667], 3, 15, 139, 383, 561, 574
Кусс Э. (Kuss F.) [565], 218, 572
Куцева Л. Н. [843], 271, 272, 573
Кучаев В. Л. [1168], 273, 583
Кушнеров М. Я. [197], 59, 66, 270—272, 565
Кэнингем Р. (Cunningham R. E.) [406], 87, 448, 569
Лав К. (Love K.) [448, 535], 121, 215, 217, 309, 570, 571
Лавровский К. П. [116], 42, 563
Ламар Э. (Lamar E. S.) [677], 309, 574
Ландау Л. Д. [440], 34, 570
Ландау М. А. [477, 1170], 26, 295, 570, 583
Ландсберг П. (Landsberg P. T.) [386], 84, 169, 521, 568
Лапин Ю. П. [785], 376, 576
Ларин А. А. [991], 65, 580
Ларсон А. (Larson A. T.) [577], 221, 572
Лачинов С. С. [632], 267, 573
Лебедев В. П. [16, 717], 3, 315, 316, 561, 575
Лёбль Э. (Löchl E. M.) [790], 67, 264, 562
Лева М. (Leva M.) [905], 446, 525, 540, 578
Левн Г. И. [950, 992, 998, 1050, 1287, 1288], 69, 486, 487, 504, 506, 507, 520, 579—581, 586
Левин В. И. [442—445], 120, 169, 521, 570
Левин Я. С. [1066], 523, 581
Левина С. Д. [1045], 520, 528, 581
Левит А. М. [1018], 514, 523, 580
Левич В. Г. [133, 821], 385, 392, 563, 576

- Леро Р. (Lago R. M.) [777, 810], 375, 383, 576, 577
- Ле-Гофф Ж. (Le-Hoff J.) [859], 410, 577
- Лейдлер К. (Laidler K. J.) [7, 9, 90, 306, 513, 559, 599, 659, 660, 898, 960, 1224], 3, 26—28, 32, 35, 36, 40, 71, 109, 139, 172, 173, 258, 280, 282, 287, 361, 367, 445, 491, 520, 523, 561, 563, 567, 571, 572, 574, 578, 579, 584
- Лейпунский О. И. [533], 215, 278, 565, 566
- Ленер Р. (Lehner R.) [738], 338, 346, 575
- Леннард-Джонс Дж. (Lennard-Jones J. E.) [158], 52, 57, 564
- Леперсон М. Г. [865], 422, 577
- Лепринс П. (Leprince P.) [10], 3, 139, 383, 561
- Лианг С. (Liang S. C.) [404], 87, 569
- Либерман А. Л. [1000, 1002], 507, 580
- Лившиц В. Д. [524], 215, 222, 246, 309, 435, 571
- Лик Л. (Leake L. E.) [1044], 520, 528, 581
- Лик Р. (Leak R. J.) [1212], 68, 72, 584
- Лимидо Г. (Limido G. E.) [814], 333, 576
- Линг Дж. (Ling J.) [1217], 121, 584
- Литтл Л. (Little L. H.) [1110], 479, 582
- Лихачева А. С. [1062], 523, 581
- Лихтенштейн Г. И. [1189], 317, 584
- Ли Хэ-суань [878], 429, 578
- Ли Чен-линь [494], 164, 217, 571
- Логан С. (Logan S. R.) [573], 218, 309, 570
- Лозовой А. В. [976], 499, 580
- Лоинг Дж. (Long J. H.) [626], 266, 573
- Лондон Ф. (London F.) [655], 36, 287, 574
- Лоу М. (Low M. I. D.) [370, 1298], 82, 568, 586
- Лукина М. Ю. [1000], 507, 580
- Лукьянова Л. И. [522, 841], 215, 217, 394, 398, 403, 404, 422, 527, 528, 530, 532, 571, 577
- Луэтик П. (Luetic P.) [617, 697], 266, 309, 506, 507, 573, 574
- Лыгин В. И. [121, 939], 42, 479, 563, 579
- Льюис В. (Lewis W. K.) [1265], 540, 585
- Лэнгмюр И. (Langmuir I.) [299, 319, 327, 371, 391], 71, 73, 76, 77, 82, 85, 90, 113, 121, 125, 126, 134, 361, 567—569
- Лэнди Р. (Landy R.) [150], 50, 564
- Любарский Г. Д. [489, 508, 589, 1233]: 156, 170, 208, 248, 301, 302, 338, 570—572, 585
- Лютер Р. (Luther R.) [1011], 514, 580
- Ляшенко В. И. [258, 645], 66, 271, 272, 514, 566, 573
- Майер М. (Mayer M. G.) [749], 350, 575
- Майер Ф. (Meyer F. R.) [1120], 542, 582
- Мак-Гилькерсон М. (Mac-Gilkinson M.) [893], 429, 578
- Мак-Гир Дж. (Mc Geer J. P.) [1151], 217, 309, 583
- Макишима С. (Makishima S.) [928], 462, 469, 487, 579
- Маккензи Н. (Mackenzie N.) [272, 273, 646], 67, 271, 273, 566, 578
- Мак-Ки Д. (Mc Kee D. W.) [113], 41, 563
- Мак-Мулин Р. (Mc Mulin R. V.) [1084], 527, 582
- Макридис А. (Makrides A. C.) [193], 58, 564
- Ксимова М. П. [129], 42, 563
- Нько Н. М. [445, 446], 120, 570
- Рголис Л. Я. [66, 197, 252—254, 637, 714, 98, 849, 1286], 38, 59, 66, 69, 70, 129, 31, 132, 170, 262, 264, 270—272, 314, 400, 91, 562, 565, 566, 573, 575—577, 586
- Мардашев Ю. С. [673], 292, 574
- Маркина М. И. [1185], 413, 584
- Маркова О. А. [498], 166, 372, 570
- Маркхэм М. (Markham M. C.) [513], 172, 280, 571
- Маркхэм Э. (Markham E. C.) [328], 74, 567
- Марс П. (Mars P.) [318, 555, 556, 561], 72, 216, 217, 339, 348, 567, 572
- Марселэн Р. (Marcelin R.) [651], 26, 573
- Марш Дж. (Marsh J. D. E.) [128, 1163], 42, 69, 272, 448, 563, 583
- Масанов О. Л. [546], 215, 571
- Маслянский Г. М. [737], 336, 575
- Матвеев К. И. [379], 83, 272, 568
- Матмен Р. (Maatman R. W.) [810], 383, 576
- Матсен Ф. (Matsen F. A. J.) [193], 58, 564
- Матсуда М. (Matsuda M.) [1149], 163, 583
- Матюшенко В. Х. [795, 797, 977, 990, 1184, 1190], 372, 381, 500, 503, 504, 509, 576, 580, 584
- Медведев В. А. [1179], 486, 487, 584
- Медден Х. (Madden H. H.) [1208], 68, 584
- Мелвилл Г. (Melville H. W.) [1009, 1023], 514, 516, 542, 580
- Мельник Д. (Melnick D. A.) [1157], 132, 583
- Менделеев Д. И. [60], 41, 562
- Метцнер А. (Metzner A. O.) [870], 419, 427, 577
- Миллер А. (Miller A. R.) [455], 122, 570
- Миначев Х. М. [592, 911, 1277, 1279], 69, 248, 448, 572, 578, 585
- Минн С. (Minn S. S.) [325], 60, 567
- Миньоле Дж. (Mignolet J. C. P.) [72, 190, 199, 464, 1260], 38, 58, 59, 124, 128, 514, 562, 564, 570, 585
- Михайлов Г. С. [200], 59, 565
- Михайлова Е. А. [304], 71, 509, 514, 567
- Мичка П. (Mitscka P.) [782, 792], 376, 378, 576
- Миязакэ С. (Miyazaki S.) [571], 218, 572
- Мозер А. (Moser A.) [1115], 542, 582
- Молдавский Б. Л. [1246], 508, 585
- Молилари Э. (Molinari E.) [255, 641, 711, 1297, 1302], 66, 82, 132, 271, 307, 314, 566, 573, 574, 586
- Морзе П. (Morse P. M.) [165], 54, 564
- Морикава К. (Morikawa K.) [105], 41, 563
- Морозов Н. М. [490, 523, 532, 539, 841, 1152, 1299], 214, 215, 219—222, 230, 238, 309, 394, 398, 403, 404, 415, 416, 430, 532, 535, 570, 571, 577, 586
- Моррелл Дж. (Morrell J. C.) [547], 165, 248, 571
- Моррисон Дж. (Morrison J. A.) [145], 48, 564
- Моррисон С. (Morrison S. R.) [241], 62, 64, 65, 67, 123, 132, 565
- Мосс Р. (Moss R. L.) [1003], 507, 580
- Мотт Н. (Mott N. F.) [175, 229], 55, 62, 63, 564, 565
- Мочан С. [569], 218, 309, 572
- Мурдмаа К. О. [1177], 542, 583
- Муроёяма Н. (Muroyama N.) [989], 500, 580
- Мюллер Э. (Müller E.) [320, 625, 1075], 72, 215, 266, 516, 567, 573, 581
- Мюллер Э. (Müller E. W.) [407], 87, 569
- Мюлликен Р. (Mulliken R. S.) [189, 1244], 57, 544, 564, 585
- Мэзон Д. (Mason D. R.) [1090], 527, 582
- Мэйнес М. (Manes M.) [728], 325, 575

- Мэкстед Э. (Maxted A.) [213, 403], 61, 87, 165, 248, 565, 569
 Мэлоун Дж. (Malone J. G.) [979], 501, 580
 Мэнн Р. (Mann R. S.) [1195], 295, 584
 Мясников И. А. [250, 257, 666], 66, 271, 523, 566, 574
 Нагаев Э. Л. [1222], 67, 170, 562, 564
 Нагиев М. Ф. [484], 152, 369, 570
 Нагишкина И. С. [1154], 42, 235, 309, 483, 523, 524, 538, 545, 583
 Надь Ф. (Nagy F.) [314], 72, 567
 Надьжто Б. Т. [1128], 215, 514, 584
 Найроп Дж. (Nyrop J. E.) [172], 55, 564
 Намкоонг С. (Namkoong S.) [871, 932], 419, 427—429, 445, 577, 578
 Насини А. (Nasini A. G.) [55], 37, 215, 562
 Наумов В. А. [1187], 494, 584
 Нахманович М. Л. [490], 230, 570
 Нейман М. Б. [473], 141, 370, 570
 Немцов М. С. [1128], 517, 583
 Нернст В. (Nernst W.) [135], 46, 563
 Низовкина Т. В. [1016], 514, 580
 Никифорова Н. В. [916, 933, 994], 449, 505, 578—580
 Николаева Н. В. [480, 518, 818], 147, 163, 210, 383, 481, 507, 517, 518, 523, 536—538, 550, 551
 Николенко А. Ф. [1042], 520, 528, 581
 Николеску И. (Nicolescu I.) [634], 267, 573
 Никольсон Д. (Nicholson D. E.) [130], 42, 563
 Никольсон М. (Nicolson M. M.) [1242], 449, 585
 Новиков С. С. [1278], 69, 585
 Нокс Б. (Knox B. E.) [936], 464, 579
 Ноллер Г. (Noiler H.) [470, 669, 1291, 1292], 139, 289, 343, 417, 526, 570, 574, 586
 Ньютон Р. (Newton R. N.) [584], 246, 572
 Ода З. (Oda Z.) [1211], 68, 72, 584
 Озаки А. (Ozaki A.) [579], 217, 572
 Окамото Г. (Okamoto G.) [167], 54, 122, 123, 564
 Олмквист Дж. (Almquist J. A.) [1198], 37, 584
 О'Нейл Ч. (O'Neill C. E.) [120], 42, 563
 Онзагер Л. (Onsager L.) [34], 23, 24, 562
 О'Рейли Д. (O'Reilly D. E.) [1274], 514, 585
 Орочко Д. И. [1234], 377, 585
 Оствальд В. (Ostwald W.) [40, 1011], 15, 514, 561, 580
 Островский Г. М. [1239], 460, 585
 Отаки Т. (Otaki T.) [944], 483, 579
 Отт Э. (Ott E.) [626], 266, 573
 Офрэ С. (Offret S.) [325], 60, 567
 Ошеров В. И. [279], 67, 123, 124, 251, 566
 Падюкова Г. Л. [1192], 42, 584
 Паленер Г. (Palener H. V.) [936], 464, 579
 Пальмер В. (Palmer W. G.) [705], 313, 567
 Панасюк Г. П. [981], 501, 580
 Панченков Г. М. [16, 21, 434, 468, 759, 787, 862, 1127], 3, 9, 108, 109, 368, 369, 377, 418, 523, 551, 561, 569, 570, 575—577, 582
 Парлин Р. (Parlin R. V.) [56], 37—39, 74, 562
 Парравано Дж. (Parravano G.) [385, 390, 639, 641, 956, 957], 83, 86, 264, 271, 307, 314, 489, 490, 568, 573, 579
 Патрикеев В. В. [766, 1017, 1019, 1028, 1052, 1053, 1060], 371, 514, 518, 521, 523, 575, 580, 581
 Паульс А. (Pauls A. C.) [516], 309, 571
 Певзнер Ц. В. [880, 1051, 1077, 1150], 215, 430, 520, 526, 532, 578, 581, 583
 Пекар С. И. [180], 57, 562
 Пеннкофер Я. (Penzkofer J.) [1166], 273, 583
 Перевезенцев И. [569], 218, 309, 572
 Перона Дж. (Perona J. J.) [809], 383, 576
 Петко А. (Petho A.) [806], 382, 576
 Петров А. А. [778], 375, 576
 Петров Ю. И. [795], 381, 576
 Петроуц Г. (Petrouts G.) [631], 266, 573
 Пигфорд Р. (Pigford R. L.) [869], 419, 427, 577
 Пиз Р. (Pease R. N.) [601, 1068], 259, 523, 572, 581
 Пикок Н. (Peacock N. M.) [1065], 523, 571
 Пилькун М. (Pilkuhn M.) [315], 72, 567
 Пинкава А. (Pinkawa A.) [1014], 514, 580
 Пирсон Р. (Pearson R. G.) [14], 3, 561
 Пирэ Э. (Piret E. L.) [1090], 527, 582
 Писаржевский Л. В. [171], 55, 264, 564
 Письмен Л. М. [887, 1245, 1246, 1269], 460, 508, 514, 578, 585
 Плановский А. Н. [756, 1270], 523, 526, 527, 540, 575, 585
 Плеттнер П. (Plattner P. A.) [921], 449, 579
 Плискин В. (Pliskin W. A.) [938, 1202], 479, 480, 484, 579, 584
 Подгурский Г. (Podgursky H. H.) [1281], 69, 261, 585
 Поззи А. (Pozzi A. L.) [1114], 540, 582
 Позня М. Е. [1126], 551, 582
 Покровская Е. Г. [873], 429, 578
 Полинг Л. (Pauling L.) [181, 948], 57, 485, 500, 503, 564, 579
 Полотнюк В. Я. [1099], 536, 582
 Полторац О. М. [400, 981], 86, 261, 501, 569, 580
 Поляков М. В. [292], 70, 567
 Поляни М. (Polanyi M.) [26, 432, 650], 26, 108, 109, 561, 569, 573
 Померанцев В. М. [1178], 170, 223, 335, 540, 584
 Понек В. (Ponec V.) [362, 1301], 60, 82, 568, 586
 Пономарев А. А. [993], 505, 580
 Понсоль Л. (Ponsolle L.) [1020], 514, 580
 Попеску А. (Popescu A.) [634], 267, 573
 Попов Е. И. [473, 740, 793], 141, 343, 370, 379, 488, 570, 575, 576
 Поповский В. В. [275], 67, 264, 272, 566
 Портер А. (Porter A. S.) [360], 82, 568
 Поспелов Л. А. [200], 59, 565
 Потапова А. А. [876], 429, 578
 Прайс Р. (Price R. H.) [1038], 518, 519, 581
 Претэр Ч. (Prater C. D.) [191, 777, 810, 811, 856], 58, 66, 375, 383, 406, 418, 425, 551, 564, 576, 577
 Прибыткова Н. А. [918], 449, 578
 Пригожин И. (Prigogine I.) [38, 730], 23, 24, 325, 562, 575
 Причард Дж. (Prichard J.) [196], 59, 565
 Причард К. (Prichard C. R.) [1006], 508, 580
 Прокофьева В. П. [874], 429, 578
 Пурдум Р. (Purdum R. V.) [1068], 523, 581

- Пшежецкий С. Я. [294, 489, 510, 514, 665, 741, 742, 763, 833, 834], 69, 70, 156, 170, 171, 208, 209, 344, 369, 389, 409, 410, 411, 413, 414, 416, 417, 421, 426, 429, 523, 567, 570, 571, 574, 575, 577
 Пыжев В. М. [104, 841], 141, 147, 170, 215, 220, 222, 298, 309, 320, 367, 394, 398, 403, 404, 434—437, 440, 523, 547, 563, 577
 Пын Би-сян [719], 315, 381, 494, 575
 Пятнишкин Ю. И. [1105], 528, 529, 538, 539, 582
 Райт Дж. (Wright J. H.) [754], 362, 523, 575
 Райт П. (Wright P. G.) [102], 41, 42, 563
 Раков А. А. [1119], 542, 582
 Раукенс Я. (Rouckens J. J.) [534], 215, 216, 571
 Рашиг Р. (Raschig R.) [61], 41, 562
 Ревилла Т. (Revilla T.) [815], 383, 576
 Редхид П. (Redhead P. A.) [119], 42, 563
 Рейен ван Л. (Reijen van L. L.) [141, 207, 352, 387, 881, 1201, 1223], 42, 48, 52, 60, 81, 82, 84, 87, 88, 100, 173, 282, 295, 309, 317, 424, 430, 462, 477, 483, 487, 564, 565, 568, 578, 584
 Рейнольдс П. (Reynolds P. W.) [619, 622], 266, 573
 Реттенхауз К. (Rettenhouse K.) [191], 58, 66, 564
 Ри Т. (Ree T.) [988, 989], 500, 502—504, 580
 Риддифорд А. (Riddiford A. C.) [1237], 417, 585
 Риднэл Э. (Rideal E. K.) [71, 86, 100, 146, 528, 683, 1181], 39—41, 49, 50, 71, 88, 126, 215, 309, 344, 562—564, 571, 574, 584
 Риз А. (Rees A. L. G.) [322], 72, 86, 567
 Ринекер Г. (Rienäcker G.) [618], 620, 621, 623—625, 636, 694, 1141, 1161], 66, 266, 267, 272, 310, 312, 573, 574, 583
 Ритема К. (Ritema K.) [890], 460, 578
 Ритер де Э. (Ruiter de E.) [701], 311, 574
 Ричи А. (Ritchie A. W.) [1220], 170, 584
 Робертс Дж. (Roberts J. K.) [349], 81, 122, 123, 125, 258, 568
 Роде Т. В. [1262, 1273], 514, 585
 Рогинский С. З. [29, 54, 59, 214, 223, 238, 246, 260—263, 270, 344, 356, 357, 365, 376, 401, 408, 409, 416—418, 423, 425, 569, 594, 637, 638, 644, 716, 723, 744, 764, 791, 798, 913, 934, 1073, 1155, 1160, 1165, 1283—1285], 18, 37, 44, 47, 52, 61, 62, 64, 66, 68—70, 81—84, 86—88, 91, 93, 97, 101, 102, 104, 117, 118, 120, 121, 129, 131, 132, 165, 174, 216, 218, 221—223, 232, 246—248, 261, 264—266, 268—273, 309, 314, 317, 349, 350, 369, 448, 508, 514, 523, 540, 561, 562, 565, 566, 568, 569, 572, 573, 575, 576, 578, 579, 581, 583, 585, 586
 Рождественская И. Д. [969], 494, 571
 Розанова В. Н. [825], 386, 392, 577
 Розенкевич Л. В. [716], 314, 575
 Розловский А. И. [176], 12, 561
 Розовский А. Я. [664, 776, 779, 781, 783, 784, 873, 874, 1024, 1059, 1193], 264, 374—377, 410, 412, 426, 523, 574, 576, 578, 580, 581, 584
 Ройтер В. А. [28, 30, 43, 169, 527, 744, 831, 832, 852, 863, 865, 866, 971, 1040, 1051, 1226, 1227, 1243], 9, 12, 18, 26, 67, 215, 282, 329, 309, 321, 348, 389, 398, 399, 405, 406, 411, 413, 419—422, 469, 495, 520, 528, 561, 562, 571, 575, 577, 580, 581, 584, 585
 Романовский Б. В. [775, 780, 805], 376, 379, 382, 576
 Романушкина А. Е. [153], 51, 72, 81, 86, 93, 215, 222, 247, 379, 453, 462, 479, 489, 564
 Ронге Г. (Ronge G.) [1120], 542, 582
 Рорер Дж. (Rohrer J. C.) [507], 170, 172, 208, 571
 Росс Р. (Ross R. A.) [1232], 343, 585
 Россингтон Д. (Rossington D. R.) [89, 695], 40, 217, 347, 563, 574
 Роулинсон Х. (Rowlinson H. C.) [110, 609], 41, 262, 563, 573
 Рубаник М. Я. [725, 1041, 1095, 1097, 1137], 520, 528, 532, 535, 538, 539, 559, 575, 581—583
 Рубинштейн А. М. [586, 713, 911, 918, 919, 1255, 1259], 247, 314, 448, 449, 514, 572, 574, 579, 585
 Рубинштейн Р. Н. [763], 369, 389, 409, 410, 426, 523, 575
 Рудаков Е. С. [788], 523, 576
 Руденко А. П. [1021], 514, 580
 Руднева К. Г. [312], 72, 567
 Рудхэм А. (Rudham A.) [358], 264, 568
 Рука Р. (Ruka R. J.) [689], 309, 507, 574
 Румянцев Р. П. [1268], 540, 585
 Руни Дж. (Rooney J. J.) [101], 41, 563
 Русов М. Т. [259, 557, 879, 880, 882, 1077, 1150, 1225], 66, 215, 217, 222, 430, 526, 532, 566, 572, 578, 581, 583, 584
 Руссель В. (Russel W.) [590], 247, 572
 Рыбакова Н. А. [1092], 532, 582
 Рыбалко В. Ф. [1182], 215, 514, 584
 Рэйз Г. (Rase H. F.) [771, 808, 1114], 372, 383, 540, 576, 582
 Рэнд М. (Rand M. J.) [1088], 527, 582
 Рюэчи П. (Rüetchi P.) [984, 985], 502, 571
 Сабатье П. (Sabatier P.) [93], 41, 563
 Савушкина В. И. [772], 372, 576
 Садек Г. (Sadek H.) [405], 87, 569
 Сазонова И. С. [1160], 272, 583
 Санин Дж. (Saini G.) [55], 37, 215, 565
 Сайто И. (Saito Y.) [928], 462, 469, 487, 579
 Самарин В. П. [882], 430, 578
 Сандомирский В. Б. [243, 245, 284], 64, 66, 68, 86, 129, 133, 566
 Сармусакис Х. (Sarmousakis H.) [1298], 82, 586
 Сахаров М. М. [1283, 1284], 69, 261, 585, 586
 Свеглер Э. (Swegler E. W.) [875], 429, 578
 Свит Ф. (Sweet F.) [146], 50, 88, 564
 Сексл Т. (Sexl T.) [334], 76, 118, 567
 Селби С. (Selby S. M.) [942], 482, 579
 Семенов А. Г. [1261], 514, 585
 Семенов Н. Н. [4, 6, 266, 931], 3, 10, 66, 69, 83, 108, 134, 261, 491, 561, 566, 579
 Сергеев С. Н. [991], 66, 580
 Серпинский В. В. [427], 104, 569
 Сиддики М. (Siddiki M. M.) [131], 42, 59, 563
 Сидоров И. П. [524, 525, 879, 882, 1096, 1106, 1185], 214, 215, 222, 246, 309, 413, 430, 435, 447, 532, 534, 538, 571, 578, 582, 584
 Сингльтон С. (Singleton S. H.) [84], 40, 165, 562
 Сипс Р. (Sips R.) [447], 121, 570
 Скау Н. (Skau N.) [627], 266, 573

- Скейт Г. (Schuigt G. C. A.) [141, 147, 207, 387, 1223], 48, 52, 60, 81, 82, 84, 88, 100, 173, 266, 282, 295, 309, 317, 477, 487, 564, 565, 568, 584
- Скорбилина Т. Г. [1008], 511, 580
- Слабоспицкий Р. П. [1182], 215, 514, 584
- Слипкин А. А. [919, 992], 449, 504, 579, 580
- Слинько М. Г. [218, 542, 572, 850, 860, 884—886, 888, 896, 897, 908, 1098, 1100, 1112, 1146, 1175, 1239, 1240, 1266, 1271], 61, 215, 218, 222, 232, 266, 293, 402, 404, 411, 412, 435, 436, 438, 444—446, 460, 461, 508, 524, 525, 532, 536, 540, 565, 571, 572, 577, 578, 582, 583, 585
- Смирнов И. А. [1299], 221, 586
- Смирнова И. В. [773], 372, 576
- Смит А. (Smith A. E.) [99, 203], 41, 59, 309, 520, 563, 565
- Смит Г. (Smith H. A.) [313], 72, 567
- Смит Дж. (Smith J. M.) [12, 906], 3, 139, 368, 369, 389, 393, 395, 397, 446, 525, 561, 578
- Смит М. (Smith M. K.) [177], 55, 564
- Смивиттельс К. (Smithells C. J.) [1228], 72, 584
- Соковэ И. (Soquet J. M.) [898], 445, 578
- Сокол Д. (Sokol D.) [1109], 540, 582
- Соколов Н. Д. [656, 661], 36, 283, 573, 574
- Соколова Д. Ф. [523], 214, 215, 222, 309, 415, 416, 428, 430, 435, 532, 571
- Соколова Е. В. [1066], 523, 581
- Соколова И. П. [1183], 42, 584
- Соколова Н. П. [965], 494, 571
- Соколова Т. И. [1123], 548, 582
- Соколовский Д. В. [300, 303, 819, 901—903, 1030, 1033, 1102, 1103, 1192], 42, 71, 72, 266, 384, 445, 514, 518, 538, 567, 576, 578, 581, 582, 584
- Сольбаккен А. (Solbakken A.) [652], 34, 573
- Соминский М. Е. [237], 62, 565
- Сосновский Р. (Sosnovsky R. M. C.) [715], 86, 314, 575
- Спенс Р. (Spense R.) [2], 3, 50, 71, 104, 139, 141, 149, 216, 290, 291, 309, 314, 561
- Спенсер В. (Spencer W. B.) [1281], 69, 261, 585
- Стивенсон Д. (Stevenson D. B.) [203, 983], 59, 502, 565, 571
- Степко Н. И. [258, 645], 66, 271, 272, 514, 566, 573
- Стефенс С. (Stephens S. J.) [1055], 521, 581
- Стонн Ф. (Stone F.) [247, 358], 65, 82, 84, 123, 264, 566, 568
- Сточинская И. (Stoczynska J.) [117], 42, 66, 70, 271, 563
- Стрельцов О. А. [557, 758, 879, 880, 882, 1077, 1225], 215, 217, 222, 368, 430, 526, 532, 572, 575, 578, 581, 584
- Строева С. С. [929], 462, 485, 579
- Стронг Дж. (Strong G.) [1013], 514, 580
- Стукановская Н. А. [744, 865, 867, 1051, 1227], 348, 398, 419, 422, 520, 575, 577, 581, 584
- Стжижевский В. [801], 381, 494, 576
- Сун Ч. (Sun C. E.) [166], 54, 564
- Сутула В. Д. [281, 282], 67, 566
- Сыркин Я. К. [123, 248], 42, 61, 65, 563, 566
- Сэлвуд П. (Selwood P. W.) [108, 111, 209, 210, 1133, 1212, 1254], 37, 41, 60, 68, 72, 77, 514, 563, 565, 583—585
- Сэлдек Дж. (Saldick J.) [1087], 527, 582
- Такаиши Т. (Takaishi T.) [79, 143], 40, 42, 48, 562, 564
- Таксэва Н. (Takezawa N.) [552, 553], 216, 339, 347, 348, 572
- Такеучи Т. (Takeuchi T.) [1295], 87, 586
- Таксворт Р. (Tuxworth R. H.) [110], 41, 563
- Тамару К. (Tamaru K.) [537, 696], 215, 521, 571, 574
- Тамм И. Е. [64], 37, 57, 562
- Танака К. (Tanaka K.) [554], 216, 339, 348, 572
- Тапилин В. М. [283], 67, 566
- Тараканова В. И. [575], 220, 572
- Татевский В. М. [750], 349, 575
- Твердовский И. П. [317, 347], 72, 81, 567, 568
- Твигг Дж. (Twigg G. H.) [71, 683, 941], 38, 39, 309, 333, 480, 562, 574, 579
- Тейлор Т. (Taylor T. I.) [541], 215, 571
- Тейлор Х. О. (Taylor H. A.) [301, 359], 69, 71, 82, 83, 259, 567, 568
- Тейлор Х. С. (Taylor H. S.) [2, 74, 103, 105, 151, 152, 372, 393, 394, 404, 405, 449, 474, 545, 574, 579, 657, 685, 738, 924, 1151, 1180], 3, 39, 41, 50, 71, 82, 85, 87, 104, 108, 121, 139, 141, 149, 165, 170, 172, 215—217, 219, 278, 280, 309, 315, 338, 346, 462, 561—564, 568—575, 579, 583, 584
- Темкин М. И. [18, 94, 97, 104, 115, 118, 133, 134, 137, 138, 153, 304, 305, 311, 326, 331, 336, 422, 436, 490, 492, 506, 519—523, 591, 603, 648, 671, 735, 753, 757, 840, 841, 857, 929, 987, 1092, 1093, 1096, 1145, 1148, 1152, 1299], 3, 16, 26, 32, 41, 42, 46—48, 50, 51, 61, 68, 70—74, 76, 77, 79, 81, 82, 85, 86, 90, 93, 95, 97—99, 101, 102, 108, 110, 116, 118, 120—124, 126—128, 134, 135, 137, 141, 145, 147, 149, 157, 158, 163, 164, 170, 174, 180, 204, 205, 208, 211, 212, 214—223, 228—230, 232, 238, 239, 241, 243—245, 247, 248, 251, 252, 254, 261, 264, 275, 277—280, 290, 298, 299, 303, 304, 309, 312, 320, 331, 347, 348, 361, 367, 379, 389, 391, 392, 394, 398, 403, 404, 406, 409—411, 415, 416, 422, 425, 426, 430, 432, 434—437, 440, 453, 454, 456, 458—460, 462, 469, 470, 476, 479, 485, 488—490, 502, 515, 518, 519, 522, 523, 526—528, 530, 532, 534, 535, 547, 561, 563, 564, 567, 569—575, 577, 579, 580, 582, 586
- Теофилидис А. (Theophilidis A.) [1048], 520, 581
- Тетени П. (Tetenyi P.) [612, 796, 804, 806, 807, 1231], 264, 267, 341, 381, 382, 499, 573, 576, 585
- Тиле Э. (Thicle E. W.) [836], 389, 410, 422, 577
- Тимофеев Д. П. [1132], 37, 389, 406, 583
- Тинклер Дж. (Tinkler J. D.) [869, 870], 419, 427, 577
- Тищенко А. И. [1104], 538, 571
- Тодес О. М. [408, 425, 441, 593, 594, 764, 848, 849, 1129], 87, 102, 104, 120, 121, 248, 314, 369, 400, 401, 523, 540, 569, 570, 572, 575, 577, 583
- Тодос Г. (Thodos G.) [809, 844], 383, 396, 576, 577
- Тойа Т. (Toya T.) [212, 419, 1188], 60, 87, 124, 251, 565, 569, 584

- Тоёошима И. (Toyoshima I.) [551], 216, 339, 347, 572
- Толман Р. (Tolmann R. C.) [39, 375], 11, 23, 562, 568
- Толстолятова А. А. [766, 769, 795, 797, 800—802, 915, 958, 963, 966—968, 970, 1187], 166, 371, 372, 381, 449, 491, 492, 494, 495, 523, 575, 576, 578, 579, 584
- Толчина Б. И. [865], 422, 577
- Томасси В. (Tomassi W.) [1034—1036, 1248], 518, 581, 585
- Томишима И. (Tomishima Y.) [249], 65, 566
- Томпкинс Ф. (Tompkins F. C.) [51, 131, 195, 196, 205, 360, 1158], 37, 42, 59—61, 81, 82, 264, 501, 502, 514, 562, 563, 565, 568, 583
- Томсон С. (Thomson S. J.) [1294], 87, 586
- Тон Н. (Thon N.) [301, 359], 69, 71, 82, 83, 259, 567, 568
- Тонон К. (Thonon C.) [698, 812], 309, 383, 574, 576
- Топчисва К. В. [775, 805, 878], 379, 382, 429, 576, 578
- Тояма О. (Toyama O.) [681, 686], 309, 574
- Трауфман Г. (Traufmann G.) [620], 266, 573
- Трепнел В. (Trepnell V. M. W.) [50, 127, 215, 272, 273, 528, 536, 597, 645, 1196], 37, 41, 42, 49, 61, 67, 101, 126, 215, 258, 271, 273, 308, 314, 448, 501, 504, 562, 563, 565, 566, 571—573, 584
- Третьяков И. И. [157, 376, 913], 52, 83, 448, 564, 568, 578
- Третьяк В. Г. [882], 430, 578
- Ту Ч. (Tu C. M.) [842], 395, 577
- Тудупова Е. Д. [1277], 69, 585
- Тупицын И. Ф. [317], 72, 567
- Тур Р. (Tour R. T.) [577], 221, 572
- Туул Дж. (Tuul J.) [288, 682, 1207], 68, 309, 314, 567, 574, 584
- Тюръяв И. Я. [515, 896], 209, 444, 571, 578
- Уатт Дж. (Watt G. W.) [904], 445, 523, 578
- Уилер Э. (Wheeler A.) [99, 835, 954], 41, 309, 389, 406, 408, 410, 418, 420, 424, 426, 488, 520, 563, 577, 579
- Уилкинс Ф. (Wilkins F.) [330], 72, 215, 567
- Уилсон И. (Wilson I. N.) [203], 59, 565
- Уилсон Э. (Wilson A. H.) [240], 62, 65, 565
- Уолл М. (Wall M. C.) [513], 172, 280, 571
- Уоллинг М. (Walling M. T.) [904], 445, 523, 578
- Уолтон Д. (Walton D. K.) [687], 311, 574
- Уонг Дж. (Wang J. H.) [1238], 512, 585
- Уонг Дж.-С. (Wang J.-S.) [1216], 122, 584
- Уорсинг А. (Worthing A. G.) [1124], 551, 582
- Усачев П. В. [575], 220, 572
- Ушакова В. П. [1008, 1227], 398, 419, 422, 511, 580, 584
- Уэллер С. (Weller S.) [728, 1162], 272, 325, 575, 582
- Уэллс Д. (Wells D.) [220], 61, 565
- Фабрис Р. (Fabris R. J.) [1065], 523, 581
- Фанкухен И. (Fankuchen I.) [1256], 514, 585
- Фаренфорт Я. (Fahrenfort J.) [352, 927, 1201], 42, 81, 235, 462, 483, 568, 579, 584
- Фаркас А. (Farkas A.) [82, 505, 509, 544, 690—693, 743, 1009, 1022, 1043], 40, 170, 215, 310, 344, 508, 514, 516, 520, 528, 542, 562, 571, 574, 575, 580, 581
- Фаркас Л. (Farkas L.) [505, 509, 690, 1043], 170, 310, 508, 520, 528, 571, 574, 581
- Фарнсворт И. (Farnsworth H. E.) [286—288, 682, 799, 1207, 1208], 66, 68, 72, 131, 309, 314, 514, 566, 567, 574, 576, 584
- Фасман А. Б. [901—903, 1029, 1192], 42, 445, 518, 578, 581, 584
- Фаулер Р. (Fowler R. H.) [332, 384, 453], 11, 12, 76, 122, 314, 567, 570
- Фаянс Э. (Fajans E.) [504], 170, 310, 571
- Фейес О. (Fejes O.) [314], 72, 567
- Ферапонтов В. А. [966, 1017], 494, 514, 523, 579, 580
- Филиновский В. Ю. [1249], 541, 585
- Филиппов Ю. В. [1080], 526, 582
- Филиппова А. Г. [1100, 1112], 536, 540, 582
- Флид Р. М. [578, 736], 235, 336, 572, 575
- Флюгге С. (Flügge S.) [395], 85, 121, 316, 569
- Фогель Я. М. [1182], 215, 514, 584
- Фольмер М. (Volmer M.) [335, 986], 76, 502, 567, 580
- Форести Р. (Foresti R.) [1047], 520, 528, 581
- Формум Г. (Vormum G.) [694], 310, 314, 574
- Франквич В. Л. [1179], 486, 487, 584
- Франкенбург (Франкенбургер) В. (Frankenburg, Frankenburg W. G.) [340, 531, 538, 926], 81, 97, 98, 122, 215, 462, 567, 571, 579
- Франк-Каменецкий Д. А. [820, 826, 837, 1130], 10, 134, 385—387, 389, 390, 395, 398—401, 409, 410, 413, 416, 423, 426, 576, 577, 583
- Фрейдлин Л. Х. [312, 994, 1018], 72, 505, 514, 523, 567, 580
- Фрейнд Т. (Freund T.) [665], 429, 574
- Фрейндлих Г. (Freundlich H.) [339], 81, 568
- Фрешкель Я. И. [154, 1135], 51, 63, 564, 583
- Фридрих Г. (Friedrick H. G.) [385], 83, 568
- Фролов В. М. [1138, 1165], 67, 264, 273, 314, 583
- Фрост А. (Frost A.) [14], 3, 561
- Фрост А. В. [316, 647, 760, 772—774, 785, 803, 1235], 72, 287, 369, 372, 376, 382, 567, 573, 575, 576, 1235
- Фрумкин А. Н. [345, 346, 433, 451, 452, 466, 982, 987], 81, 108, 111, 121, 124, 502, 568—570, 580
- Фрэзер И. (Fräser J. C. W.) [626], 266, 573
- Фуке Н. А. [454], 122, 570
- Фусс ван дер Г. (Vusse van der G.) [895], 444, 578
- Хайт Ю. Л. [723], 317, 575
- Хакерман Н. (Hackerman N.) [193], 58, 564
- Хантке Э. (Hantke E.) [669, 1291, 1292], 289, 343, 417, 526, 574, 586
- Харахорин Ф. Ф. [366], 82, 568
- Харт Д. (Hurt D. M.) [843], 396, 397, 577
- Хауффе К. (Hauffe K.) [114, 232, 269, 274, 380, 459, 460], 42, 62, 64, 65, 67, 70, 83, 123, 132, 264, 271, 563, 565, 566, 568, 570
- Хачкурузов Г. А. [441], 120, 121, 570
- Хаш Г. (Hush H. S.) [435], 110, 569
- Хватов А. Д. [674], 301, 574

- Хеерден ван К. (Heerden van C.) [530], 215, 217, 571
 Хейланд Г. (Heiland G.) [198], 59, 565
 Хейлс Г. (Hailes H. R.) [568], 218, 572
 Хейфец Л. А. [766], 371, 523, 568, 571
 Хелси Дж. (Halsey G. D.) [449], 121, 570
 Хенпей М. (Henpey M. B.) [235], 62, 565
 Хенсман В. (Hunsmann W.) [350, 354], 81, 82, 379, 488, 568
 Хербо Р. (Herbo R.) [730], 325, 575
 Херрингтон Э. (Herrington E. F. G.) [73], 39, 42, 562
 Хидекель М. Л. [1028, 1052], 518, 521, 581
 Хикмтт Т. (Hickmott T. W.) [1139], 86, 563
 Хилл Т. (Hill T.) [67], 38, 562
 Хирота К. (Hirota K.) [167, 944], 54, 122, 128, 483, 564, 579
 Ходгман Ч. (Hodgman C. D.) [942], 482, 579
 Ходлер А. (Hodler A.) [538], 215, 565
 Холл В. (Hall W. K.) [628, 1071, 1282], 69, 261, 266, 523, 573, 581, 585
 Холлингсворт Ч. А. (Hollingsworth C. A.) [729], 325, 575
 Хольборт Г. (Hulburt H. M.) [57, 234, 665, 761], 37, 62, 369, 429, 523, 562, 565, 574, 575
 Холявенко К. М. [1097], 535, 582
 Хориути Ю. см. Гориути Дз.
 Хорн Ф. (Horn F.) [892], 460, 578
 Хоттел Г. (Hottel H. C.) [842], 395, 577
 Хоуген О. (Hougen O. A.) [8, 485, 789, 844], 3, 152, 368, 369, 377, 383, 389, 391, 396, 526, 551, 561, 570, 576, 577
 Хризман А. И. [676], 309, 574
 Христиансен Е. (Christiansen J. A.) [1144], 134, 583
 Хугшаген Дж. (Hoogschagen J.) [853], 406, 429, 577
 Хэйес К. (Hayes K. E.) [201], 59, 565
 Хэм А. (Ham A.) [1085], 527, 582
 Хюттиг Г. (Hüttig G. F.) [1200], 37, 584

 Цветанович Р. (Zwetanowicz R.) [609], 262, 573
 Цвистеринг П. (Zwietering P.) [318, 361, 530, 534, 561, 1300], 60, 72, 82, 215—217, 567, 568, 571, 572, 586
 Целинская Т. Ф. [365], 82, 568
 Циклис Д. П. [1069], 523, 581
 Цицишвили Г. В. [295], 70, 567
 Цорг Г. (Zorn H.) [872], 429, 578
 Цыбина Е. И. [1093], 532, 582

 Чан Виен-чин (Chang Wien-ching) [491], 161, 235, 571
 Чан Лин-ян (Chang Lin-yang) [864], 421, 577
 Чарквиани М. К. [675], 301, 302, 574
 Чепиго С. В. [917], 449, 578
 Чепман Р. (Chapman R. P.) [1163], 272, 583
 Чередниченко В. М. [735, 857], 223, 406, 409—411, 415, 425, 426, 430, 518, 519, 523, 575, 577
 Черкашин А. Е. [388], 84, 261, 262, 295, 568
 Черкашин М. И. [997], 505, 580
 Черни С. (Cerny S.) [1301], 60, 586
 Черсини Г. (Chersini G.) [255], 66, 566
 Чесалова В. С. [851, 1172], 283, 405, 447, 577

 Ческ Г. (Csesch H.) [1229], 267, 584
 Чижикова Г. И. [638, 642], 271, 242, 573
 Чилтон Т. (Chilton T. H.) [845], 396, 577
 Чимино А. (Cimino A.) [103, 255, 297, 1302], 41, 66, 70, 170, 172, 563, 566, 567, 586
 Чин Чи-шуй (Ching Chi-shui) [864], 421, 577
 Чиполини Э. (Cipolini E.) [1297], 66, 82, 132, 586
 Чмутов К. В. [1012], 514, 580
 Чэдвелл А. (Chadwell A. J.) [313], 72, 567

 Шай Г. (Schay G.) [314], 72, 567
 Шамбр П. (Chambre P. L.) [1076], 523, 526, 527, 581
 Шапатина Е. Н. [1152], 219, 220, 238, 532, 583
 Шаповалова Л. П. [1137], 559, 583
 Шваб Г.-М. (Schwab G.-M.) [2, 76, 136, 222, 424, 470, 503, 598, 613, 631, 640, 688, 699, 720, 872, 1007, 1048, 1107, 1166, 1167, 1291, 1292, 1296], 3, 39, 46, 50, 54, 61, 71, 94, 101, 104, 139, 141, 149, 165, 170, 216, 264, 266, 267, 271, 273, 311, 313—316, 417, 429, 509, 520, 526, 538, 561—563, 565, 569—575, 578, 580—583, 586
 Швабе К. (Schwabe K.) [320, 1031, 1075], 72, 215, 516, 518, 567, 581
 Шварц К. (Schwartz C. E.) [906], 446, 525, 578
 Шварцман Л. А. [1131], 23, 583
 Шейбл Р. (Scheuble R.) [310], 68, 72, 567
 Шендрик М. Н. [1098], 536, 582
 Шеппард Н. (Sheppard N.) [1110], 479, 582
 Шерман А. (Sherman A.) [75, 166], 39, 54, 69, 85, 562, 564
 Шехтер А. Б. [157, 376, 913], 52, 83, 448, 564, 568, 578
 Шехтер К. (Schächter K.) [1231], 341, 585
 Шибанова М. Д. [1263], 514, 585
 Шивец Д. (Schiewetz D. B.) [1038], 513, 519, 581
 Шимулис В. И. [228, 324, 388, 389, 1025], 60, 84, 261, 262, 295, 514, 565, 567, 568, 581
 Шиндо М. (Shindo M.) [871, 932], 419, 427—429, 445, 578, 579
 Широкова Н. И. [1066], 523, 581
 Шишаков Н. А. [1241], 449, 585
 Шишкова В. Н. [525, 1096], 214, 215, 222, 246, 430, 435, 447, 532, 534, 571, 582
 Шлиер Р. (Schlier R. E.) [286—288], 68, 72, 514, 566, 567
 Шлоссер Э. (Schlosser E.) [274], 67, 566
 Шльгин А. И. [345, 466], 81, 124, 568, 570
 Шмидт Г. (Schmidt G. C.) [439], 120, 570
 Шнейдер П. (Schneider P.) [782, 783, 792], 376, 378, 576
 Шокли В. (Schookley W.) [182, 231], 37, 62, 564, 565
 Шолтен Я. (Scholten J. J. F.) [318, 361, 561, 1153], 72, 82, 215—217, 567, 568, 572, 583
 Шоу Чин-сян (Schou Ching-siang) [703], 311, 574
 Шполянский М. Л. [1062], 523, 581
 Штеллинг О. (Stelling O.) [486], 152, 551, 570
 Шток А. (Stock A.) [500], 170, 571
 Штэгер Р. (Staeger R.) [1107], 538, 582

- Шуйкин Н. И. [741, 911, 997, 1277—1280], 69, 344, 448, 505, 575, 578, 580, 585
- Шулер К. (Shuler K. E.) [960], 491, 571
- Шульман Р. (Schulman R. A.) [481], 148, 157, 570
- Шультес Г. (Schultes H.) [503], 170, 571
- Шумилова Н. А. [308], 72, 567
- Шурмовская Н. А. [291, 309, 1070], 68, 72, 523, 567, 581
- Шустер К. (Schuster C.) [1057], 521, 581
- Шутер Д. (Shooter D.) [298], 70, 567
- Щеглов Н. И.** [1102], 538, 582
- Щеглов О. Ф. [572], 218, 222, 532, 572
- Щеглова А. П. [473, 704, 794], 141, 310, 370, 380, 570, 574, 576
- Щеглова Н. А. [489, 514, 580], 156, 170, 208, 209, 335, 341, 368, 570—572
- Щекин В. В. [477, 776, 779, 873, 874], 26, 374, 375, 377, 410, 412, 426, 429, 570, 576, 578
- Щиголов Б. М. [1250], 551, 585
- Эванс М.** (Evans M. L.) [26, 432], 26, 108, 109, 561, 563
- Эверетт Д. (Everett D. H.) [142], 48, 564
- Эглофф Г. (Egloff G.) [547], 165, 248, 571
- Эгрэн П. (Aigrain P.) [267], 67, 132, 264, 566
- Эдвардс Л. (Edwards L. J.) [1091], 527, 582
- Эдди Дж. (Addy J.) [616], 265, 573
- Эйдус Я. Т. [70, 302, 605, 606, 1276, 1283, 1284], 38, 69, 71, 261, 448, 562, 567, 573, 585, 586
- Эйкен А. (Eusken A.) [160, 350, 355], 54, 81, 479, 488, 564, 568
- Эйринг Г. (Eyring H.) [7, 27, 56, 75, 166, 280, 654, 659, 988], 3, 26—28, 32, 35—39, 54, 67, 69, 74, 85, 109, 280, 281, 287, 491, 502—504, 561, 562, 564, 566, 573, 574, 580
- Эйшенс Р. (Eishens R. P.) [414, 938, 1202, 1254], 88, 479, 480, 484, 514, 569, 579, 584, 585
- Эккель И. (Eckell J.) [1140], 86, 583
- Эли Д. (Eley D. D.) [87—89, 125, 211, 298, 323, 600, 614, 617, 695, 978], 40, 42, 60, 70—72, 88, 163, 258, 264—266, 310, 314, 317, 344, 347, 500—502, 563, 565, 567, 572—574, 580
- Эллин М. (Hellin M.) [10], 3, 139, 383, 561
- Эльтеков Ю. А. [933], 449, 579
- Эмануэль Н. М. [33, 945], 3, 22, 94, 561, 579
- Эмерт О. (Emert O.) [565], 218, 572
- Эмметт П. (Emmett P. H.) [68, 307, 411, 421, 502, 529, 535, 576, 627, 628, 1071, 1074, 1257, 1281, 1282], 38, 69, 72, 87, 100, 170, 215—217, 220, 221, 261, 266, 309, 310, 514, 523, 562, 567, 569, 571—573, 581, 585
- Энгель Г. (Engell H.) [459], 123, 570
- Эндрюс Дж. (Andrews J. M.) [1252], 540, 585
- Эномото С. (Enomoto S.) [548—550], 216, 326, 339, 348, 571, 572
- Эрлих Дж. (Ehrlich G. E.) [428, 980, 1139], 86, 104, 501, 502, 569, 580, 583
- Этерман А. И. [526], 215, 524, 571
- Эткинс Л. (Atkins L. T.) [203], 59, 565
- Эшар Ф. (Eschard F.) [10], 3, 139, 383, 561
- Юй Ци-цюань** [718], 315, 381, 494, 575
- Юм-Розери В. (Hume-Rosery W.) [174], 55, 564
- Юнг Г. (Young H. H.) [1089], 527, 582
- Юнгерс И. (Jungers J. C.) [10, 545, 685, 698, 701, 812, 813, 815—817], 3, 139, 215, 280, 309, 311, 383, 561, 571, 574, 576
- Ющенко Е. Л. [758], 368, 575
- Ягдовский В. Д.** [389, 675, 1025], 84, 261, 262, 295, 301, 302, 514, 568, 574, 581
- Якерсон В. И. [713], 314, 574
- Яковлев К. П. [1125], 551, 582
- Янг К. (Young H. H.) [485], 152, 551, 579
- Яновская Г. (Janowska H.) [1034], 518, 581
- Яновский М. И. [1073, 1249], 523, 540, 541, 581
- Янтш О. (Yäntsch O.) [1169], 47, 562
- Ясевич Н. П. [1063], 523, 581

Предметный указатель

- Абсорбция** 72
Адсорбированный слой
заряжение 58—60, 64—67, 268, 269
идеальный 73—80
летучесть 43, 44, 48
подвижность 49—52
реальный 80—82
сжимаемость 50, 79
статистические суммы 46, 47
степени свободы 46, 47, 88
химический потенциал 48, 95
энтропия 48, 49, 76, 88, 95, 98
- Адсорбция**
активированная 39, 141
анионная и катионная 65
атомарная 41
влияние высоких давлений 77, 79, 102, 116, 117
время 51, 52
глубокая 72
диссоциативная 41, 42
избирательность 38
на металлах 55—62
на полупроводниках 62—67
потенциальные кризы 52—54
равновесное давление 43, 44, 48
смесей 74, 75, 102—105
термодинамика 43—49
физическая 37—40, 71
химическая 37—42, 52—55, 57—61, 64—71
электронные факторы 55—68
эндотермическая 54
энергетические факторы 52—54
энергия 43, 52—56, 60
- Активация адсорбционная** 70
Активность каталитическая 9, 11, 166, 247
воспроизводимость 510, 519, 560
постоянство 510, 515, 524, 536, 544
- «Активные центры»** 83, 85, 259—261
- Анализ**
адсорбционных процессов 118—121
кинетических данных 359, 378, 543—560
- Барьер энергетический** 11, 12, 28, 29, 33, 491
связь с энергией активации 11, 12, 35, 491—496
- Взаимное влияние адсорбированных частиц** — см. Взаимодействие адсорбированных частиц
- Взаимодействие адсорбированных частиц**
121—124
изотопные методы изучения 125
учет в кинетике адсорбции 125—128
учет в кинетике реакций 251—258, 306, 307
учет при рассмотрении адсорбционного равновесия 125—127
- Время контакта** 14, 353—356, 358
- Вытеснение идеальное** 365, 523
- Газ электронный поверхностный** 61
- Гипотеза Тейлора — Топа** 83, 259—261
- Градиенты**
в проточной системе 524—527
в статической системе 516, 517, 520
- Диффузионный слой** 387, 392
«длина» 413
- Диффузия** 18, 19, 385—387
внешняя 389—404
внутренняя 405—430
кнудсоновская 407, 408
молекулярная 385—387, 407, 408
поверхностная 49—52, 408
фольмеровская 408
- Закон**
Аррениуса 6, 7, 12, 287, 288
действующих масс 6, 7, 17, 328
действующих поверхностей 134—138, 168, 169, 171—173, 277
переход к кинетическим уравнениям 134—158
идеальной адсорбции 76
тепловой, применение к адсорбционному равновесию 46
Фика 385
Эйнштейна 386
- Зона**
Бриллюэна 56, 57
валентная 55, 56, 62, 63
запрещенная 62, 63
проводимости 62—64
- Изменение**
объема при реакции, учет его 357, 358, 365—369
параметров, влияние на кинетику реакции 163, 164, 241—246
числа адсорбционных мест 83, 84

- Изотерма адсорбции
 Вильямса 126
 гиперболическая (Лэнгмюра) 33—76
 квазилогарифмическая (Темкина) 93, 94
 логарифмическая (Фрумкина — Темкина) 81, 93—96, 99, 100, 126
 отрицательно-степенная 101
 степенная (Фрейндлиха) 81, 96—100
- Изотопный эффект
 кинетический 280, 348—351
 термодинамический 348—351
- Изучение кинетики, методы 508—560
 в адсорбированном слое 521, 522
 в безградиентной системе 527—539
 в жидкой фазе 517, 518, 536—538
 в проточной системе 522—527
 в проточно-циркуляционной системе 527—536
 в псевдооживленном слое 540
 в статической системе 514—522
 в хроматографическом режиме 540, 541
- Интегрирование кинетических уравнений 352, 359—378
 метод
 Баландина 370—372
 Баландина — Фроста 372—375
 Хоугена — Вотсона 377, 378
 необходимость его 359, 360
 по Панченкову 377
 при постоянном давлении 365—378
 при постоянном объеме 360—364
- Интерпретация результатов 543—551
 анализ графических зависимостей 545—547
 оценка выполнимости кинетических зависимостей 544, 548—551
 переход к уравнению нулевого порядка 545—547
- Катализ 5
 этапы истории 5, 6
- Каталитические процессы, 3, 5, 6, 18, 24—26
 параметры 5, 431
 управление 5
- Кинетика
 адсорбции
 в идеальном адсорбированном слое 77—80
 в реальном адсорбированном слое 105—117, 125—128, 130—132
 влияние высоких давлений 79, 116, 117
 влияние электронных факторов 128—132
 при взаимном влиянии 125—128
 смесей 117, 118, 127, 128
 химическая 3—6
 важнейшие понятия 9—14
 цели и задачи изучения 8
- Кинетические уравнения 10, 11, 13—17
 в интегральной форме 360—378
 влияние изменений параметров 163, 164, 241—246
 дробные показатели степеней 170—173, 204, 205, 253—258, 262—264, 268, 269
 интегрирование 352, 359—378
 обратной реакции, нахождение уравнений 333—338
- процессов
 в идеальных адсорбированных слоях 34, 138—165
 в реальных адсорбированных слоях 168, 170—246, 251—273
 на неоднородных поверхностях 170—246
 при взаимном влиянии адсорбированных частиц 251—258
 прямой и обратной реакций 15—17, 150—152, 318, 322, 333—338
 Компенсационный эффект 313—317
- Комплекс
 активированный 14, 26—35
 в гетерогенных процессах 275—283
 мультиплетный 283
- Константа
 равновесия 17, 21, 33
 адсорбционного 43, 44, 46—48, 51, 166, 284—286, 379—384
 взаимосвязь с константами равновесия стадий 21, 225
 стадии 21, 284—287
 скорости 10, 11, 32—35, 274, 275, 279
 взаимосвязь для прямой и обратной реакций 17, 318, 323, 324, 329, 331, 346
 предэкспоненциальный множитель 7, 35, 313—316
 стадии 20, 152—158, 224—227, 274—279
- Координата реакции 27—31
- Коэффициент
 адсорбционный 43, 44, 46—48, 51, 379—384
 вычисление 379, 381
 определение 373—384
 относительный 166, 285, 379—384
 десорбционный — см. Упругость десорбции
 диффузии 385, 386, 393, 408, 409
 оценка 393
 эффективный 404
 использования — см. Фактор эффективности
 массопередачи 387, 390, 391
 температурный 12, 13, 397, 417
 трансмиссионный 34, 35
- Критерии
 Борескова 402, 423, 427
 Вейсса 425
 внешне-диффузионной области 396, 401, 402
 внутренне-диффузионной области 421—428
 Маргулиса 391
 Нуссельта 390
 переходных областей 421—428
 Прандтля 402
 Пшежецкого 425, 426
 Рейнольдса 390, 391
 Тиле — Уилера 422, 423
 Франк-Каменецкого 426, 427
 Чердынченко — Темкина 425
- Маршрут реакции 332, 333
- Метод
 адсорбционно-химических равновесий 489—491
 активированного комплекса — см. Метод переходного состояния

Метод

- Балаидина 370—372
Балаидина — Фроста 372—376
безградиентные 527—540
изучения кинетики
выбор 513, 514
критерии пригодности 513, 514
особенности 515—538, 540
исследования кинетики
в псевдооживленном слое 540
в хроматографическом режиме 540, 541
исследования механизма реакций 514
контролирующей полосы 118—121, 174
оценки величин энергий связей в катализе 487—504
переходного состояния 26—36, 274—287
в гетерогенных процессах 274—287
проточно-циркуляционный 527—536
проточный 522—527
стационарный 514—517
варианты 517—522
стационарный циркуляционный 536
циркуляционный 518—521
Хоугена — Вотсона 368, 377, 378
- Механизм процесса 22
взаимосвязь
с кинетикой 22, 158—165
со стехиометрическим числом 338—345
- Миграция поверхностная 49—52, 408
- Молекулярность реакции 13, 325
кажущаяся 322—325
определение 345—351
- Неоднородность поверхности 84—88, 249, 250
изотопные методы изучения 87, 88
оптимальные места 450—459, 477—485
представления
Констэбля 85
Тейлора 85, 86
теория «замороженного равновесия» 85, 86
- Область
больших заполнений поверхности 75, 91, 92
внешне-диффузионная 389—404, 418
внешняя
кинетическая 416—418
переходная 416, 418, 421
внутренне-диффузионная 405—414, 417—421
внутренняя переходная 414—421
Генри — см. Область малых заполнений
диффузионная 388, 389
кинетическая 388
малых заполнений 75, 91, 92
насыщенный — см. Область больших заполнений
средних заполнений 93
- Оптимальные характеристики
давление 441—444
кинетические факторы 469—477
количество катализатора 444, 445
места поверхности 450—459
оценка для разных реакций 477—485
размеры
гранул 446, 447
пор 447, 448
- селективность 444
соотношение скоростей стадий 459, 460
состав смеси 438—441
степень покрытия поверхности 450—459
структура 448—450
условия реакций 431—460
- Оптимальный катализатор 461—485
- Опыты кинетические
постановка 508—513
постоянство активности катализатора и воспроизводимость 510, 515, 519, 524, 536, 560
постоянство температуры 511
точность результатов 510—513, 560
- Ориентация к поверхности 38, 39, 42, 69, 448—450
- Отравление катализаторов 40, 61
в диффузионной области 420
влияние на кинетику 165—167, 220, 221, 245—248, 254
- Очистка
исходных веществ, основные принципы 541—543
каталитическая 404
- Переходное состояние — см. Комплекс активированный 275—283
- Поверхностные соединения 40—42, 461—463
критерий прочности 463—485
оптимальная прочность 466—469
реакционная способность 69—71
свободная энергия 462, 463
- Поверхность
квазигомогенная 104, 117, 118, 193, 222, 223, 297
неоднородная 84—88, 249
оптимальные места 450—459
однородная 73, 249
равномерно-неоднородная 93—96
экспоненциально-неоднородная 96, 97, 101
- Подвижность
адсорбированных частиц 49—52
поверхностных атомов катализаторов 84
- Полупериод реакции 361, 362
- Полупроводники 62
дырочные 63—65
примесные 63—65
собственные 62, 63
электронные 63—65
электропроводность 62, 63
- Порядок реакции 13, 14
в диффузионных и переходных областях 393, 410, 551
действительный 14
истинный 14
кажущийся 14
наблюдаемый 14
стехиометрический 13
суммарный 13
- Последовательность скоростей реакций 504—507
- Постоянные кинетических уравнений 160, 161, 206, 207, 236, 237, 274—317
- Постоянство
скорости реакции 283, 284, 307—313
удельной скорости — см. Правило Борескова
энергии активации 307—313, 498

- Потенциал
поверхностный 59
Ферми — см. Уровень Ферми
- Поток
гидродинамический 409
ламинарный 390, 391
поршневый 365, 523, 525
стефановский 408, 409
турбулентный 390, 391
Правило Борескова 284, 313
- Предэкспоненциальный множитель
адсорбционного коэффициента 44, 46, 47
десорбционного коэффициента (упругости десорбции) 44, 46
константы равновесия 17, 470—473
константы скорости 7, 35, 313—316
относительного адсорбционного коэффициента 285, 286, 315
- Принцип
детального равновесия — см. Принцип микроскопической обратимости
микроскопической обратимости 23, 24
ограничения закономерностей кинетики 24
структурного соответствия 38, 448—450
энергетического соответствия 462, 466—468
- Проблема оптимального катализатора 461—463, 466—484
кинетические факторы 469—484
энергетические факторы 466—469
- Протекание реакции
адиабатическое 33, 34
квазистационарное 10, 152, 153, 360, 515, 575
неадиабатическое 34
стационарное 10, 19, 152, 153, 365
- Процессы на неоднородных поверхностях 88—121, 168—249, 450—460, 469—485
статистика 88—91
- Прочность связи 86, 463—507
оценка 465, 482—504
пильсагия 86
- Работа выхода электрона 58
взаимосвязь
со свойствами металлов и полупроводников 59—70
с теплотой адсорбции 60, 128, 129, 131
с энергией активации 130, 131, 269, 270
влияние на кинетику
адсорбции 130—132
реакции 268—272
- Равновесие
адсорбционное 43, 44, 73, 80—105, 118—130
в идеальном адсорбированном слое 73—77
в реальном адсорбированном слое 80—105, 118—120, 125—130
влияние высоких давлений 77, 102
влияние электронных факторов 55—68, 128—133
константа 43, 44, 46—48, 51, 379—384
на неоднородных поверхностях 80—105
при взаимном влиянии 121—128
адсорбционно-химическое 51, 144, 147, 148, 489, 490
детальное 23
Максвелл-Больцмановское 27
химическое, ограничения кинетики 15—17
- Радиусы пор катализаторов 405
Разогрев катализатора 398—401
- Распределение
по теплотам адсорбции 88—91
гиперболическое 101
равномерное 93—96, 99, 100
степенное 101
экспоненциальное 96—101
по энергиям активации 107, 118
- Реактор
безградиентный 359, 360, 378, 527—540, 543, 546
конструкции 528, 533, 538, 539
дифференциальный, 360, 382, 383, 526, 527
интегральный 359, 514—527, 543, 544
- Реакции
вблизи равновесия 15—17, 347, 348
вдали от равновесия 217, 219, 220, 237—241
гидрирования 14, 208, 209, 321, 398, 399, 404, 428, 484, 485, 505—507, 548
ацетона 211, 481—483, 550, 551
бензола 170, 321, 332, 340—343, 349, 350
бутадиена и бутилена 170, 208, 298, 299, 334
этилена 139, 209, 261, 299, 309, 332, 333, 429, 480, 481, 531, 532, 548—550
дегидратации спиртов 158, 235, 236, 343, 344, 419, 428, 493, 494, 499
дегидрирования 154—157, 208, 209, 222, 233, 293, 443, 494, 498, 499, 517
бутана и бутилена 208, 209, 338
изопропилового спирта 210, 211, 481—483, 551
метициклогексана 157
циклогексана 161, 162, 234, 235, 335—337, 340—343, 429, 443, 444, 555
димеризации этилена 171, 211, 299
изомеризации 140, 141, 146, 147, 149—154, 163, 169, 189, 192, 193, 195, 198, 208, 228, 253—257, 294, 296—298, 306, 307
изотопного обмена 170
водорода
с дейтерием и тритием 344, 345, 350, 351
с водяным паром 230
окси углерода с углекислотой 163, 212, 462, 465
квазистационарное протекание 10, 152, 153, 360, 515
крекинга 428—430
на поверхностях
квазиоднородных 177, 179, 180
неоднородных 168—249
однородных 134—167, 249
окси углерода с водяным паром (конверсии окиси углерода) 170, 211, 212, 229, 300, 337, 340, 428, 435
окисления 344, 404, 419, 428, 462
аммиака 394, 398, 403, 428, 517
нафталина 398, 419, 428
сернистого газа 170, 212—214, 229, 230, 283, 284, 300, 321, 325, 333, 338, 339, 346, 348, 397, 404, 428, 434—438
отвечающие дублетной схеме 232, 233, 475

- пара-орто-конверсии водорода 157, 158, 230—232, 303, 310, 345, 478, 479, 495—498, 507, 519
- Р**еакции
- разложения
- закиси азота 170, 208
- муравьиной кислоты 235, 309, 462, 483, 484, 507, 521
- стибина 170, 207, 208
- с несколькими медленными стадиями 219, 237—241
- синтеза и разложения аммиака 170, 214—222, 228, 229, 245, 246, 254, 257, 258, 298, 303—305, 307, 309, 312, 320, 321, 325—327, 331—333, 338, 339, 346—348, 367, 368, 411, 413, 416, 428, 429, 434, 435, 437, 453, 454, 456, 462, 479, 521, 522, 531, 535, 547, 551
- стационарное протекание 10, 19, 20, 153—158, 223—228, 332, 333, 365, 523
- элементарные 13
- Р**ежимы
- идеального вытеснения (поршневого потока) 365, 523, 535, 538
- идеального смешения 527
- термические 399—401
- С**вязь адсорбционная 38
- ионная 58—61, 64—66
- ковалентная 58—60
- многоцентровая 42, 61, 71
- прочная и слабая 66
- С**елективность
- влияние внешней диффузии 398, 399
- влияние внутренней диффузии 419, 420
- оптимальная 444
- С**жимаемость
- адсорбированного слоя 50, 79, 116
- активированных комплексов 79, 116
- С**истема
- безградиентная 359, 527—540
- проточная 352, 359, 360, 365—384, 522—527
- проточно-циркуляционная 528—536
- статическая 514—522
- циркуляционная (квазистатическая) 521, 522
- С**корость
- адсорбции
- в идеальном адсорбированном слое 77—80
- в реальном адсорбированном слое 112—118, 125—128, 130
- на неоднородной поверхности 112—118
- при взаимном влиянии 125—128
- адсорбции идеального адсорбированного слоя 77—80
- диффузии 19, 385, 393—395, 410—414
- реакции 9—11, 14—16, 31, 32, 281, 282, 352—359, 530
- в идеальных адсорбированных слоях 134, 138—165, 450—452
- в реальных адсорбированных слоях 168—246, 252—273, 450—460
- взаимосвязь с электронными свойствами 130—132, 264—273
- влияние высоких давлений 343—346
- во внешне-диффузионной области 393—399
- во внутренне-диффузионной области 409—414
- выражение при постоянном давлении 354—358, 530
- объеме 352—354
- и равновесие 14—17
- прямой и обратной 9, 10, 16, 19, 318, 328, 333
- суммарная 9, 10, 16, 19, 150, 151
- Смешение идеальное 527, 529, 530, 538
- С**оотношение
- Борескова 130, 269, 270
- Бренстэда 108, 109
- Бренстэда — Поляни 109, 110
- Бренстэда — Поляни — Темкина 110, 111, 177, 178, 190, 223, 461, 462
- «взаимности» 24
- линейности — см. Соотношение Бренстэда — Поляни — Темкина
- Семснова 492
- С**тадии
- адсорбционные 18, 37
- диффузионные 18, 388, 389
- лимитирующая 19, 20, 139—152, 179—193, 318, 326—333, 338—345
- элементарные 6, 18
- С**тадийность каталитических процессов 18—22
- С**тационарное
- протекание реакции 10, 19, 152, 153, 365
- состояние катализатора, влияние реакции 262—264
- С**тепени свободы
- адсорбированных частиц 43, 46—52
- активированных комплексов 31, 276—282
- молекул 30, 34
- С**техиометрическое число
- лимитирующей стадии 21, 216, 318, 326—333, 338, 345—351
- и механизм реакции 338—345
- определение 345—351
- реакции 327
- среднее 331
- стадии 21, 326, 327
- С**уммы состояний, статистические 33—35, 46—49, 276—278
- адсорбированных частиц 46, 47
- активированных комплексов 33, 277
- молекул в газовой фазе 34
- Т**емпературный коэффициент реакции 12, 13
- во внешне-диффузионной области 397
- во внутренне-диффузионной и переходных областях 417, 418
- Т**емпературный режим
- во внешне-диффузионной области 397—401
- во внутренне-диффузионной области 418, 419
- Т**еория
- абсолютных скоростей реакций 6, 36
- граничного слоя 67
- Даудена 57—59, 61
- замороженного равновесия 85, 86, 316
- зонная 55—57, 62—64
- мультиплетная 6, 26, 38, 55, 283, 345, 448—450, 462, 466, 468
- пересыщения 37
- Полинга 57
- простой адсорбции 73—80

процессов на неоднородных поверхностях 84—121, 168—250, 469—485
стационарных реакций 331
Тейлора 85

Теплота
адсорбции 39, 43—45
дифференциальная 45, 76, 91, 98
изостерная 45, 90, 91, 98
интегральная 45
характеристическая 90, 91, 97
активации—см. Энергия активации

Термодинамика адсорбции 42—49
Термокинетические колебания 401
Тета-правило 316

Управление каталитическими процессами 5
Упругость десорбции 44, 45, 89, 96, 450—456, 473—476, 477—484

Уравнение
Бенхэма — Барта 82, 115
изотермы
квазилогарифмической 93, 94
логарифмической 81, 93—96
Лэнгмюра 73—77
Фрейндлиха 81, 96—100

Квана 82, 114, 115
кинетические 10, 16, 17, 134, 128—158, 168—246, 251—269, 274, 318—322, 333—338, 352—378
реакций
в идеальных адсорбированных слоях 134, 138—165
в реальных адсорбированных слоях 168, 170—246, 251—273
на неоднородных поверхностях 170—246
при учете взаимного влияния 251—258
прямой и обратной 15—17, 150—152, 318, 322, 333—338
сложных 16

Рогинского—Зельдовича 81, 82, 113, 127, 132

Темкина — Пыжева 216, 222

Уровень Ферми 56
взаимосвязь
с адсорбционной способностью 57—60, 64, 66—68
с теплотой адсорбции 60
с энергией активации 130—132, 269—270
со скоростью реакции 266—272

Уровни
d-электронные 57
влияние на адсорбционную способность 57, 61
влияние на скорость реакции 266, 267, 272, 273
поверхностные 57, 64
примесные 63—66

Энергия активации
на разных катализаторах 307—313
на разных местах поверхности 296
обратной реакции, нахождение 324, 338
определение без кинетического уравнения 553—559
расчеты 287, 507
реакций
в идеальных адсорбированных слоях 293—295
в реальных адсорбированных слоях 295—312
гидрирования этилена 299, 309
дегидратации спиртов 311
дегидрирования бутана и бутилена 298, 299
дегидрирования изопропилового спирта 299, 311
димеризации этилена 299
изомеризации 294, 296, 298, 306, 307
на неоднородных поверхностях 295—313
окисления сернистого газа 300
оксида углерода с водяным паром 299, 300
пара-орто-конверсии водорода 303, 310
при учете взаимного влияния 306, 307
синтеза и разложения аммиака 298, 303—305, 307, 309, 312
точность определений 511, 559, 560
электропроводности 62
диссоциации 53, 463—466, 486, 487
диссоциации связей—см. Энергии диссоциации связей—индивидуальные разрыва связей—см. Энергии связей
связей 55, 60, 463—507
в поверхностных соединениях 464—466
оценка 485—504
из адсорбционных данных 487, 488
из адсорбционно-химических данных 489—491
из кинетических данных 491—500
из разностей теплот адсорбции 498—500
расчетными методами 500—504
сравнительная 487
термодинамическая 490, 491
применение 504—507
с азотом 496, 503
с водородом 494, 496, 503
с кислородом 490, 494, 496, 503
с углеродом 494, 496
индивидуальные и средние 464
Энтропия адсорбции 48, 49, 76, 88, 95

Оглавление

Предисловие	3
Глава I. Основные принципы кинетики каталитических реакций	5
1. Химическая кинетика и ее взаимосвязь с катализом	5
2. Важнейшие понятия и термины химической кинетики	9
3. Скорость реакции и равновесие	14
4. Стадийность каталитических процессов	18
5. Ограничения кинетики и механизма реакций, вытекающие из принципа микроскопической обратимости	23
6. Метод переходного состояния в химической кинетике	26
Глава II. Общие особенности адсорбционных стадий в каталитических процессах	37
1. Основные особенности химической и физической адсорбции	37
2. Поверхностные соединения в катализе	40
3. Термодинамика адсорбции	43
4. Подвижность адсорбированного слоя	49
5. Энергетические соотношения при адсорбции	52
6. Электронные факторы в адсорбции	55
7. Адсорбционная способность и каталитическая активность	69
8. Абсорбция в катализе	72
Глава III. Равновесие и кинетика адсорбционных стадий процессов в идеальных и реальных адсорбированных слоях	73
1. Равновесие в идеальном адсорбированном слое	73
2. Кинетика адсорбционных процессов в идеальном адсорбированном слое	77
3. Реальный адсорбированный слой	80
4. Представления о переменном числе адсорбирующих мест	83
5. Энергетическая неравноценность адсорбирующих мест	84
6. Адсорбционное равновесие на неоднородных поверхностях	88
7. Кинетика адсорбционных процессов на неоднородных поверхностях	102
8. Анализ адсорбционных процессов на неоднородных поверхностях	117
9. Взаимное влияние адсорбированных частиц	118
10. Равновесие и кинетика адсорбционных процессов при взаимном влиянии адсорбированных частиц	121
11. Влияние электронных факторов на равновесие и кинетику адсорбции	125
12. Влияние электронных факторов на равновесие и кинетику адсорбции	128
Глава IV. Уравнения кинетики реакций в идеальных адсорбированных слоях	134
1. Закон действующих поверхностей	134
2. Переход к кинетическим уравнениям	138
3. Кинетические уравнения и механизм процесса	158
4. Влияние отравления катализатора на кинетику реакции	165
Глава V. Кинетика реакций в реальных адсорбированных слоях с учетом неоднородности каталитических поверхностей	168
1. Реальный адсорбированный слой и закон действующих поверхностей	168
2. Кинетические уравнения реакций на неоднородных поверхностях	174
3. Особенности кинетики реакций на неоднородных поверхностях	204
4. Кинетика и механизм некоторых реакций	207
5. Обобщенная схема кинетики реакций на неоднородных поверхностях	223
6. Влияние изменения параметров процесса на кинетику реакции	241
7. Влияние отравления катализатора на кинетику реакции на неоднородной поверхности	246
8. Скорость реакции на неоднородной и однородной поверхностях катализатора	249

Глава VI. Кинетика реакций в реальных адсорбированных слоях при учете взаимного влияния адсорбированных частиц и других факторов	251
1. Кинетические уравнения реакций, учитывающие взаимное влияние адсорбированных частиц	251
2. Изменение числа активных мест поверхности катализатора	259
3. Влияние реакции на изменение стационарного состава катализатора	262
4. Электронные факторы в кинетике реакций	264
Глава VII. Постоянные кинетических уравнений	274
1. Константа скорости гетерогенных каталитических реакций	274
2. Константы равновесия стадий	284
3. Энергия активации каталитических процессов	287
4. О «компенсационном эффекте»	313
Глава VIII. Стехиометрическое число лимитирующей стадии и молекулярность реакции	318
1. Кинетические уравнения прямой и обратной реакций	318
2. Молекулярность реакции	322
3. Стехиометрическое число лимитирующей стадии реакции	326
4. Нахождение кинетического уравнения обратной реакции	333
5. Вычисление энергии активации обратной реакции	338
6. Стехиометрическое число и механизм реакции	338
7. Определение величины стехиометрического числа и молекулярности реакции	345
Глава IX. Интегрирование кинетических уравнений	352
1. Выражение скорости реакции	352
2. Необходимость интегрирования кинетических уравнений	359
3. Интегрирование уравнений кинетики реакций при постоянном объеме	360
4. Интегрирование кинетических уравнений реакций при постоянном давлении	365
5. Некоторые частные методы интегрирования кинетических уравнений в проточной системе	369
6. О вычислении адсорбционных коэффициентов из кинетических данных	379
Глава X. Закономерности диффузионных стадий	385
1. Общие закономерности и особенности диффузии	385
2. Основные закономерности реакций во внешне-диффузионной области	389
3. Внутренне-диффузионная и переходные области	405
Глава XI. Оптимальные условия реакций	431
1. Оптимальная температура	431
2. Оптимальный состав смеси	438
3. Оптимальное давление	441
4. Оптимальная селективность процесса	444
5. Оптимальные макрохарактеристики катализатора	444
6. Оптимальная кристаллическая структура катализатора	448
7. Оптимальные адсорбционные и кинетические характеристики	450
Глава XII. Проблема оптимального катализатора	461
1. Оптимум прочности промежуточных поверхностных соединений	461
2. Количественный критерий прочности поверхностных соединений	463
3. Оптимальные энергетические факторы	466
4. Кинетические факторы в проблеме оптимального катализатора	469
5. Оценка оптимальных мест поверхности катализатора	477
6. Оценка величин энергий связей	485
7. Применение величин энергий связей	504
Глава XIII. Экспериментальные методы изучения кинетики каталитических реакций	508
1. Постановка кинетических опытов	508
2. Выбор метода исследования	513
3. Статический метод	514
4. Варианты статического метода	517
5. Проточный метод	522
6. Безградиентные методы	527
7. Изучение кинетики реакций в псевдооживленном слое катализатора	540
8. Изучение кинетики реакций в хроматографическом режиме	540
9. Основные принципы очистки исходных веществ	541
10. Интерпретация результатов кинетических опытов	543
11. Определение энергии активации на опыте	551
Литература	561
Авторский указатель	587
Предметный указатель	600

Савелий Львович Кисерман

**Введение в кинетику гетерогенных
каталитических реакций**

Утверждено к печати

*Институтом органической химии им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР*

Редактор *Р. М. Федорович*

Технический редактор *Л. И. Матюхина*

Сдано в набор 3/VIII 1963 г. Подписано к печати
7/IV 1964 г. Формат 70 × 108^{1/8}. Печ. л. 38 = 52,06
усл. печ. л. Уч.-изд. л. 42,6 Тираж 3300 экз. Т-06406.
Изд. № 1508. Тип. зак. № 5819. Темплан 1964 г.
№ 476

Цена 3 р. 18 к.

Издательство «Наука». Москва, К-62,
Подсоенский пер., 21

2-я типография издательства «Наука».
Москва, Г-99, Шубинский пер., 10