

УДК 541.128.1

## ДВУХСТАДИЙНЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ \*

*М. Будар*

## ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение . . . . .	317
2. Определение скорости реакции и других связанных с ней величин . . . . .	318
3. Измерения скоростей реакций . . . . .	320
4. Кинетические уравнения . . . . .	323
5. Катализ металлами. Воспроизводимость величин скоростей реакций . . . . .	324
6. Структурно-нечувствительные и чувствительные реакции на металлах . . . . .	326
7. Двухстадийные реакции на идеальных поверхностях . . . . .	329
8. Двухстадийные реакции на неоднородных поверхностях . . . . .	333

## 1. Введение

С появлением методов обработки кинетических данных на ЭВМ стало возможным описывать эти данные достаточно сложными кинетическими уравнениями, которые затем используются при проектировании реакторов. Такое практическое применение стало более важным, даже чем выяснение физического смысла этих уравнений и входящих в них параметров. Последнее особенно существенно для проблем регулирования процессов, когда экстраполяция данных за пределы выбранных условий может оказаться рискованной, если не установлены пределы применимости кинетических уравнений.

Для гетерогенных катализитических реакций (здесь будут рассматриваться только такие реакции) этот вопрос обсуждался Фроментом<sup>1</sup> с точки зрения нахождения и обоснования кинетических моделей. Данная проблема является весьма сложной. Прежде всего изучение элементарных стадий реакции на поверхностях в условиях, точно соответствующих условиям катализического процесса, пока еще остается недостижимым, несмотря на очень быстрый прогресс в этой области. Так, в гетерогенном катализе практически отсутствуют экспериментальные критерии для выбора значений и изменений параметров кинетических уравнений.

Далее, хотя неидеальная природа всех реальных катализитических поверхностей убедительно доказана, не ясно, какова же должна быть соответствующая им форма кинетических уравнений. Вместе с тем, возникает законная тревога по поводу использования кинетических уравнений, основанных на непригодной модели идеальной поверхности.

Наконец, важно знать, каково простейшее кинетическое уравнение, которое можно было бы использовать с минимальным количеством соответствующих параметров для реакций, протекающих через большое число стадий.

Перечисленные проблемы рассматриваются в настоящем обзоре. К ним относятся вопросы о достоверности и воспроизводимости величин

\* M. Boudart, Two-step catalytic reaction, AIChE Journ., 18, 465 (1972). Перев. с англ. С. И. Щербаковой.

скоростей реакций, основные пути, позволяющие судить, имеют ли параметры кинетических уравнений физический смысл, доступные методы учета неидеальности каталитических поверхностей, а также упрощающие предположения, ведущие к сокращению параметров в кинетических уравнениях. Такие общие положения будут проиллюстрированы обсуждением закономерностей трех каталитических процессов, имеющих промышленное значение: каталитического риформинга, синтеза углеводородов и фиксации азота.

## 2. Определение скорости реакции и других связанных с ней величин

Скорость каталитической реакции  $r$  следует выражать так, чтобы можно было сравнивать результаты разных исследователей. Согласно старой традиции, величина  $r$  может быть названа «активностью катализатора» и определена следующим образом:

$$r = \frac{1}{Q} \cdot \frac{dX}{dt}, \quad (1)$$

где  $t$  — время,  $X$  — полнота реакции в молях или степень протекания ее,  $Q$  — масса, объем или поверхность твердого катализатора<sup>2</sup>.

Если скорость реакции отнесена к объему катализатора, то величина  $Q$  должна характеризовать объем твердых частиц, не включающий пустой объем. Если скорость реакции относится к поверхности катализатора, то предпочтительно, чтобы величина  $Q$  выражала общую поверхность, измеренную методом БЭТ по адсорбции азота. Другой возможной характеристикой  $Q$  является поверхность, используемая в данной реакции, например поверхность, занятая металлом для катализаторов на носителях.

Для удобного способа выражения скорости целесообразно введение понятия «числа оборотов реакции» (числа реакционных циклов, оборачиваемости реакции)  $N$  (сек.<sup>-1</sup>). Оно определяется, как и в ферментативном катализе\*, уравнением (1), в котором величина  $N$  выражена числом молей каталитических центров поверхности. Смысл этого числа должен быть подробно определен также, как это делают для характеристики поверхности катализаторов. В частности, объем азота при нормальных условиях, необходимый для образования монослоя, легко выразить в молях центров поверхности. При благоприятных обстоятельствах это количество может быть определено достаточно надежно (например количество молей поверхностных атомов металла для катализаторов на носителе). Тогда  $N$  есть число молекул данного реагирующего вещества, исчезающее за единицу времени на одном каталитическом центре (определяемом соответствующим образом), если реакция протекает при данных температуре, давлении, соотношении реагентов до заданной степени превращения. Если последняя не оговаривается, то подразумевается, что степень превращения стремится к нулю, тогда величина  $N$  характеризует начальную скорость реакции.

В случае проточных реакторов при рассмотрении скорости реакции желательно избегать понятия времени контакта. Скорее целесообразно использовать величину «объемного» времени или обратную ей величину объемной скорости. Поскольку нет универсального способа выражения объемной скорости, рекомендуется определять ее подобно скорости реакции, описываемой уравнением (1), за исключением того, что  $dX/dt$

\* См., например,<sup>61</sup>. (Прим. ред. перевода)

здесь должно быть равно количеству молей исходного вещества, подаваемого в секунду в реактор, содержащий  $Q$  единиц катализатора. Таким путем сохраняется естественное соотношение между объемной скоростью и скоростью реакции.

Селективность  $S$  определяется самым простым образом как отношение двух скоростей:  $r_1$  — основной реакции и  $r_2$  — нежелательной реакции \*:

$$S = \frac{r_1}{r_2} \quad (2)$$

При сравнении разных катализаторов для данной реакции или разных реакций на данном катализаторе иногда неудобно или нецелесообразно сопоставлять значения  $r$  для ряда температур, поскольку обычно скорость реакции измеряется при той температуре, при которой величина  $r$  приемлема. Следовательно, предпочтительно было бы сравнивать температуры  $T_r$ , отвечающие одному и тому же выбранному значению  $r$ .

Многие проблемы воспроизведимости измерений скоростей реакций в гетерогенном катализе зависят от природы твердых катализаторов. Чаще всего эти катализаторы относятся<sup>3</sup> к классу активных твердых веществ, состоящих из малых частиц диаметром от 1 до 10 нм \*. На термодинамические и кинетические свойства этих частиц существенно, если не преобладающим образом, влияют поверхностные состояния, так как от 10% до почти всех атомов в таких частицах являются действительно поверхностными. Доля поверхностных атомов в процентах называют дисперсией системы. Поверхность этих высокодиспергированных порошков, измеренная методом БЭТ по адсорбции азота, находится в пределах 50—500 м<sup>2</sup>/г.

Проблема доступности реагирующих веществ к поверхности активных твердых веществ представляет значительный технологический интерес<sup>4</sup>. Диффузия — это не только одна из основных опасностей в кинетических исследованиях гетерогенного катализа, но и основная причина того, что катализитическая активность порошкообразных твердых тел часто оказывается значительно более низкой, чем активность ферментов других гомогенных катализаторов. Последние, находясь в растворах, доступны для реагирующих веществ со всех сторон, в случае же порошкообразных катализаторов вещества должны проникать через поры примерно диаметром  $\delta = 10$  нм, в частности, с характеристическим размером  $L$ , который, по крайней мере в лабораторных исследованиях, может не превышать 0,01 см. Поэтому рабочая характеристика многих катализаторов, оцениваемая величинами  $N$ , часто составляет лишь небольшую долю активности лучших гомогенных катализаторов. Обычно для многих гетерогенных катализитических систем порядок величины  $N \sim 1$  сек<sup>-1</sup>. Если в качестве реагирующих веществ применяются газы при 1 атм, это означает, что вероятность прилипания  $\gamma$  равна примерно 10<sup>-8</sup>. Легко показать<sup>2</sup>, что диффузия в поры станет ограничивать скорость реакции, когда  $\gamma^{1/2} > \delta/L$ .

Для приведенных выше значений  $\delta$  и  $L$  отношение их равно 10<sup>-4</sup>, так что величина  $N = 1$  сек.<sup>-1</sup> соответствует границе диффузионного торможения. На практике для реакций на твердых катализаторах возможны

\* Такое понятие отличается от обычного выражения селективности, характеризующего ее как отношение скорости основной реакции к сумме скоростей всех реакций, идущих в данной системе. В отсутствие остальных реакций из выражения (2) следует, что  $S = \infty$ , тогда как обычное выражение дает в этом случае  $S = 1$ . (Прим. ред. перевода)

и большие величины  $N$ , но тогда они могут представлять собою занижение характеристики собственной катализитической активности, поскольку при этом диффузия может существенно влиять на скорость реакции. Учитывая это ограничение наших возможностей измерений истинной активности твердых катализаторов, можно отметить, в противоположность часто высказываемым утверждениям, что, по-видимому, нет серьезных оснований считать ферменты значительно превосходящими по своей активности неорганические катализаторы, приготовленные руками человека. Так, недавно была изучена реакция изотопного обмена водорода с дейтерием при 1 атм на порошках окиси магния. Эта реакция протекает при  $-196^{\circ}$  со скоростью, соответствующей величине  $N = 10^3$  сек.<sup>-1</sup>, т. е. с очень высокой скоростью, сравнимой со скоростью ферментативных реакций, происходящих при значительно более высоких температурах<sup>5</sup>. В этом случае можно избежать диффузионных ограничений для реакции на пористом катализаторе благодаря очень небольшим концентрациям активных мест, так что путь диффузии  $L$  составлял величину лишь порядка  $\sim 20$  нм для размеров пор в порядка 5 нм. Таким образом, даже при столь большой вероятности прилипания  $\gamma = 10^{-5}$ , соответствующей  $N = 10^3$  сек.<sup>-1</sup>, приведенное выше неравенство еще не удовлетворяется, так что здесь не возникает опасений в наличии каких-либо диффузионных ограничений.

### 3. Измерения скоростей реакций

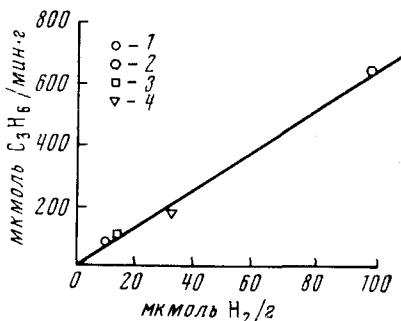
В настоящее время существует ряд разработанных методов проектирования реакторов с учетом взаимного наложения закономерностей химических реакций и явлений переноса<sup>6</sup>. Однако в лабораторных исследованиях катализитической активности предпочтительно экспериментально проверять, оказывают ли существенное влияние причины переноса массы или тепла на измерение величины скорости реакции. При этом даже некоторыми из обычно применяемых методов проверки влияния процессов переноса следует пользоваться с осторожностью. Так например, чтобы убедиться в отсутствии влияния внешней диффузии, часто рекомендуется выяснить, остается ли постоянной скорость реакции в проточной системе при изменении скорости потока, но при сохранении одной и той же объемной скорости (т. е. при варьировании только линейной скорости потока). Здесь не учитывается, что при малых числах Рейнольдса, обычно характерных для процессов в лабораторных реакторах, коэффициенты тепло- и массопереноса почти нечувствительны к изменениям скорости потока. Поэтому отсутствие изменений скорости реакции при такой проверке не гарантирует получения информации об истинной активности катализатора<sup>7</sup>.

Аналогично, в реакторе с супендируенным слоем катализатора увеличение скорости перемешивания доводит скорость реакции до некоторой постоянной величины, однако это еще не означает, что полученное плато активности катализатора соответствует химическому режиму, при котором устранены диффузионные ограничения. Прежде всего, внутренняя диффузия (в порах) может еще оказывать влияние на скорость реакции и при достижении ее постоянного значения. Кроме того, возрастание скорости реакции с увеличением интенсивности перемешивания может быть обусловлено тем, что катализатор лучше супенсируется с разрушением агрегатов его частиц по мере усиления перемешивания<sup>8</sup>.

Для проверки отсутствия влияния внутренней диффузии в порах катализатора на его активность и селективность проводятся опыты с катализаторами, имеющими разные размеры частиц. Изменение скорости

реакции здесь указывает на влияние внутренней диффузии. Отсутствие изменений скорости реакции при переходе от одних размеров частиц к другим обычно рассматривается как свидетельство о том, что внутренняя диффузия не оказывает искажающего влияния. Однако даже если влияние размеров частиц не обнаружено, внутренняя диффузия в тонкие поры при бидисперсной пористой структуре катализатора может все еще искажать скорость реакции. При этом изменения размеров частиц катализатора не будут сказываться, поскольку они затрагивают лишь крупные поры, в которых влияние диффузии не проявляется, хотя диффузия в тонкие поры остается важным фактором. В качестве примера приведем синтетические цеолиты, которые состоят из мелких кристаллов со средним размером порядка 50 нм, с порами диаметром 1 нм. Эти кристаллы упакованы в частицы, размеры которых могут изменяться

Рис. 1. Зависимость скорости реакции от количества металла в катализаторе. 1 — 0,3% Pt на  $\eta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 2 — 1,96% Pt на  $\eta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 3 — 0,3% Pt на  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 4 — 0,6% Pt на  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .



таблетированием или размолом; такие частицы содержат поры средних и больших размеров.

Итак, очевидно, что принятые методы контроля диффузионных ограничений часто могут вводить в заблуждение. Корос и Новак<sup>9</sup> описали в общем виде метод, применяющийся или подразумевавшийся многими исследователями. Этот метод заключается в приготовлении серии катализаторов, отличающихся долей  $f$  активного компонента. Если активность таких катализаторов, отнесенная к единице поверхности активного компонента, не зависит от  $f$ , то можно считать, что здесь диффузионные ограничения исключены. Хотя в принципе этим критерием можно пользоваться для разных типов катализаторов и для всех видов реакторов любых масштабов, сообщения о его применении охватывают в достаточной степени лишь нанесенные катализаторы и лабораторные реакторы. В качестве примера на рис. 1 показана зависимость скорости реакции (отнесенной к единице веса катализатора) от величины поверхности металла, также отнесенной к единице веса катализатора. Катализаторы различались главным образом количеством металла, но не дисперсностью металлической фазы. Линейная зависимость на рисунке свидетельствует об отсутствии диффузионных эффектов. Эта методика настолько проста при использовании катализаторов на носителях, что ее следует применять в качестве стандарта во всех исследованиях с катализаторами такого типа.

В литературе описано много вариантов лабораторных реакторов для кинетических исследований в гетерогенном катализе<sup>10</sup>. О них будет здесь сделано лишь несколько общих замечаний\*. Несмотря на значительные удобства в работе, импульсные реакторы следует применять только при

\* Анализ разных методов кинетических исследований см. <sup>62</sup>. (Прим. ред. перевода)

отборе новых катализаторов. Здесь из кинетических данных невозможно извлечь значения скоростей реакции в приведенной выше форме, а поэтому нельзя проводить сравнения с результатами, полученными другими методами (если не вводить сомнительных допущений). В общем случае импульсные реакторы непригодны в качестве источника кинетической информации, за исключением лишь некоторых простейших обстоятельств. То же самое относится к реакторам с псевдоожиженным слоем. Что же касается реакторов с неподвижным слоем, то при их использовании обычно возникают проблемы тепло- и массопередачи, проскара реакционной смеси и обратной диффузии, если при их использовании не применяется принцип дифференциального реактора. В этом случае необходимо проверять влияние продуктов на скорость процесса<sup>11</sup>.

Оригинальный метод использования квазидифференциальных проточных реакторов с неподвижным слоем разработан Зинфельдом<sup>12</sup>. Этот метод, в частности, удобен, когда имеет место дезактивация катализатора. Так, при исследовании реакций углеводородов в присутствии водорода над слоем свежеактивированного катализатора пропускалась смесь водорода с гелием. В момент времени, принятый за начало отсчета  $t=0$ , в поток газовой смеси вводился углеводород, затем, через определенное время, допустим,  $t=180$  сек., подача его прекращалась, продукты реакции поступали в газовый хроматограф, а слой катализатора продолжал смываться потоком водорода и гелия (например,  $t=600$  сек.); за такое время активность катализатора, если она перед этим снизилась, частично или полностью восстанавливается. Повторяя каждый следующий опыт при фиксированных стандартных условиях, можно вносить поправки в полученные значения скоростей реакции, учитывающие дезактивацию катализатора в других опытах, а также получать кинетические данные с экстраполяцией их для реакции на свежем катализаторе.

Однако во всех реакторах, независимо от их типа, кроме работающих в строгом режиме дифференциального реактора, невозможно непосредственно измерять скорости реакции. Состав продуктов в них определяется как функция времени пребывания или времени контакта. Единственным исключением являются проточные реакторы с перемешиванием, работающие в стационарном режиме. Впервые в виде проточно-циркуляционного метода в гетерогенном катализе их применил Темкин с сотр.<sup>13\*</sup>. Темкин показал все преимущества этих методов, названных им «безградиентными». Проточно-циркуляционная система содержит цикл с реактором и циркуляционным насосом; через этот цикл пропускается непрерывно поток реакционной смеси. В реактор помещают очень небольшое количество катализатора<sup>\*\*</sup>. В стационарном состоянии, когда скорости ввода и вывода реакционной смеси невелики по сравнению со скоростью циркуляции, состав смеси практически одинаков в любой точке цикла, и тогда осуществляется безградиентный режим. Преимущества подобных реакторов вполне компенсируют некоторые практические трудности работы с ними. К таким трудностям относится необходимость применения циркуляционных насосов высокой производительности, не вносящих загрязнений в реакционную смесь. Следует отметить, что реак-

\* См. также<sup>63</sup>. (Прим. ред. перевода)

\*\* Это утверждение автора неточно: безградиентный режим в таких реакторах осуществляется при больших количествах катализатора, если выполняется условие, о котором дальше говорится в статье. (Прим. ред. перевода)

торы с циркуляцией особенно удобны и для изучения газовых реакций в присутствии твердых катализаторов, даже если эти реакции осуществляются в замкнутой системе. Очевидны их преимущества в тех случаях, когда скорость реакции характеризуется нулевым порядком и потому остается неизменной в ходе измерения в статической системе.

#### 4. Кинетические уравнения

Основная цель кинетических исследований — нахождение скорости реакции  $r$  как функции  $f$  от температуры  $T$ , давления  $p$  и состава реакционной смеси  $c_i$ :

$$r = f(T, p, c_i) \quad (3)$$

здесь  $c_i$  выражает концентрации компонентов реакции, в том числе и возможных продуктов и инертных веществ.

Уравнение (3) обычно называют кинетическим уравнением или законом скорости. Часто в гетерогенном катализе функция  $f$  выражается в форме закона действующих масс

$$r = k \prod_i c_i^{\alpha_i} \quad (4)$$

где  $k$  — константа скорости, являющаяся функцией температуры, но не состава,  $\alpha_i$  (целое или дробное, положительное или отрицательное число или нуль) — порядок реакции по компоненту  $i$ . Выражение (4) иногда называют степенным законом скорости<sup>14</sup>. Кинетическое уравнение может быть записано в другой форме:

$$r = \frac{k \prod_i c_i^{\alpha_i}}{[1 + \sum K_i^m c_i^m]^n} \quad (5)$$

где знаменатель выражает конкуренцию компонентов системы за места поверхности катализатора, а  $K_i$  — соответствующие константы равновесия адсорбции по Ленгмюру. Показатели степени  $m$  и  $n$  часто равны единице, хотя могут быть равны соответственно  $1/2$  и  $2$  в случае диссоциативной адсорбции. Выражение (5) называют законом скорости Ленгмюра, хотя широкое применение его обязано работам Хиншельвуда, Шавба, Хоугена, Вотсона и других исследователей.

Все вышеизложенное относится к необратимым реакциям, однако приведенные уравнения могут быть распространены и на обратимые реакции.

В общем случае константа скорости  $k$ , входящая в уравнения (4) и (5), не является константой скорости, характеризующей скорость какого-нибудь одного элементарного процесса. Тем не менее, ее можно выразить уравнением Аррениуса

$$k = A e^{-\frac{E}{RT}} \quad (6)$$

где  $A$  — предэкспоненциальный множитель (но не частотный фактор элементарной реакции),  $E$  — кажущаяся энергия активации.

Иногда для величины  $k$  и  $A$  проявляется компенсационный эффект<sup>2</sup>, т. е. изменения их в одном и том же направлении в случае одной реакции на разных катализаторах и для разных реакций на данном катализаторе. Особый случай компенсации, называемый тета-правилом, имеет

место, если хотя бы приближенно

$$\ln A = \text{const} + \frac{E}{R\Theta} \quad (7)$$

где  $\Theta$  — изокинетическая температура. При  $T = \Theta$  значения  $k$  идентичны (в чем легко убедиться подстановкой выражения  $A$  в уравнение (6)).

В пятидесятых годах было уделено большое внимание проблеме кинетических уравнений в гетерогенном катализе с точки зрения выбора между степенным законом скорости и законом скорости Ленгмюра<sup>15</sup>, а также определению кинетических параметров  $k$ ,  $K_i$ ,  $\alpha_i$ ,  $m$ ,  $n$ ,  $A$ ,  $E$  и  $\Theta$ , входящих в уравнения (5) — (7), в плане того, как они выражаются константами уравнения (4). Прежде чем вернуться к этим вопросам, отметим, что можно получить очень интересные результаты и при изучении скоростей реакций без рассмотрения кинетических уравнений или их параметров. Некоторые результаты таких исследований вкратце рассмотрены в следующем параграфе.

## 5. Катализ металлами. Воспроизводимость величин скоростей реакции

К сожалению, во многих случаях воспроизводимость результатов при измерении скорости процесса на разных образцах одного и того же катализатора в данной лаборатории или на одном и том же образце катализатора в разных лабораториях часто достаточно плоха. Некоторые расхождения, естественно, вызваны ошибками эксперимента. Однако необходимо допустить, что отсутствие воспроизводимости обусловлено возможной зависимостью природы и числа активных мест поверхности от размера и формы частиц катализатора, следовательно, способ его приготовления и предварительной обработки чувствительным образом влияют на скорость реакции.

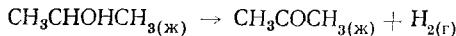
ТАБЛИЦА 1

Сопоставление начальных скоростей реакций ( $N_0$ ) дегидрирования изопропилового спирта, полученных разными исследователями при  $82^\circ$

Катализатор	$N_0$ , сек. <sup>-1</sup>	Ссылки на литературу
Борид никеля	0,10	8
Скелетный никель	0,15	16,17

прекрасной воспроизводимости на образцах металлических катализаторов, различающихся способом приготовления, размерами кристаллов и природой носителя.

Рассмотрим несколько примеров. В случае жидкофазного дегидрирования изопропилового спирта в ацетон



хорошее совпадение скоростей реакций, выраженных относительным числом оборотов  $N$  (см. выше), получено двумя разными группами исследователей, работавших с никелевыми порошками, приготовленными совершенно различными методами (табл. 1). В этом примере, как и в последующих, величины  $N$  рассчитываются в предположении, что все атомы металла на поверхности являются катализически активными в рассматриваемых реакциях. Поскольку для сравниваемых катализаторов в каждом примере делается одно и то же предположение, это не влияет на окончательные выводы. Хотя, как указано выше, использование величин  $N$  делает необходимым подобное предположение, однако эти величины весьма удобны, поскольку они получаются путем легко осущес-

ствляемых измерений скоростей и выражаются лишь в обратных секундах. Средняя плотность мест поверхности здесь и далее принимается равной  $10^{15} \text{ см}^{-2}$ , что приемлемо для большинства поверхностей, если нет дополнительной информации о природе доступных для катализа плоскостей кристаллов.

Следующий пример относится к реакциям изомеризации неопентана в изопентан и гидрогенолиза неопентана в изобутан и метан в присутствии нанесенных платиновых катализаторов различного генезиса.

Как видно из табл. 2, начальные скорости обеих параллельных реакций, выраженные величинами  $N$  на обоих катализаторах, хорошо согла-

ТАБЛИЦА 2

Сопоставление начальных скоростей ( $N_0$ ) и селективности ( $S$ ) процесса изомеризации и гидрогенолиза неопентана  $^{18}$  на разных платиновых катализаторах при 1 атм,  $300^\circ$  и 10 %  $\text{H}_2$

Катализатор	$N_0 \text{ сек.}^{-1}$		$S$
	изомеризации в изопентан	гидрогенолиза до изобутана и метана	
0,2 % Pt на $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ фирма Эссо, получен пропигкой платинохлористоводородной кислотой	3,4	2,3	1,5
0,6% Pt на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , промышленный катализатор фирмы Кельтен	2,8	1,9	1,5

суются. Селективность оказывается также одинаковой в пределах ошибки опыта. Эти данные явно не согласуются с широко распространенным мнением о том, что приготовление катализаторов есть искусство и свойства их зависят от трудно контролируемых или неизвестных обстоятельств. В приведенном примере число мест поверхности платины было получено из данных по селективной хемосорбции водорода, как это описано в работе <sup>19</sup>. Заметим, что размеры частиц кристаллитов платины, взятой для данного примера, были таковы, что, по-видимому, не возникает вопрос о пригодности здесь метода хемосорбции, используемого для определения поверхности платины.

Однако в последние годы стало очевидным, что определение поверхности твердых тел при размерах частиц менее 1  $\text{нм}$  представляет трудную проблему. В частности, поразительно расходятся данные Бенсона и автора обзора <sup>20</sup>, с одной стороны, и Мирса и Хэнсфорда <sup>21</sup>, — с другой. Расхождения величин относительной адсорбции водорода и кислорода на диспергированной платине можно объяснить, используя новые данные <sup>22</sup>. Эти результаты показывают, что по мере приближения размера частиц к размерам порядка 1  $\text{нм}$  число адсорбированных на поверхности атомов кислорода становится меньше, чем число хемосорбированных атомов водорода в идентичных условиях. Такое наблюдение, если оно будет подтверждено дальнейшими исследованиями, представляет большой интерес как для метода определения поверхности путем селективной хемосорбции, так и четко показывает существенное влияние размеров частиц на катализитическую активность. Подобное влияние в реакциях окисления (но не в реакциях с участием водорода) ранее наблюдал Полторак <sup>23</sup>. Эффект воздействия размеров частиц на катализитическую активность будет обсуждаться в следующем параграфе.

Поскольку всегда возможно влияние загрязнения поверхности, размеров частиц и природы носителя на активность катализатора, интерес-

но сравнивать величины  $N$ , полученные для одного и того же металлического катализатора в виде порошка и на носителе, с величинами  $N$  для сублимированных пленок металла. Последнее разумно принять за эталон, так как поверхность их, по крайней мере до начала опыта, можно считать атомно чистой. Существенно, что здесь исключается влияние носителя, а размеры частиц в пленках не выходят за пределы 10—100  $\text{nm}$ , т. е. не слишком малы и не слишком велики. В табл. 3 и 4 приведены соответствующие результаты для золота и платины.

ТАБЛИЦА 3

Сопоставление скоростей реакции  $k$  гидрирования циклогексена на золотых катализаторах разного генезиса при  $P_{\text{C}_6\text{H}_{10}} = 2$  тора,  $P_{\text{H}_2} = 20$  тор и  $254^\circ$

Катализатор	$N \cdot 10^3$ , сек. <sup>-1</sup>	Ссылки на литературу
Порошок Au	6,0	24
Сублимированные пленки Au	5,4	25

ТАБЛИЦА 4

Сопоставление скоростей реакций гидрирования этилена при  $P_{\text{C}_2\text{H}_4} = 23$  тора,  $P_{\text{H}_2} = 152$  тора

Катализатор	Температура, °C, при кото- рой достигает- ся $N = 1$ сек. <sup>-1</sup>	Ссылки на литературу
0,5% Pt/SiO <sub>2</sub>	—34	26
Сублимирован- ные пленки Pt	—37	27

Как видно, в обоих случаях результаты согласуются вполне удовлетворительно. Вероятно, можно найти и другие многочисленные примеры такого типа, но и приведенные данные достаточно многообразны и позволяют сделать некоторые выводы.

Во-первых, несмотря на то, что кинетические уравнения и механизмы для всех реакций на всех катализаторах все еще дебатируются, можно получать вполне воспроизводимые скорости реакций даже на активных твердых катализаторах (по крайней мере на металлах), если эти величины измеряются должным образом. Во-первых, прежде чем делать выводы о наличии определенного эффекта (например, о влиянии размера частиц, той или иной формы взаимодействия с носителем), при сравнении результатов, полученных в разных исследованиях, необходимо проверить, сопоставимы ли выраженные конкретно величины скорости реакции. К сожалению, в литературе слишком редко проводятся такие сопоставления, а скорости реакций выражаются в произвольных единицах. Наконец, использование величин относительного числа оборотов реакции  $N$  в гетерогенном катализе, хотя и базирующееся в каждом случае на принятии некоторой определенной плотности мест поверхности (выбор чего должен быть тщательно обоснован), существенно облегчит сравнение с гомогенным. Подобные количественные сопоставления в ближайшем будущем следует проводить как можно шире.

## 6. Структурно-нечувствительные и -чувствительные реакции на металлах

Даже сравнение только величин скоростей реакций позволяет получать широкую информацию. Действительно, если хотя бы в благоприятных условиях результаты, находимые для катализаторов на носителях, соответствуют ожидаемым из данных для чистых металлов, тогда большое количество недавно выполненных работ, по нанесенным катализаторам приобретает особое значение с теоретической точки зрения. Эти работы, проведенные за последние 5 лет в разных лабораториях, имеют

то преимущество, что оказалось возможным варьировать средний размер частиц нанесенного металла от 1 до 10 нм<sup>19</sup>. Особенно обширны и убедительны исследования, проведенные в работах<sup>28</sup> и<sup>29</sup>. В них изменились скорости разных реакций (гидрирования бензола, изомеризации и дегидроциклизации *n*-гексана) в присутствии различных металлов (никель, платина, палладий) на разных носителях (окислы магния, алюминия, алюмо- и магний-силикаты) при изменении среднего размера частиц металла в пределах от 1 до 10 нм. Для каждой из этих реакций на данном металле величина *N* не зависит от размера частиц. Такие реакции были названы структурно нечувствительными («гибкими»)<sup>30</sup>.

Значение этих и подобных результатов, полученных в других лабораториях (см. обзор<sup>19</sup>), простирается весьма далеко. Достоверно установлен сам факт существования структурно нечувствительных реакций на металлах. Легко можно показать, что если размер кристаллитов металла возрастает от 1 до 10 нм, то относительное количество мест поверхности с различными координационными числами заметно изменяется<sup>23</sup>. Поэтому важно использовать результаты, получаемые путем интерпретации данных по структурно нечувствительным реакциям на металлах. Величины *N* для данной реакции на данном металле оказываются одинаковыми на кристаллатах, диспергированных почти до 100% и для больших кристаллов, имеющих свойства компактного металла. Для небольших кристаллов, где почти все атомы находятся на поверхности, естественно ожидать, что такие поверхностные атомы проявляют себя индивидуально и сохраняют свои атомные характеристики при взаимодействии с адсорбированными молекулами. Это относится и к более крупным кристаллам, поверхностные атомы которых также можно рассматривать как изолированные от остального металла при их взаимодействии с хемосорбированными атомами и молекулами. Данные выводы согласуются с развивающимися в последнее время представлениями, подчеркивающими важность теории атомных орбиталей и теории поля лигандов в рассмотрении свойств отдельных поверхностных атомов переходных металлов<sup>31-33</sup>. Очевидно, дальнейшие исследования, проводимые с нанесенными металлическими частицами, особенно если они очень малы и диспергирование их близко 100%, будут способствовать расширению наших представлений о реакционной способности поверхности компактных металлов, включая и монокристаллы. В таком виде это утверждение принимается не всегда, несмотря на то, что в обратной форме оно является просто трюизмом.

С другой стороны, одна из традиционных концепций активных центров, особенно для металлических катализаторов, исходила из того, что для образования связей с определенными адсорбирующими веществами необходимо наличие специальных мест с соответствующим числом ближайших соседних атомов (например, два, три, пять, шесть) и специфической геометрией решетки. В этом случае катализитическая реакция должна быть структурно чувствительной. Можно ожидать, что скорость такой реакции, отнесенной к единице поверхности металла, будет зависеть от размера и формы частиц и, вероятно, определенной эпитаксии между металлом и носителем. Несмотря на многочисленные попытки идентифицировать такие специфические места поверхности, нельзя считать, что в этом был достигнут явный успех и получено прямое доказательство их существования для какого-либо конкретного примера.

Возвращаясь к рассмотрению процесса превращений неопентана (табл. 2) на платиновом катализаторе, нанесенном на пористый графитированный уголь<sup>2</sup>, следует отметить, что этот случай интересен тем, что

одновременно протекают две реакции — гидрогенолиз и изомеризация, которые могут контролироваться одновременно. При этом если после предварительной обработки скорость изомеризации остается постоянной, а гидрирования — изменяется, то можно считать, что влияние такой обработки не связано просто с удалением или привнесением поверхностных загрязнений. Такое утверждение подкрепляется тем, что катализатор подвергался многократной обработке кислородом для выжигания углеродных вкраплений на поверхности металла. В ходе этой обработки активность металла в отношении обеих реакций возрастает на два порядка, а селективность, т. е. отношение скорости изомеризации к скорости гидрогенолиза, остается постоянной.

В табл. 5 приведены полученные после такой предварительной обработки катализатора данные, когда селективность изменялась в том же

ТАБЛИЦА 5

**Изменение селективности платинового катализатора (1% Pt) на угле (Spheron-6) относительно реакции изомеризации неопентана**

Обработка катализатора	Степень диспергирования, %	$N \cdot 10^3$ , сек. <sup>-1</sup> , в направлении		Селективность
		изомеризации	гидрогенолиза	
Восстановлен водородом при 500° Те же с последующим прокаливанием в вакууме при 900° С	35	0,86	0,34	2,5
	35	0,26	0,02	13

процессе превращения неопентана. Здесь обработка благоприятствует возникновению равновесной формы кристаллитов платины, но без изменения их размеров. В этом отношении наши опыты с нанесенным катализатором хорошо согласуются с проведенными Андерсоном и Эвери<sup>34</sup> на пленках. Эти авторы объясняют изменение селективности в отношении изомеризации на ориентированных платиновых пленках тем, что молекула неопентана может адсорбироваться либо на двух местах поверхности металла в положении 1, 3, либо на трех местах. В последнем случае, который геометрически возможен только на гранях (111) кристалла или на триплетных местах, окружающих плоскость (111), неопентан обычно не крекируется так быстро, как при адсорбции на двух центрах. Поэтому селективность в отношении изомеризации должна возрастать вследствие снижения скорости крекинга или гидрогенолиза. Пятикратное возрастание селективности, иллюстрируемое табл. 5, должно быть обусловлено увеличением концентрации триплетных поверхностных центров после предварительной обработки кристаллитов платины при высокой температуре. Тем самым создаются благоприятные условия, при которых селективность существенно изменяется в результате изменения скоростей одной из параллельных реакций. Это становится очевидным благодаря упомянутой работе Андерсона и Эвери, касающейся пленок. Последнее делает описанный пример столь же убедительным, как и любые другие приведенные в литературе новые данные относительно существования активных центров структурно-чувствительных реакций в присутствии нанесенных катализаторов.

При такой явной структурной чувствительности селективности реакции превращений неопентана на разных платиновых катализаторах кажется особенно поразительным совпадение селективности в тех же реакциях на других платиновых катализаторах, как это следует из табл. 2. Оно может быть объяснено тем, что оба катализатора характеризова-

лись близкими величинами дисперсности платины и были подвергнуты одинаковой обработке.

Таким образом, всестороннее использование величин  $N$ , даже без дальнейшей кинетической информации, позволяет *a posteriori* сделать некоторые интересные выводы относительно структурно-нечувствительных или -чувствительных реакций на металлических катализаторах. Еще более интересная задача — предсказать, будет ли реакция на данном металле структурно-нечувствительной или -чувствительной.

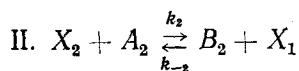
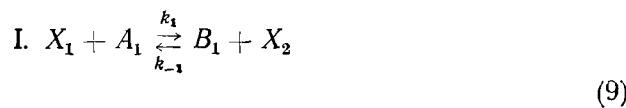
Зинфельтом с сотрудниками в работах, являющихся частью систематических исследований процессов гидрогенолиза на переходных металлах, приведены данные для реакции гидрогенолиза этана в метан в присутствии нанесенного родия. Скорость реакции на этом катализаторе, отнесенная к единице поверхности металла, возрастает в 2—4 раза, если размер кристаллитов увеличивается от 1 до 4 нм<sup>35</sup>. Значит ли это, что реакция структурно-чувствительна, а если да, то почему? Может быть, следует ожидать изменений свойств металла при очень малых размерах частиц в результате образования поверхностного карбida, как это обсуждалось выше для случаев образования окисных слоев на очень малых частицах платины? Наконец, возможно также, что стехиометрия хемосорбированных слоев водорода, являющаяся основанием для оценки величин поверхности металла, изменяется с размерами частиц, если они становятся очень малыми. Это — интересные нерешенные вопросы, которые могут быть заданы, поскольку имеются количественные изменения скоростей реакций.

### 7. Двухстадийные реакции на идеальных поверхностях

Под идеальной поверхностью подразумеваем поверхность, места которой относительно друг друга идентичны как кинетически, так и термодинамически, причем взаимодействие между адсорбированными частицами отсутствует. Это соответствует первоначальной модели Ленгмюра. В общем виде реакции



протекающей в две стадии, с участием свободных мест поверхности катализатора  $X_1$  и занятых мест  $X_2$ :



в стационарном состоянии, т. е. при равенстве скоростей стадий  $r_1 = r_{11}$  и сохранении постоянства количества мест поверхности  $(X_1) + (X_2) = (L)$ , имеем кинетическое уравнение:

$$r = (L) - \frac{k_1 k_2 (A_1) (A_2) - k_{-1} k_{-2} (B_1) (B_2)}{k_1 (A_1) + k_{-2} (B_2) + k_2 (A_2) + k_{-1} (B_1)} \quad (10)$$

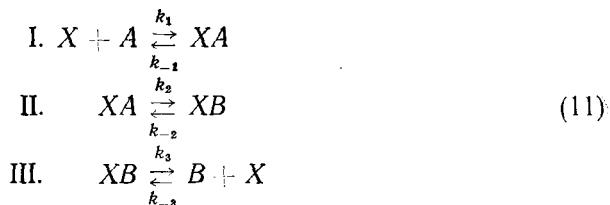
В это уравнение, кроме обычного количества мест  $(L)$ , входят константы скоростей обеих стадий в прямом ( $k_1$  и  $k_2$ ) и в обратном направлениях ( $k_{-1}$  и  $k_{-2}$ ) \*. Уравнение (10) легко обобщается для любого числа ста-

\* Уравнение (10) было получено Темкиным<sup>64</sup>, который впервые рассмотрел кинетику двухстадийных реакций, удовлетворяющих указанным здесь условиям. (Прим. ред. перевода)

дий, если каждая из них протекает с участием только одного свободного или занятого места поверхности<sup>2</sup>.

Так, для трехстадийной реакции можно получить кинетическое уравнение, аналогичное уравнению (10), но с 6 константами скоростей стадий, причем числитель выражается соответственно закону действующих масс, а знаменатель содержит 6 слагаемых. Очевидно, такое уравнение слишком громоздко. Для его упрощения в общем случае могут быть сделаны два предположения: наличие лимитирующей стадии и преимущественное образование одной из промежуточных адсорбированных форм. Лимитирующая стадия возникает, когда практически все изменение свободной энергии реакции происходит в этой стадии, в то время как остальные стадии являются квазиравновесными<sup>2</sup>. Более общее определение, справедливое и для случая, когда реакция достигает равновесия, было дано Вагнером<sup>36</sup>. Понятие преимущественно адсорбированной промежуточной формы интуитивно очевидно: среди всех адсорбированных форм имеется одна, концентрация которой настолько велика по сравнению с концентрациями других форм, что ими можно пренебречь.

Учитывая эти упрощающие предположения, многие реакции, протекающие через большое число стадий, кинетически можно трактовать как двухстадийные. Тогда кинетическое уравнение будет содержать константы скоростей только двух стадий, сами по себе или их отношения (т. е. константы равновесия). Можно здесь считать, что все другие стадии кинетически не значимы. Это является очень большим упрощением, за которое мы платим хорошо известной неоднозначностью кинетики. Последнее может быть иллюстрировано простой реакцией изомеризации  $A \rightleftharpoons B$ , протекающей в три стадии<sup>2</sup>:



где  $X$  — свободное место поверхности.

Легко показать, что при достаточном удалении от равновесия кинетика изомеризации для 4 различных случаев, иллюстрируемых табл. 6, описывается уравнением:

$$r = (L) \frac{a(A)}{1 + b(A)} \quad (12)$$

отвечающим простейшей форме уравнения Ленгмюра — Хиншельвуда или Михаэлиса — Ментена. Однако при этом в трех случаях постоянные  $a$  и  $b$  имеют совершенно разный смысл. Эти 4 случая можно, с точки зрения кинетики, разделить на две группы. Для первой группы предполагается, что все три стадии необратимы, преимущественно адсорбированной формой является  $XB$ ; в этом случае  $a = k_1$  и  $b = k_1/k_2$ . Такой подход легко обобщить для реакций с любым количеством стадий. Отсюда вытекает теорема I:

Для катализической реакции с последовательностью из необратимых стадий в любом их числе, если промежуточным соединением, участвующим в последней стадии, является преимущественно адсорбированная

форма, в этой последовательности только две стадии — первая и последняя — существенны с кинетической точки зрения.

Вернемся к рассматриваемому в табл. 6 примеру, перейдя ко второму случаю, где преимущественно адсорбированной формой является  $XA$ . Как видно из табл. 6, если вторая стадия является лимитирующей (случай 2а), параметры кинетического уравнения (12) содержат только константы, относящиеся к первым двум стадиям. Следовательно, здесь также лишь эти две стадии оказываются кинетически существенными.

Интересно сопоставить случаи 1 и 2а. Они различаются прежде всего характером первой стадии — либо необратимой, либо практически рав-

ТАБЛИЦА 6

**Неоднозначность каталитической кинетики: интерпретация кинетического уравнения (12) трехстадийной реакции изомеризации (11) для разных случаев**

№№ п/п	Преимущественно адсорбированная форма	Стадии			Значения констант уравнения (11)	
		медленные необратимые	медленные обратимые	практически равновесные	<i>a</i>	<i>b</i>
1	$XB$	1, 2 и 3	—	—	$k_1$	$k_1/k_2$
2а	$XA$	2	—	1 и 3	$K_1 k_2$	$K_1$
2б	$XA$	3	2	1	$K_1 \frac{k_2 k_3}{k_{-2} k_{-3}}$	$K_1$
2в	$XA$	2 и 3	—	1	$K_1 k_2$	$K_1$

Примечание:  $K_1 = \frac{k_1}{k_{-1}}$  (константа адсорбционного равновесия стадии 1).

новесной. В соответствии с этим, параметр *b* представляет собою отношение констант скоростей обеих стадий или же отношение констант скоростей адсорбции и десорбции исходного вещества *A*. Действительно, в первом случае равновесная адсорбция не предполагается и реагент *A* десорбируется только в виде продукта *B*. Напротив, во втором случае реагент *A* до реакции адсорбируется и десорбируется многократно, вследствие равновесной адсорбции. Оба случая приводят формально к одному кинетическому закону. Естественно ожидать, что хемосорбция, приводящая к молекулярной перегруппировке, часто может быть необратимой, так что первый случай возможен во многих ситуациях, хотя лишь на основании формы кинетической зависимости предполагается наличие адсорбционного равновесия.

Рассмотрим случай 2б, в котором первая стадия — квазиравновесная, вторая — медленная, обратимая, а третья — необратимая, при сохранении вещества  $XA$  в качестве преимущественно адсорбированной формы. Из табл. 6 следует, что здесь в параметр *a* входят константы, характеризующие скорости всех стадий, т. е. все три стадии определяют кинетические закономерности процесса. Такой пример описан Хайтровером и Холлом<sup>37</sup> для изомеризации циклопропана на алюмосиликате. Однако для реакции изомеризации метилциклопропана по данным этих же авторов  $k_3 \gg k_{-2}$ , т. е. стадия II схемы (11) может рассматриваться как необратимая (случай 2в). Тогда кинетические параметры *a* и *b*, как и в случае 2а, зависят только от констант первых двух стадий (см. табл. 6). Следовательно, на основании только кинетического закона нельзя различить случаи двухстадийных реакций 2а и 2в. Это положение является общим и позволяет сформулировать теорему II:

В катализитической реакции, состоящей из последовательных стадий, все стадии, протекающие после необратимой стадии, в которой участвует преимущественно адсорбированная форма, не существенны с кинетической точки зрения.

Так, в случаях 2а и 2в невозможно по форме кинетического закона сделать какие-либо выводы о характере третьей стадии — обратима она или необратима. Равным образом, нельзя из параметров кинетического уравнения найти величины констант скорости этой стадии. Другими словами, третья стадия не имеет кинетического смысла.

Случаи, характеризуемые теоремами I и II, ни в коей мере не исчерпывают возможностей сведения многостадийных реакций к двухстадийным. Еще одна вероятная ситуация может быть описана теоремой III:

Все равновесные стадии, протекающие после лимитирующей стадии с образованием в них преимущественно адсорбированной формы, можно объединить в одно общее равновесие, определяющее концентрацию этой формы. Напротив, все равновесные стадии, предшествующие лимитирующей стадии, в которой реагирует преимущественно адсорбированная форма, могут быть объединены аналогичным образом в одно равновесие\*.

ТАБЛИЦА 7  
Некоторые параметры кинетических уравнений

Физический смысл	Символ	Размерность	Характеристика	Примечание
Константа скорости адсорбции на одном центре поверхности	$k_a$	$\text{см}^3\text{сек}^{-1}$	$k_a = A_a e^{-E_a/RT}$	$A_a(L) < 10^4 \text{ см сек}^{-1}$
Константа скорости десорбции с одного центра поверхности	$k_d$	$\text{сек}^{-1}$	$k_d = A_d e^{-E_d/RT}$	$A_d(L) < 10^{28} \text{ см}^{-2}\text{сек}^{-1}$
Константа скорости мономолекулярной поверхностной реакции	$k_u$	$\text{сек}^{-1}$	$k = A e^{-E_u/RT}$	$A(L) < 10^{28} \text{ см}^{-2}\text{сек}^{-1}$
Константа скорости бимолекулярной поверхностной реакции (или десорбции с двух центров)	$k_b$	$\text{см}^2\text{сек}^{-1}$	$k_b = A_b e^{-E_b/RT}$	$A_b < 10^{-4} \text{ см}^2\text{сек}^{-1}$
Константа адсорбционного равновесия <sup>39</sup>	$K_a$	$\text{см}^3$	$K_a = e^{\frac{\Delta S_a^0}{R}} e^{-\frac{\Delta H_a^0}{RT}}$ 0 < $-\Delta S_a^0 < S_{\text{газ}}^0$ (станд. энтропия в газообразном состоянии при 1 atm) <sup>8</sup>	
Константа равновесия поверхностных стадий	$K_s$	—	$K_s = e^{\frac{\Delta S_s^0}{R}} e^{-\frac{\Delta H_s^0}{RT}}$	—

\* Описание многостадийных реакций двухстадийными схемами, если все стадии, кроме двух, практически равновесные, см. <sup>65</sup>. (Прим. ред. перевода)

Пример такого возможного упрощения будет обсуждаться ниже при рассмотрении реакции синтеза аммиака. Учитывая неопределенность кинетических уравнений, иллюстрируемую простым примером реакции изомеризации, очень важно проверить не только пригодность предлагаемого кинетического уравнения, но, что еще более существенно, выяснить физический смысл параметров этого уравнения. Наиболее общие параметры приводятся в табл. 7.

В настоящее время такие параметры могут быть найдены по-прежнему по кинетическим уравнениям, так как их не удается получить на основании экспериментальных исследований отдельных стадий процессов, с одновременным выяснением характеристик промежуточных поверхностных соединений. Хотя в этом направлении достигнуты известные успехи, например, применение релаксационных методов<sup>38</sup>, однако методы получения прямой информации о кинетике элементарных стадий в гетерогенном катализе примерно на 40 лет отстают по сравнению с прогрессом в изучении кинетики реакций с участием свободных радикалов.

В настоящее время для того, чтобы исключить нежелательные параметры уравнений, руководствуются лишь общими положениями термодинамики и теории переходного состояния, следствия из которых сформулированы в табл. 7. Основным препятствием для дальнейшего прояснения в теоретическом анализе кинетических параметров гетерогенных каталитических реакций все еще остается проблема неоднородности поверхности. Чтобы воспринять смысл параметров, полученных из уравнений скоростей реакций в предположении об однородности поверхности катализатора, необходимо понять кинетические следствия, вытекающие из представлений о неоднородности каталитических поверхностей.

## 8. Двухстадийные реакции на неоднородных поверхностях

Если принять, что разные места поверхности неравноценны как термодинамически, так и кинетически, но сохранить предположение об отсутствии взаимодействия между адсорбированными частицами, то можно вывести соответствующие кинетические уравнения, однако только для двухстадийных реакций. Поэтому возможность описания столь многих реакций двухстадийными схемами, как это было показано выше, оказывается весьма благоприятной. Подробный вывод общего кинетического уравнения двухстадийных реакций на неоднородных каталитических поверхностях<sup>\*</sup> дан в другом месте<sup>2</sup>, здесь же только перечислены основные предпосылки и обсуждены результаты. Описанный здесь подход основан на общей теории Темкина<sup>\*</sup> в том виде, в котором она недавно обсуждалась Хамоумой<sup>40</sup>.

Вновь рассмотрим двухстадийную последовательность, описанную уравнением (10) для реакции на неоднородной поверхности. Это уравнение остается в силе и для бесконечно малого количества мест на единицу поверхности  $ds'$ , для которых их интересующие нас свойства  $P$  изменяются от  $P$  до  $P + dP$ .

Тогда скорость реакции на всей поверхности выразится уравнением:

$$r = \int \frac{k_1 k_2 (A_1) (A_2) - k_{-1} k_{-2} (B_1) (B_2)}{k_1 (A_1) + k_{-2} (B_2) + k_2 (A_2) + k_{-1} (B_1)} ds' \quad (13)$$

\* См.<sup>64-67</sup>. (Прим. ред. перевода)

с условием нормализации

$$\int ds' = (L) \quad (14)$$

или напротив, при  $s = s'/(L)$

$$\int_0^1 ds = 1 \quad (15)$$

Теперь следует принять, какое свойство  $P$  варьируется по всей поверхности и какова аналитическая форма функции распределения этого свойства. В качестве  $P$  выбрано стандартное сродство  $A^0$  первой стадии в адсорбционном направлении, т. е. так, как это предусмотрено общей схемой. Тогда функция выражается долей мест  $ds$  со значениями в пределах от  $A^0$  до  $A^0 + dA^0$ :

$$ds = a e^{-\frac{\gamma A^0}{RT}} d\left(\frac{A^0}{RT}\right) \quad (16)$$

где  $a$  — коэффициент пропорциональности, определяемый условием нормализации (15),  $\gamma$  — параметр, характеризующий показатель степени изотермы Фрейндлиха:

$$\theta = \text{const} \cdot p^\gamma \quad (17)$$

( $\theta$  — степень покрытия поверхности газом при равновесном давлении  $p$ ). Равенство (16) соответствует экспоненциальному распределению неоднородности поверхности в отношении сродства  $A^0$ . Следующей ступенью является соотнесение  $A^0$  с реакционной способностью или катализитической активностью, для чего используется соотношение Бренстеда:

$$k_1 = \text{const} \cdot K_1^a = \text{const} \cdot e^{a A^0 / RT} \quad (18)$$

где  $a$  — так называемый «коэффициент переноса»\*, часто близкий  $1/2$ . Если принять, что тот же коэффициент переноса справедлив и для второй стадии, протекающей справо налево, т. е. также в адсорбционном направлении, то равенство (18) (и аналогичные выражения для других констант скорости) после подстановки в уравнение (13), с учетом зависимостей (15) и (16), приводит к общему уравнению:

$$r = \frac{\gamma(L)}{e^{\gamma f} - 1} \cdot \frac{k_1^0 k_2^0 (A_1) (A_2) - k_{-1}^0 k_{-2}^0 (B_1) (B_2)}{[k_1^0 (A_1) + k_{-2}^0 (B_2)]^m [k_2^0 (A_2) + k_{-1}^0 (B_1)]^{1-m}} \cdot \int_{u_0}^{u_0 e^f} \frac{u^{-m}}{1+u} du \quad (19)$$

В этом уравнении приняты следующие обозначения:

$$m = a - \gamma \quad (20)$$

и

$$f = \frac{1}{RT} [A_0^0 - A_1^0] \quad (21)$$

\* Этот термин введен Темкиным<sup>66</sup> по аналогии с электрохимическими процессами, где тоже был приведен вывод уравнения (21). В советской литературе применяется также термин «коэффициент соотношения линейности»<sup>65</sup>. (Прим. ред. перевода).

где индексы 0 и 1 означают величины, относящиеся соответственно к верхней и нижней границам интервала изменений сродства  $A^0$ . Вспомогательная переменная  $u$  определяется как отношение концентраций свободных и занятых мест поверхности:

$$u = \frac{(X_1)}{(X_2)} \quad (22)$$

Индексы 0 у величин констант скоростей в уравнении (19) здесь относятся также к значениям, соответствующим  $u=u_0$ .

Наконец, предполагается, что для достаточно больших значений  $A^0$  и  $f$  величина  $u_0$  мала (т. е. покрытие мест с большим сродством  $A_0^0$  очень велико), а произведение  $u_0 e^f$  велико (незначительное покрытие мест с малым сродством  $A_1^0$ ). Тогда пределы интегрирования в уравнении (19) становятся с хорошим приближением  $u_0=0$  и  $u_0 e^f=\infty$ . При этом уравнение (19) превращается в следующее:

$$r = \frac{\gamma(L)}{e^{yf}-1} \cdot \frac{\pi}{\sin m\pi} \cdot \frac{k_1^0 k_2^0 (A_1) (A_2) - k_{-1}^0 k_{-2}^0 (B_1) (B_2)}{[k_1^0 (A_1) + k_{-2}^0 (B_2)]^m [k_2^0 (A_2) + k_{-1}^0 (B_1)]^{1-m}} \quad (23)$$

В пределе, когда  $\gamma \rightarrow 0$ , уравнение (23) становится более простым:

$$r = \frac{1}{f} \frac{\pi}{\sin a\pi} \frac{k_1^0 k_2^0 (A_1) (A_2) - k_{-1}^0 k_{-2}^0 (B_1) (B_2)}{[k_1^0 (A_1) + k_{-2}^0 (B_2)]^a [k_2^0 (A_2) + k_{-1}^0 (B_1)]^{1-a}} \quad (24)$$

что соответствует равномерному распределению, как видно из уравнения (16) подстановкой в него  $\gamma=0$ . Физически этот случай совпадает с отвечающим изотерме адсорбции Темкина

$$\theta = \frac{1}{f} \ln \text{const} \cdot p \quad (25)$$

Более подробно этот вопрос рассматривался в другом месте<sup>40</sup>.\*

Теперь сравним кинетическое уравнение (10), полученное для двухстадийной реакции на идеальной поверхности, с уравнением (23) или (24) для той же двухстадийной реакции на неоднородной поверхности при распределении неоднородности, отвечающем соответственно изотермам Фрейндлиха и Темкина. Очевидно, что если не принимать во внимание численные коэффициенты, которые можно округлить до обычно известной плотности мест ( $L$ ), то оба уравнения, описывающие реакцию на неоднородной поверхности при равномерном и экспоненциальном распределении неоднородности будут идентичны по форме. Кроме того, в большинстве случаев было бы очень трудно отличить эти уравнения от уравнения скорости реакции на идеальной поверхности. Действительно, числители уравнений одинаковы, а знаменатели содержат одни и те же слагаемые, хотя и различным образом расположенные в обоих случаях. Если, кроме того, дополнительно принять, что реакция протекает через лимитирующую стадию или что в реакции участвует преимущественно адсорбированная форма, то сходство будет еще большим. Как будет показано на примере реакции синтеза аммиака, применение этих уравнений не ограничивается двухстадийными схемами, когда каждая стадия в каждом направлении включает только одно промежуточное поверхностное соединение, такие уравнения могут быть успешно использованы и для других реакций.

\* См.<sup>65, 67</sup>. (Прим. ред. перевода)

Этот результат, важный как только можно себе представить, является не единственным полезным итогом интерпретации кинетики процессов на неоднородных поверхностях, данной Темкиным. Отметим некоторые следствия.

Во-первых, можно показать, что если имеется набор катализаторов, характеризующихся идеальной поверхностью, на которых протекает реакция по двухстадийной схеме, и если принять в соотношении Бренстеда (18) значение  $\alpha = \frac{1}{2}$ , то наиболее активным идеальным катализатором будет тот, для которого  $(X_1) = (X_2)$ , т. е. при половинном покрытии поверхности промежуточными соединениями<sup>2</sup>. Этот вывод Темкина можно рассматривать как кинетическое подтверждение гипотезы Сабатье о промежуточных соединениях, которые должны быть связаны с поверхностью с достаточной энергией, но не слишком прочно.

Подобным образом, на неоднородной поверхности при равномерном распределении ( $\gamma = 0$ ), наибольший вклад в скорость реакции из всего набора мест вносят такие, для которых  $\theta = \frac{1}{2}$ . Тогда, если степень неоднородности достаточно велика (например около 10) и коэффициент  $\alpha$  мало отличается от 0,5, то реакция на всей поверхности будет протекать также при общем покрытии  $\theta$ , близком к  $\frac{1}{2}$  (см. например<sup>2</sup>) \*.

Далее, для неоднородной поверхности при  $\gamma = 0$  и  $\alpha = \frac{1}{2}$  относительный вклад мест с наибольшим и наименьшим сродством одинаков для двухстадийной реакции изомеризации  $A \rightarrow B$ , в которой адсорбция исходного вещества  $A$  является лимитирующей стадией, а промежуточное соединение  $X_2$  — преимущественно адсорбированной формой (см.<sup>2</sup>). Этот парадоксальный результат понятен, если учесть, что скорость адсорбции пропорциональна константе скорости  $k_a$  и доле свободных мест ( $1 - \theta$ ). При высоком значении сродства константа скорости будет велика, но число доступных мест мало. Противоположная ситуация будет справедлива для мест с низкими величинами сродства. Для обсуждаемого здесь простого случая можно показать, что оба продукта действительно идентичны в отношении мест с наибольшим и наименьшим сродством. Следовательно, центры, для которых можно ожидать совершенно разное поведение, что и наблюдается при изучении хемосорбции, становятся идентичными по своему поведению в катализической реакции. Кроме того, отношение величин сродства для мест с предельными его значениями, равное  $e^s$ , становится для отношения констант скорости равным только  $e^{s/2}$  благодаря соотношению Бренстеда и уменьшается еще до  $e^{s/4}$  для сравнимых скоростей катализических реакций за счет произведения активности и доступности центров<sup>41</sup>.

По этой же причине в случае общей двухстадийной реакции, описываемой уравнениями (23) и (24), сохраняется концепция лимитирующей стадии. Это может быть просто показано сравнением скоростей стадий I и II в прямом направлении:

$$\frac{r_I}{r_{II}} = \frac{k_1(X_1)(A_1)}{k_2(X_2)(A_2)} = u \frac{k_1}{k_2} \frac{(A_1)}{(A_2)} \quad (26)$$

Подстановка соответствующих значений констант скорости, зависящих от  $s$ , подтверждает, что выражение  $u(k_1/k_2)$  не зависит от  $s$ . Отсюда, если для реакции на одном типе мест величины  $r_I$  намного больше (или меньше), чем  $r_{II}$ , то такое неравенство указывает на определенную лимитирующую стадию и сохраняется для центров всех типов<sup>42</sup>. Этот вывод, как и предыдущий, не следует считать общим, но если даже он

\* См.<sup>65</sup>. (Прим. ред. перевода)

справедлив для реакций, описываемых двухстадийной схемой, как это рассматривается в данном разделе, то все равно эти выводы представляют большой интерес, поскольку, как показано в предыдущем разделе, к таким реакциям относится большое количество более сложных процессов, с учетом часто оправданных упрощений.

В заключение отметим, что неоднородная поверхность ведет себя значительно менее неоднородно, чем это можно было бы вначале предположить с помощью исследований хемосорбции на двух различных кристаллографических плоскостях. Кинетические уравнения не изменяются резким образом за счет этой неоднородности, и иногда очень сходны с уравнениями реакций на идеальных поверхностях. Однако кинетические параметры, полученные из уравнений, справедливых для реакций на идеальных поверхностях, в конечном счете следует рассматривать как усредненные, а не как характеризующие специфику явлений на отдельных центрах. Это необходимо учитывать при оценке кинетических параметров на основе положений, приведенных в предыдущем разделе.

а. *Дегидрирование метилциклогексана.* Кинетика дегидрирования метилциклогексана в толуол на платиновом катализаторе, нанесенном на окись алюминия, изучалась в работе<sup>43</sup>. Это исследование четко изложено в книге Томсона и Уэбба<sup>44</sup>. Полученные данные были описаны простым кинетическим уравнением типа уравнения (11). Было найдено, что небольшие количества ароматических соединений проявляют лишь незначительное торможение скорости реакции. Отсюда следует заключить, что закономерности данной реакции скорее отвечают случаю I, чем IIa, т. е. что преимущественно адсорбированной формой является метилциклогексан, а не толуол. Действительно, если метилциклогексан адсорбируется обратимо, в виде, например, 1,2-диадсорбированной формы, то можно было бы ожидать, что ароматические соединения будут достаточно легко вытеснять его с поверхности и сильно тормозить скорость реакции. С другой стороны, если метилциклогексан адсорбируется необратимо и превращается через несколько кинетически не значимых стадий в адсорбированный толуол, то тогда ароматические соединения будут конкурировать только между собой (в виде адсорбированного толуола) и скорость будет тормозиться незначительно.

Анализ параметров кинетического уравнения *a* и *b* приводит к величинам констант скорости адсорбции метилциклогексана и десорбции толуола. Из экспериментально найденной величины энергии активации были вычислены по уравнению Аррениуса (6) предэкспоненциальные множители. Для десорбции значение  $A_d(L)$  оказалось равным  $3 \cdot 10^{28} \text{ см}^{-2} \text{ сек}^{-1}$ , оно лишь немного меньше максимальной величины, приведенной в табл. 7. Отсюда можно сделать вывод, что большая часть мест платины активна в данной реакции. Напротив, предэкспоненциальный множитель для константы скорости адсорбции метилциклогексана примерно в  $10^6$  раз меньше, чем максимальное значение его, приведенное в табл. 7. Поскольку основная часть платиновых мест, по-видимому, активна, коэффициент  $10^{-6}$  появляется, вероятно, вследствие весьма низкого стерического фактора.

В подтверждение предложенной интерпретации кинетических наблюдений интересно упомянуть исследование<sup>45</sup> дегидрирования циклогексана, проведенное на никелевом катализаторе в присутствии дейтерия при повышающихся температурах. При низких температурах, когда дегидрирование идет очень медленно, наблюдается образование дейтероциклогексанов. Выход их проходит через максимум около  $250^\circ$ , т. е. при температурах, при которых скорость дегидрирования начинает рез-

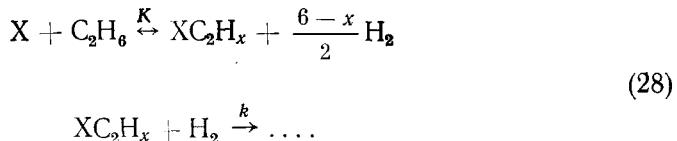
ко возрастать. В области температур около 350° реакция дегидрирования протекает быстро, но выход дейтероциклогексанов становится очень малым. Таким образом, циклогексан в обратимо адсорбированной форме, подвергающийся обмену<sup>46</sup>, по мере повышения температуры, оказывается все менее устойчивым, а форма, благоприятствующая дегидрированию, начинает преобладать и становится необратимой, так что дейтерированные циклогексаны исчезают. Следует отметить, что для этого случая, по-видимому, правильный вывод о природе двухстадийной реакции сделан на основе простых кинетических аргументов до того, как он был подтвержден более изящным исследованием с применением дейтерия.

б. *Гидрогенолиз этана*. Эта интересная реакция, простейшая из тех, в которых разрывается С—С-связь, была использована Чимино, Тейлором и Бударом<sup>47</sup> при изучении катализаторов, способствующих образованию С—С-связей, а именно промотированных окисью калия железных катализаторов синтеза Фишера—Тропша. В цитируемой работе предложена интерпретация кинетики реакции, характеризующейся разным порядком реакции по водороду — отрицательным или положительным, в зависимости от катализатора. Эту трактовку систематически использовал Зинфельт<sup>35</sup> для той же реакции на разных металлах переходной группы, а Аика и Озаки<sup>48</sup> недавно применили для объяснения кинетических эффектов влияния окиси калия при промотировании катализаторов синтеза аммиака. Поэтому представляет интерес обсудить работу<sup>46</sup> в свете рассматриваемых здесь кинетических принципов (тем более, что предложенное в этой работе истолкование кинетических данных критиковалось Кемболом<sup>49</sup>).

Степенное кинетическое уравнение реакций гидрогенолиза этана в метан, найденное в работе<sup>46</sup>, имеет следующий вид:

$$r = k (C_2H_6)^p (H_2)^q \quad (27)$$

Наблюдаемые значения порядка реакции  $p$  и  $q$  приведены в табл. 8. Для интерпретации физического смысла величин  $q$  принята двухстадийная схема:



где первая стадия — обобщенное равновесие адсорбции, а вторая стадия является лимитирующей, с участием преимущественно адсорбированной формы углеводородного фрагмента  $XC_2H_x$  (с содержанием водорода меньше, чем в исходном). Все последующие стадии образования метана кинетически несущественны, а потому они схемой не учитываются. Принципы, использованные при описании данной реакции двухстадийной схемой, вытекают из сформулированных выше теорем II и III. Обозначим

$$(M) = (C_2H_6)/(H_2)^{(6-x)/2}. \quad (29)$$

Тогда часть поверхности, покрытой преимущественно адсорбированной формой, выразится:

$$\theta = \frac{K(M)}{1 + K(M)} \cong K(M)^n \quad (30)$$

где  $0 < n < 1$ , причем такая аппроксимация соответствует уравнению изотермы Ленгмюра<sup>15</sup>. Тогда скорость суммарной реакции может быть выражена следующим образом:

$$r = k \theta (H_2) = k' (C_2H_6)^n (H_2)^{1-n \frac{6-x}{2}}. \quad (31)$$

Для сравнения уравнений (27) и (31) было принято, что значение  $n$  задано экспериментальной величиной  $p$ , и тогда остается только сопоставить показатели степени  $q$  и  $1 - [n(6-x)/2]$ . Такое сопоставление можно было сделать, приняв некоторые интегральные значения величин  $x$ . Наблюдаемые и вычисленные значения  $q$ , отвечающие предполагаемым величинам  $x$  для реакции на разных катализаторах, приведены в табл. 8. Предложенная трактовка объясняет изменение показателя

ТАБЛИЦА 8

Анализ кинетического уравнения  $r = k (C_2H_6)^p (H_2)^q$  реакции гидрогенолиза этана по данным<sup>16</sup>

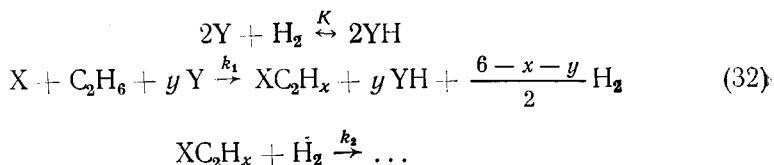
Катализатор	$p$	$x$	$y$	Показатели степени $q$	
				эксп.	выч.
Ni	0,7	0	4	-1,2	-1,1
Fe без щелочи	1,0	2	2	-0,7	-1,0
Fe + 0,05% K	0,9	2	2	-0,7	-0,8
Fe + 0,6% Li*	0,8	2	2	-0,4	-0,6
Fe + 0,6% K	0,7	4	0	+0,3	+0,3
Fe, пропитанное KOH	0,6	4	0	+0,1	+0,4

\* Примечание: в оригинале<sup>16</sup> ошибочно приведено содержание лития 0,06%, а не 0,6%.

степени от отрицательного к положительному значению при переходе от одного катализатора к другому. Еще более важно, что значения  $x$ , требуемые для согласия величин  $q$  с опытом, четко разделяются на три категории, соответствующие протеканию реакции на очень плохом, плохом и хорошем катализаторе в синтезе Фишера — Тропша. В частности, был сделан вывод, что роль необходимого количества окиси калия, вводимой в железный катализатор, сводится к снижению дегидрирующей активности поверхности так, что преодолевается слишком интенсивный нежелательный процесс дегидрирования углеводородов. Отметим, что кинетическое уравнение, идентичное уравнению (31), можно получить, используя интерпретацию Темкина для двухстадийных реакций на неоднородных поверхностях. Тогда эмпирический показатель степени  $n$ , введенный в уравнение (31), заменяется имеющим физический смысл параметром  $(1-m)$  уравнения (20).

При обсуждении трактовки кинетических данных в работе<sup>16</sup> Кемболов<sup>19</sup> отметил, что было бы желательно учитывать конкуренцию за поверхность между фрагментами  $XC_2H_x$  и адсорбированным водородом. В свете проведенного обсуждения закономерностей дегидрирования метилциклогексана нам представляется, что может возникнуть еще одно возражение против измененной здесь интерпретации кинетики гидрогенолиза этана. Возможность обратимой диссоциативной адсорбции этана, как это постулировалось для первой равновесной стадии процесса, теперь вызывает серьезные сомнения. Как было показано в предыдущем разделе, кинетические схемы, включающие адсорбционные равно-

весия или все необратимые стадии, приводят к аналогичным кинетическим уравнениям. Поэтому наблюдаемые в работе<sup>16</sup> закономерности можно объяснить, не прибегая к неприемлемому предположению об адсорбционном равновесии, в то же время полностью учитывая адсорбцию водорода, как это предлагает Кембол. Действительно, для этого реакция может быть представлена следующей трехстадийной схемой:



Здесь принимается, что водород хемосорбирован диссоциативно и равновесно на местах Y, которые не идентичны с местами X, где реагирует водород. Так как углеводород адсорбируется необратимо, он теряет y водородных атомов, удерживаемых соседними центрами Y и x атомов водорода, уходящих с поверхности в молекулярной форме. Как и в приведенной ранее схеме, преимущественно адсорбированной формой на обычных местах поверхности является XC<sub>2</sub>H<sub>x</sub>, так что все стадии после превращений этой формы кинетически не значимы. Предполагается также, что покрытие ( $\theta$ ) центров Y близко к насыщению, так что из набора всех мест Y места, остающиеся свободными, можно считать однородными, т. е.

$$1 - \theta = K^{-1/2} (H_2)^{-1/2} \quad (33)$$

Это предположение вполне разумно, поскольку мы имеем дело с хемосорбцией, соответствующей концу кривой дифференциальных теплот адсорбции, чему отвечают их низкие значения. Наличие центров двух типов — одних для адсорбции водорода и других для углеводородов — очень часто принимают в кинетических исследованиях реакций на металлах<sup>8</sup>; однако это опровергается измерениями относительных объемов диссоциированного водорода и адсорбированного углеводорода.

Если считать, что в процессе участвуют центры двух типов, то можно приведенную выше трехстадийную реакцию описать как двухстадийную реакцию, протекающую на неоднородной поверхности, состоящей из мест первого типа. Тогда принимается, что места второго типа — адсорбирующие углеводород — представляют собой набор однородных центров, на которых происходит равновесная стадия адсорбции водорода. Тогда скорость реакции двух необратимых стадий на неоднородной поверхности можно выразить уравнением (23), причем будем рассматривать yY в качестве реагента. Благодаря этому обычное выражение  $k_1(C_2H_6)$  превратится в  $k_1(C_2H_6)Y^y$  или, с учетом равенства (32), в произведение  $k_1(C_2H_6)[K^{-1/2}(H_2)^{-1/2}]^y$ .

Отсюда кинетическое уравнение выразится простым образом:

$$r = k(C_2H_6)^{1-m}(H_2)^{m - \frac{y}{2}(1-m)} \quad (34)$$

Сравним, как и перед этим, уравнение (34) с найденным экспериментально уравнением (27), приняв  $(1-m) = p$ . Тогда показатель степени  $q$  рассчитывается из выражения  $m - [y/2(1-m)] = q$  с использованием всех значений  $y$ , приведенных в табл. 8. Для рассчитываемых таким путем значений  $q$  не требуется еще одной графы в табл. 8, поскольку все они идентичны вычисленным по ранее приведенной схеме. Важно

отметить, что значения  $y$  разделяются на три группы, соответствующие, как это было для  $x$ , реакции на очень плохом, малоэффективном и высокоэффективном катализаторе в синтезе Фишера — Тропша. Кроме того, величина  $y$  имеет физический смысл, подобный физическому смыслу  $x$ , а потому по-прежнему можно считать вероятным, что введение достаточного количества окиси калия подавляет сродство поверхности к водороду вплоть до прекращения процесса дегидрирования.

Итак, здесь сохраняются все особенности предыдущей схемы, но добавляются явные преимущества. Теперь хемосорбция углеводорода предполагается необратимой, отпадает необходимость слишком малых значений  $x$  (для никеля  $x=0$ ) и учитывается конкуренция водорода за поверхность. Дробный порядок реакции больше не возникает как аппроксимация уравнения Ленгмюра (30), а появляется благодаря более реальному предположению о неоднородности поверхности.

Наконец, следует отметить, что успешная интерпретация кинетики гидрогенолиза пропана на никеле<sup>50</sup>, вытекающая из ранней схемы, сохраняется и в данной трактовке. Для этой реакции найдено, что порядок ее относительно пропана равен 0,9, а по водороду равен —2,6. Согласно предыдущей схеме, последняя величина рассчитывалась из выражения, соответствующего этой реакции:

$$q = 1 - n \frac{8 - x}{2} \quad (35)$$

При  $n=0,9$ ,  $x=0$  получается  $q=-2,6$ . Данная здесь трактовка предусматривает, что порядок реакции по водороду отвечает тому же выражению, что и для реакций гидрогенолиза этана:

$$q = m - \frac{y}{2} (1 - m); \quad (36)$$

отсюда при  $m=0,1$  и  $y=6$  получаем как раз  $q=-2,6$ . Значение  $y=6$  для гидрогенолиза пропана, более высокое, чем  $y=4$  для гидрогенолиза этана, было предусмотрено Кемболом<sup>49</sup>. Он отметил, что «более высокий отрицательный показатель степени —2,6 для гидрогенолиза пропана на никеле, по сравнению с —1,1 для этана, может быть следствием того, что для расположения более крупной молекулы необходимо больше свободных от водорода центров».

Приведенный пример наглядно иллюстрирует сходство кинетических данных, полученных для равновесной или необратимой адсорбции, с одной стороны, и для реакций на идеальных или неоднородных поверхностях — с другой. Было бы несправедливо сделать вывод, что это сходство снижает достоинства кинетического анализа. Хотя имеются существенные различия в этих интерпретациях, тем не менее в них некоторые важные физические понятия остаются неизменными. Так, важным результатом является снижение сродства металла к водороду благодаря промотированию железного катализатора окисью калия. Этот результат должен быть теперь проверен независимо. Как уже упоминалось, аналогичный вывод был сделан в недавно опубликованном исследовании реакции синтеза аммиака<sup>48</sup>.

в. *Синтез аммиака*. Обзор последних исследований синтеза аммиака написан Нильсеном<sup>51</sup>. Здесь мы обсудим некоторые последние данные о кинетике этой реакции, главным образом на железных катализаторах при относительно низких температурах (до 600°К) и атмосферном давлении. В настоящее время стало ясно, что некоторые кинетические особенности реакции в этих условиях отличны от характерных для ре-

акции при более высоких температурах (700° К) и высоких давлениях, применяемых в промышленности, хотя основные принципы сохраняются одинаковыми.

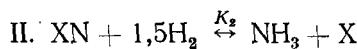
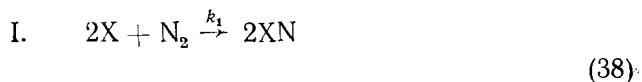
В реакции синтеза аммиака имеется четыре основных кинетических проблемы. Во-первых, какая стадия является лимитирующей и, в особенности, участвует ли в ней водород? Во-вторых, какое промежуточное поверхностное соединение представляет собою преимущественно адсорбированную форму? В-третьих, необходимо ли учитывать неоднородность поверхности? Наконец, какова роль щелочи ( $K_2O$ ) и окислов щелочноземельных элементов, применяемых в качестве промоторов железного катализатора, повсеместно используемого в промышленности синтеза аммиака?

Для упрощения анализа, без ущерба для физического смысла, будем рассматривать кинетику реакции



считая ее настолько далекой от равновесия, что скоростью обратной реакции можно пренебречь.

Вначале примем, что поверхность катализатора однородна, лимитирующей стадией является стадия хемосорбции азота, который и представляет собою преимущественно адсорбированную форму. Используя преимущества теоремы III, можно свести все стадии только к двум:



Как впервые было показано автором<sup>45</sup>, такому случаю отвечает кинетическое уравнение скорости:

$$r = \frac{k_1(N_2)}{[1 + K_2(NH_3)/(H_2)^{1,5}]^2} \quad (39)$$

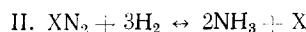
Уравнение (39) было успешно использовано, в частности, в работах<sup>48, 52</sup>. Теперь, если принять, что поверхность катализатора неоднородна, а все другие предположения оставить в силе, то можно показать<sup>53</sup>, что для равномерного распределения ( $\gamma=0$ ) уравнение (39) превращается в следующее:

$$r = \frac{k_1^0(N_2)}{[1 + K_2^0(NH_3)/(H_2)^{1,5}]^{2\alpha}}, \quad (40)$$

не отличимое от него, если коэффициент  $\alpha$  близок к 1. Уравнение (40) в особенности применяется для реакции при очень малых степенях превращений. При более высоких степенях превращений, когда второе слагаемое в знаменателе уравнения (40) становится значительно больше единицы, это уравнение сводится к известному уравнению Темкина и Пыжова

$$r = k(N_2) \left[ \frac{(H_2)^8}{(NH_3)^2} \right]^\alpha \quad (41)$$

которое более 30 лет является доминирующим в теоретической и практической кинетике синтеза аммиака\*. Уравнение (41) очень легко получить из двухстадийной схемы реакции на неоднородной поверхности катализатора.



где адсорбция азота является лимитирующей стадией, как и ранее, в которой участвует преимущественно адсорбированная форма — хемосорбированный азот в виде молекул. Результат получается сразу, если в уравнении (24) пренебречь в знаменателе слагаемыми, содержащими константы скорости, относящиеся к лимитирующей стадии; они, по определению, значительно меньше, чем слагаемые, характеризующие равновесные стадии. Поэтому для реакции синтеза аммиака на неоднородной поверхности кинетические уравнения, выведенные в предположении об атомарной или молекулярной формах адсорбированного азота, неразличимы, поскольку одно и то же уравнение может быть получено из любой двухстадийной схемы процесса — (38) или (42). Корреляция многочисленных кинетических данных привела Нилсена с сотр.<sup>54</sup> к уравнению (41), которое, в случае достаточно высоких степеней превращений, совпадает с уравнением (40) при наилучшем значении  $\alpha \approx 0,75$ .

Следует отметить, что в уравнении (40) параметры констант  $k_1^0$  и  $K_2^0$  характеризуют элементарные стадии, соответствующие протеканию реакции на местах с наибольшим сродством к азоту. Поскольку эти параметры являются истинными, а не возникающими вследствие аппроксимации других величин, как это было бы для кинетики Ленгмюра, их можно использовать для более глубоких теоретических оценок, чем это обычно делается в гетерогенном катализе.

В свете этого недавно опубликованное исследование Аика и Озаки<sup>48</sup> приобретает почти уникальное значение как редкий пример успешной проверки кинетических параметров. Цитированные авторы сравнивали скорости синтеза аммиака в смесях водорода идейтерия на непромотированных железных катализаторах. Было найдено, что величины  $k_1^0$  не зависят от содержания изотопов в водороде, если результаты рассчитывались по уравнению (40) при  $\alpha=1$ . Такое отсутствие кинетического изотопного эффекта действительно можно ожидать, при условии, что водород не участвует в образовании преимущественно адсорбированной формы, как это и предполагается. Напротив, отношения констант  $K_2^0$ , найденных для реакции с чистым водородом или со смесями водорода с дейтерием, не только должно зависеть от изотопного состава, но и может быть *a priori* рассчитано из констант равновесия соответствующих реакций, с учетом только газообразных  $\text{H}_2$ ,  $\text{D}_2$  или  $\text{HD}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_2\text{D}$ ,  $\text{NHD}_2$  или  $\text{ND}_3$ , т. е. из величин термодинамических изотопных эффектов. При сравнении вычисленных и экспериментально найденных отношений, приведенных в табл. 9, видно, что последние полностью предсказываются на основе величин термодинамических изотопных эффектов.

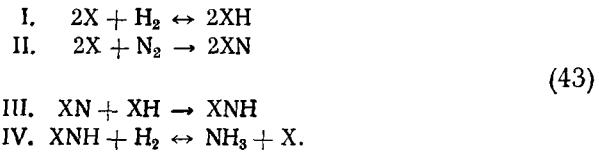
\* Более общий путь описания кинетики синтеза аммиака при небольшом удалении от равновесия и вдали от него см.<sup>68</sup>. (Прим. ред. перевода)

ТАБЛИЦА 9

Сравнение рассчитанных и наблюдаемых отношений констант адсорбционного равновесия в реакции синтеза аммиака со смесями  $H_2$  и  $D_2$ <sup>48,55</sup>

Доля атомов дейтерия в водороде	Отношение $\frac{K_2^0(N_2 + H_2)}{K_2^0(N_2 + D_2)}$		Доля атомов дейтерия в водороде	Отношение $\frac{K_2^0(N_2 + H_2)}{K_2^0(N_2 + D_2)}$	
	вычисл.	эксперим.		вычисл.	эксперим.
0,950	0,245	0,29	0,446	0,464	0,54
0,884	0,264	0,32	0,331	0,553	0,59
0,836	0,279	0,35	0,149	0,751	0,77
0,585	0,382	0,33	0,077	0,858	0,82
0,551	0,400	0,41	0,0	1,0	1,0

Особое значение согласия между отношениями констант адсорбционного равновесия, полученными в кинетических опытах и точно вычисленными по данным для газообразных веществ, иллюстрируется и тем, что в более ранних исследованиях реакции на железных катализаторах, промоделированных окисью калия<sup>53</sup>, такое совпадение не было обнаружено. Для объяснения наблюдаемого термодинамического изотопного эффекта в равновесных стадиях на этих катализаторах необходимо было постулировать, что преимущественно адсорбированной формой является не  $\bar{X}N$ , а  $XNH$ . Тогда реакция может быть представлена последовательностью стадий:



В этой последовательности, к счастью, лишь вторая и четвертая стадии являются кинетически значимыми. Отсюда вновь легко можно получать кинетические уравнения реакции для идеальной и неоднородной поверхности двухстадийной реакции, отвечающей схеме. В частности, здесь по-прежнему справедливы уравнения (39) и (40), за исключением того, что показатель степени при концентрации водорода в них становится равным единице, вместо 1,5. В исследовании<sup>53</sup>, как и в работе<sup>47</sup>, не могло быть обнаружено никакого кинетического изотопного эффекта, поскольку  $k_1^0$  не зависит от изотопного состава.

Кинетический анализ, проведенный в работе<sup>53</sup>, был подвергнут сомнению Логаном и Филлом<sup>56</sup>, которые вновь подтвердили эти же данные на ЭВМ. Эти авторы пришли к выводу, что найденный в работе<sup>53</sup> термодинамический изотопный эффект совместим с предположением о хемосорбированном азоте как преимущественно адсорбированной форме. Оказалось, что для значений констант скорости  $k_1^0$ , заново пересчитанных, кинетический изотопный эффект значителен, а следовательно, в лимитирующей стадии участвует водород или дейтерий. Это иллюстрирует всегда имеющуюся реальную опасность при обработке кинетических данных эффективными методами анализа, когда полученные величины оказываются значительно лучше, чем сами данные. Однако утверждение Логана и Филла было отвергнуто в последней работе Морикава и Озаки<sup>57</sup>, изучавших скорость изотопного обмена в азоте



на железном катализаторе, промотированном окисью калия. Хотя было обнаружено, что водород значительно ускоряет обмен (44), примерно в 5 раз, однако при замещении водорода дейтерием возникает лишь очень небольшой изотопный эффект. Такой небольшой кинетический изотопный эффект (1,07 при 350°) не совместим со значительно большим эффектом, равным 1,53, рассчитанным Логаном и Филлом, также при 350°. Поэтому предположение о том, что преимущественно адсорбированной формой в реакции при низких температурах на железном катализаторе, промотированном окисью калия, является поверхностный имид  $\text{XNH}$ , сохраняется в качестве интересной возможности. По-видимому, не так обстоит дело при высоких температурах, когда кинетические данные четко указывают на зависимость скорости реакции от концентрации водорода в степени 1,5, а не в первой степени (см. <sup>54</sup>). Ничего подобного не наблюдается при низких температурах на железном катализаторе, не промотированном окисью калия<sup>47</sup>.

Так, Аиака и Озаки<sup>48</sup> предположили, что действие окиси калия при введении в железный катализатор способствует образованию в качестве преимущественно адсорбированной формы поверхностного имида вместо хемосорбированного азота, по крайней мере при низких температурах. При этом снижается гидрирующая способность металла или его сродство к водороду, что сходно с обсуждаемыми в предыдущем разделе закономерностями реакции гидрогенолиза этана.

Другая функция окиси калия, которая может проявляться в ускорении обмена азота, вызванном водородом \*, по-видимому, связана с электронными факторами. Действительно, поверхность железа после восстановления все же содержит кислород в присутствии невосстановленного промотора — окиси алюминия, назначение которого — предохранять металл от спекания («текстурное промотирование»). Адсорбированный кислород, образуя двойной электрический слой, направленный наружу, отрицательно заряженным концом диполя должен был снижать сродство металла к азоту, который тоже формирует отрицательный дипольный слой. Тогда роль электро-положительного калия сводится к подавлению влияния кислорода путем образования двойного слоя, направленного вовне положительным концом диполя. Этот механизм промотирования железа был уже давно предложен автором<sup>58</sup>. Он может объяснить и ускорение десорбции азота или его изотопного обмена, вызываемого водородом, аналогично влиянию на адсорбцию азота, как это было отмечено Тамару<sup>59</sup>. В этом случае водород будет снижать поверхностный потенциал, реагируя с поверхностными ионами кислорода и превращая их в  $\text{OH}^-$ -группы с меньшим отрицательным зарядом. Дальнейшая работа должна быть проведена для исчерпывающего выяснения промотирующего действия окиси калия и ускоряющего влияния водорода на адсорбцию и изотопный обмен азота.

Итак, в настоящее время, на основании кинетических исследований синтеза аммиака при высоких температурах на железных катализаторах промотированных окисью калия, можно считать, что реакция протекает на неоднородной поверхности, с лимитирующей стадией адсорбции азота, образующей преимущественно адсорбированную форму, наиболее вероятно — в диссоциированном состоянии<sup>57</sup>. К этому выводу пришли более 10 лет назад в школе де Бура, где интенсивно проводились ад-

\* Это ускорение, по-видимому, обусловлено установлением адсорбционно-химического равновесия азота с водородом, с образованием аммиака, т. е. в стадии II схем (38) или (42), в результате чего увеличивается вероятность нахождения на соседних местах поверхности хемосорбированного азота разного изотопного состава (см.<sup>65</sup>). (Прим. ред. перевода)

сорбционные кинетические исследования<sup>60</sup>. Особое значение имеет изучение голландскими учеными адсорбции азота в ходе реакции синтеза аммиака. Они показали, что адсорбция азота протекает со скоростью, равной скорости реакции при сравнимых покрытиях поверхности катализатора азотом. Было также найдено, что доля поверхности, покрытой азотом, варьируется только в пределах 0,27—0,60, тогда как согласно Кембулу<sup>49</sup>\*, летучесть адсорбированного азота над катализатором изменяется при этом более, чем на 5 порядков. По-видимому, это наиболее удивительная демонстрация характера влияния неоднородной катализитической поверхности, функционирующей оптимальным образом в области половинных ее покрытий.

\* \* \*

Анализ литературных данных показывает, что скорости многих катализитических реакций, проводимых на металлах в сопоставимых условиях, удивительно воспроизводимы при переходе от одного катализатора к другому. В особенности наблюдается хорошее совпадение скоростей некоторых реакций (которые удобно назвать структурно-нечувствительными) при осуществлении их на промышленных нанесенных катализаторах и на чистых сублимированных металлических пленках. Для выяснения, относится ли реакция к категории структурно-нечувствительных, вводятся удобные упрощения в общую программу оптимизации катализатора. Необходимая для этого информация должна быть получена путем измерений скорости реакций, а не анализом выполнимости соответствующих кинетических уравнений. Как было здесь показано, реакции, протекающие через последовательность многих катализитических реакций, проходящих через большое число стадий на идеальной поверхности катализатора, часто могут быть описаны кинетическими уравнениями так, как если бы процесс осуществлялся только в две стадии. Такой подход может быть реализован на основе некоторых предположений относительно лимитирующей стадии, а также промежуточного соединения, образующегося в наибольших количествах на поверхности.

Распространенность двустадийных реакций иллюстрируют примеры процесса дегидрирования метилциклогексана на платине, гидрогенизации этана на катализаторах Фишера—Тропша и синтеза аммиака на железе. Существенно, что закономерности могут трактоваться при протекании их на неоднородных (т. е. реальных) поверхностях. В данном случае кинетические уравнения, полученные для реакций на идеальных поверхностях, не очень существенно отличаются друг от друга, вплоть до их идентичности. В частности, для реакции на неоднородной поверхности катализатора может быть сохранена концепция лимитирующей стадии.

До дальнейшего расширения области применимости уравнений скоростей процессов на неоднородных поверхностях с охватом последовательностей более чем двух стадий и до тех пор, пока не будет возможно получение данных о скоростях элементарных стадий непосредственно в условиях реакции, следует очень осторожно пользоваться уравнениями для процессов на идеальных поверхностях. Если возможно, параметры этих уравнений следует оценивать с помощью простых аргументов, позволяющих судить о порядке величин. Последнее, в свою очередь, может служить основанием для принятия или исключения данного кинетического уравнения. Учитывая это, следует отметить, что уравнения скорости, основанные на кинетическом анализе предполагаемой

\* См. ранее<sup>69</sup>. (Прим. ред. перевода)

последовательности реакций, более предпочтительны, чем вытекающие из каких-либо теоретических предположений. Последнее особенно справедливо для реакций, которые могут рассматриваться как двухстадийные, так как тогда нетрудно оценить физический смысл параметров.

### ЛИТЕРАТУРА \*

1. G. Froment, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **74**, 112 (1970).
2. M. Boudart, Kinetics of Chemical Processes. Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1968.
3. M. Boudart, Proceedings of the Robert A. Welch foundation conferences on chemical research. XIV. Solid state chemistry, ch. VII, p. 299, Texas, 1971.
4. C. N. Satterfield, Mass transfer in heterogeneous catalysis. Mass. Inst. Technol. Press, Cambridge, 1970.
5. M. Boudart, A. Debouille, E. G. Deroouane, V. Indovina, A. B. Walters, J. Am. Chem. Soc., **94**, 6622 (1972).
6. J. M. Smith, Chemical Engineering kinetics. McCraw Hill, N. Y., 1971.
7. R. P. Chambers, M. Boudart, J. Catalysis, **6**, 141 (1966).
8. D. E. Mears, M. Boudart, AIChE Journ., **12**, 313 (1966).
9. R. M. Koros, E. J. Nowak, Chem. Eng. Sci., **22**, 470 (1967).
10. J. J. Carberry, Ind. Eng. Chem., **56**, 39 (1964).
11. M. Boudart, Chem. Eng. Sci., **22**, 1387 (1967).
12. J. H. Sinfelt, Там же, **23**, 1181 (1968).
13. М. И. Темкин, Кинетика и катализ, **3**, 509 (1962).
14. S. Weller, AIChE Journ., **2**, 59 (1956).
15. M. Boudart, Там же, **2**, 62 (1956).
16. И. Р. Давыдова, С. Л. Киперман, Н. В. Николаева, Кинетика и катализ, **4**, 605 (1963).
17. С. Л. Киперман, Н. В. Николаева, Н. Р. Давыдова, Там же, **4**, 723 (1963).
18. M. Boudart, A. W. Aldag, L. D. Ptak, J. E. Benson, J. Catalysis, **11**, 35 (1968).
19. M. Boudart, Adv. Catalysis, **20**, 153 (1969).
20. J. E. Benson, M. Boudart, J. Catalysis, **4**, 704 (1965).
21. D. E. Mears, R. C. Hansford, Там же, **9**, 125 (1967).
22. G. R. Wilson, W. K. Hall, Там же, **17**, 190 (1970).
23. О. М. Полторак, Лекции по теории гетерогенного катализа, гл. 8. Изд-во МГУ, М., 1968.
24. R. P. Chambers, M. Boudart, J. Catalysis, **5**, 547 (1966).
25. J. Erkelens, C. Kemball, A. K. Galwey, Trans. Faraday Soc., **59**, 1181 (1963).
26. J. C. Schlatter, M. Boudart, J. Catalysis, **24**, 482 (1972).
27. О. Веек и др. (неопубликованные данные).
28. P. C. Aben, J. C. Plateauw, B. Stouthamer, Rec. trav. chim. Pays-Bas, **89**, 449 (1970).
29. F. M. Dautzenberg, J. C. Plateauw, J. Catalysis, **19**, 41 (1970).
30. M. Boudart, A. W. Aldag, J. E. Benson, N. A. Dougherty, Там же, **6**, 92 (1966).
31. G. C. Bond, Disc. Faraday Soc., **1966**, № 41, 200.
32. P. W. Tamm, L. D. Schmidt, J. Chem. Phys., **51**, 5352 (1969).
33. R. N. Rhodin, R. L. Gerlach, E. W. Plummer, Structure et propriétés des surfaces des solides, p. 14. Colloques Int. CNRS, № 187, Paris, France, 1970.
34. J. R. Anderson, N. R. Avery, J. Catalysis, **5**, 446 (1966).
35. J. H. Sinfelt, Catalysis Rev., **3**, 175 (1969).
36. C. Wagner, Adv. Catalysis, **21**, 323 (1970).
37. J. W. Hightower, W. K. Hall, J. Phys. Chem., **72**, 4555 (1968).
38. G. Parravano, Catal. Rev., **3**, 207 (1969).
39. M. Boudart, D. E. Mears, M. A. Vannice, Ind. chim. Belge, **32**, 281 (1967).
40. S. Khammouma, Thesis, Stanford Univ., California, 1972.
41. M. Boudart, Amer. Scientist, **57**, 97 (1969).
42. R. J. Madix, Chem. Eng. Sci., **23**, 805 (1968).
43. J. H. Sinfelt, H. Higwitz, R. A. Shulman, J. Phys. Chem., **64**, 1559 (1960).
44. S. J. Thomson, G. Webb, Heterogeneous Catalysis, Wiley, N. Y., 1968, стр. 149.
45. А. А. Андреев, Б. С. Гудков, С. Л. Киперман, Д. М. Шопов, Кинетика и катализ, **9**, 47 (1968).
46. R. L. Burwell, Accounts Chem. Res., **2**, 289 (1969).

\* Ссылки, отмеченные \*, добавлены редактором перевода (Прим. ред. перевода).

47. A. Cimino, M. Boudart, H. Taylor, J. Phys. Chem., **58**, 796 (1954).  
 48. K. Aika, A. Ozaki, J. Catalysis, **13**, 232 (1969).  
 49. C. Kemball, Disc. Faraday Soc., **1966**, № 41, 190.  
 50. K. Morikawa, N. Treppner, H. S. Taylor, J. Am. Chem. Soc., **59**, 1103 (1937).  
 51. A. Nielsen, Catal. Rev., **4**, 1 (1970).  
 52. R. Brill, S. Tauster, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **67**, 390 (1963).  
 53. A. Ozaki, H. Taylor, M. Boudart, Proc. Roy. Soc., **A**, **258**, 47 (1960).  
 54. A. Nielsen, J. Kjaer, B. Hansen, J. Catalysis, **3**, 68 (1964).  
 55. A. Ozaki (частное сообщение).  
 56. S. R. Logan, J. Philip, J. Catalysis, **11**, 1 (1968).  
 57. Y. Morikawa, A. Ozaki, Там же, **23**, 97 (1971).  
 58. M. Boudart, J. Am. Chem. Soc., **74**, 3556 (1952).  
 59. K. Tamari, Trans. Faraday Soc., **59**, 979 (1963).  
 60. P. Mars, J. J. F. Scholten, P. Zwietering; The Mechanism of Heterogeneous catalysis, Elsevier, Amsterdam, 1960, стр. 66.  
 61\*. В. А. Яковлев, Кинетика ферментативного катализа. М., «Наука», 1965.  
 62\*. С. Л. Киперман, Кинетика и катализ, **13**, 625 (1972).  
 63\*. М. И. Темкин, С. Л. Киперман, Л. И. Лукьянова, ДАН, **74**, 763 (1950).  
 64\*. М. И. Темкин, ЖФХ, **31**, 3 (1957).  
 65\*. С. Л. Киперман, Введение в кинетику гетерогенных катализических реакций. «Наука», М., 1964.  
 66\*. М. И. Темкин, Кинетика и катализ, **8**, 1005 (1967).  
 67\*. М. И. Темкин, ДАН, **161**, 160 (1965).  
 68\*. М. И. Темкин, Н. М. Морозов, Е. Н. Шапарина, Кинетика и катализ, **4**, 565 (1963).  
 69\*. А. Е. Романушкина, С. Л. Киперман, М. И. Темкин, ЖФХ, **28**, 1181 (1953).

Факультет химической технологии  
Стэнфордского Университета,  
Стэнфорд, Калифорния.