

УДК 541.128.13

## РЕАКЦИИ НА ПОВЕРХНОСТИ КАТАЛИЗАТОРОВ В УСЛОВИЯХ ПРОГРАММИРОВАННОГО НАГРЕВА

*Скляров А. В.*

Описан метод температурно-программированной реакции и представлены принципы расчета кинетических параметров поверхностных стадий катализитического процесса. Рассмотрено влияние неоднородности поверхности и лимитирующей стадии на получаемые параметры. Проанализирована возможность обнаружения промежуточных продуктов поверхностных реакций.

Библиография — 37 ссылок.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	450
II. Принципы метода и расчетов . . . . .	450
III. Реакции на поверхности катализаторов . . . . .	456
IV. Промежуточные продукты реакций . . . . .	459

### I. ВВЕДЕНИЕ

Многочисленные исследования катализитических процессов, которые включают стадии адсорбции, самой поверхностной реакции и десорбции, указывают на сложный характер взаимодействия газов с поверхностями твердых тел. Даже при использовании катализаторов с хорошо охарактеризованной поверхностью, например, монокристаллов металлов, интерпретация данных, полученных в условиях стационарного протекания реакций, весьма затруднительна. Поэтому представляется естественным изучение кинетики и механизма таких процессов нестационарными методами, в частности хорошо известным методом термодесорбции (ТД), который нашел широкое применение при исследовании энергетических параметров взаимодействия простых газов с поверхностями чистых металлов [1, 2]. Одной из первых работ по применению этого метода в катализе была работа [3], выполненная в 60-х г.г., и с тех пор число работ, выполненных методом ТД, непрерывно увеличивается [4—6]. В данном обзоре рассмотрены в основном работы, выполненные в 70-е — 80-е г.г. и посвященные вопросам взаимодействия газов с поверхностями, представляющими интерес для катализа.

### II. ПРИНЦИПЫ МЕТОДА И РАСЧЕТОВ

#### 1. Метод температурно-программированной реакции

Принцип метода температурно-программированной реакции (ТПР) или температурно-программированной поверхностной реакции (ТППР) заключается в адсорбции при заданных условиях исследуемого вещества на поверхности катализатора, удалении молекул исходного вещества из газовой фазы и последующем нагревании катализатора (как правило, с постоянной скоростью) с одновременным анализом выделяющихся продуктов через определенные интервалы времени или при различных температурах катализатора. Отличие ТППР от термодесорбции заключается в том, что в первом случае адсорбированные вещества претерпевают различные превращения на катализаторе, т. е. происходит поверхностная реакция и в газовую фазу выделяются продукты превращения, а во втором случае адсорбируемые и десорбируемые частицы имеют один и тот же состав.

В зависимости от способа удаления продуктов из газовой фазы и их анализа основные экспериментальные подходы можно подразделить на две группы: хроматографический вариант, предложенный в работе [3], в котором удаление продуктов реакции и хроматографический анализ проводят с использованием инертного газа-носителя, и вакуумный вариант, берущий свое начало от первых работ по термодесорбции простых газов с поверхности металлов [1, 2], в котором осуществляют вакуумирование образца после адсорбции и масс-спектрометрический анализ десорбирующихся продуктов. В последнем случае эксперименты можно проводить как в замкнутой, так и в проточной системах.

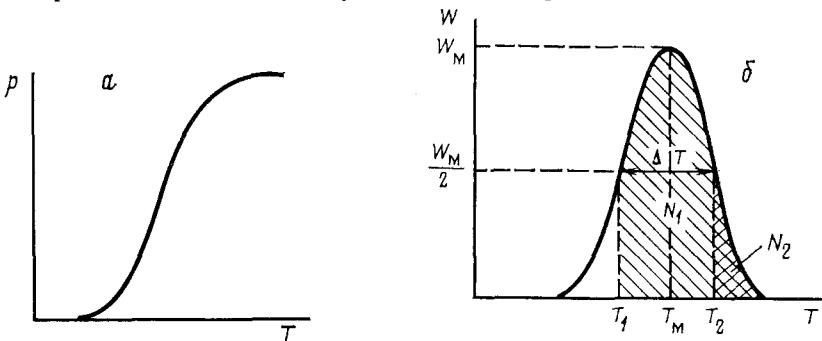


Рис. 1. Схематическое изображение десорбционных кривых в замкнутой (а) и проточной (б) установках. Заштрихованные площади соответствуют концентрации молекул на поверхности при температурах  $T_1$  и  $T_2$ ;  $T_m$  — температура максимума пика

На рис. 1, а схематически представлена зависимость давления десорбирующегося вещества ( $p$ ) от температуры в замкнутой системе. Дифференцирование кривой на рис. 1, а позволяет найти зависимость скорости выделения продукта в газовую фазу от времени (т. е. температуры катализатора). Такую же зависимость ( $W$  от  $T$ ) можно получить при проведении ТД и ТППР в проточной системе (рис. 1, б) при достаточно больших скоростях откачки. Хотя проведение экспериментов в проточной системе снижает чувствительность метода, это позволяет избежать графического дифференцирования, т. е. повышает точность определения кинетических параметров; кроме того, вследствие снижения давления в системе оказывается возможным не учитывать реадсорбцию десорбирующихся газов. Для проточной системы уравнение материального баланса по выделяющемуся продукту в газовой фазе можно представить в следующем виде:

$$V \frac{dp}{dt} = W - ps \quad (1)$$

где  $V$  — объем реактора,  $W$  — скорость десорбции,  $p$  — давление данного компонента газовой смеси,  $s$  — быстрота откачки. Каждый член уравнения (1) обычно выражают в л·мм рт. с./с., откуда легко перейти к значениям скорости десорбции, выраженным в молекула/с. Если  $V(dp/dt) \ll ps$ , то получим:

$$W = ps \quad (2)$$

При хроматографическом варианте ТД и ТППР уравнение материального баланса в отсутствие реадсорбции имеет вид:

$$W = Fc \quad (3)$$

где  $F$  — скорость потока газа-носителя,  $c$  — концентрация десорбирующегося вещества в газе-носителе. Уравнения (2) и (3) имеют аналогичный вид и позволяют, как уже указывалось, измеряя в ходе ТППР давление газа над образцом или концентрацию десорбирующегося вещества в потоке газа-носителя, непосредственно определять зависимость скорости выделения веществ с поверхности катализаторов в газовую фазу от времени (температуры).

Часто в уравнения (2) и (3) включают член, описывающий скорость реадсорбции. В ряде случаев учет скорости реадсорбции необходим [7], но это приводит к большому усложнению кинетических уравнений и необходимости отдельного изучения адсорбции, так что анализ полных уравнений становится практически невозможным. Поэтому предпочтают создавать такие условия эксперимента, при которых процессом реадсорбции можно пренебречь, и скорость десорбции определяют по уравнениям (2) и (3). Отметим, что достаточно корректный анализ влияния реадсорбции на форму ТД кривых дан в работах [3, 5, 8].

Как уже указывалось, анализ продуктов можно проводить хроматографически или масс-спектрометрически. В первом случае продукты десорбции направляются вместе с потоком газа-носителя в детектор по теплопроводности или в пламенно-ионизационный детектор; при этом регистрируют зависимость концентрации продукта от времени (температуры), т. е. непосредственно получают ТД пик. Такой метод прост и достаточно надежен, если выделяется лишь один продукт реакции. В противном случае необходим хроматографический анализ каждого вещества и получается несколько пиков или, как принято называть, спектр ТППР. В случае перекрывающихся пиков (при одновременном выходе разных веществ) задача усложняется, и даже путем последовательного отбора продуктов, например, вымораживания перед их хроматографическим анализом, очень трудно получить ТД пики для каждого вещества в отдельности.

Непрерывный масс-спектрометрический анализ газовой фазы позволяет избежать этих трудностей, так как удается проследить за изменением концентрации каждого вещества. Однако масс-спектрометры, применяемые для этих целей, должны отвечать ряду требований. Во-первых, диапазон регистрируемых масс должен охватывать все исследуемые вещества, в том числе и с максимальной молекулярной массой. Необходимо также иметь возможность варьировать ионизирующее напряжение для того, чтобы можно было, например, максимально уменьшить степень фрагментации молекул в масс-спектрометре и тем самым существенно облегчить интерпретацию получаемых масс-спектров. Во-вторых, время регистрации всего масс-спектра должно быть достаточно малым (обычно 0,1—1 с), чтобы можно было получать полный спектр фактически при одной температуре катализатора. Как показал опыт, наиболее полно этим условиям отвечают квадрупольные, монополярные и время-пролетные масс-спектрометры (из выпускаемых в СССР отметим масс-спектрометры типа МХ-7304 и серии МСХ). Особенно удобны масс-спектрометры, в которых имеется возможность непрерывной регистрации нескольких фиксированных масс в памяти ЭВМ, что позволяет затем построить ТД кривые для каждого вещества в отдельности.

К реактору-ячейке, где размещается образец катализатора, особых требований не предъявляется. Необходимо учитывать лишь, что объем ячейки должен быть таким, чтобы количество катализатора, с одной стороны, соответствовало бы чувствительности регистрирующей системы, и, с другой стороны, было бы минимальным, чтобы избежать реадсорбции. Температуру образца обычно измеряют термопарой, помещаемой в слое катализатора. Предварительно необходимо убедиться в отсутствии радиальных и осевых градиентов температуры; отметим, что при обычно используемых скоростях нагревания ( $b=0,01-1$  град/с) эти эффекты незначительны.

## 2. Методы определения кинетических параметров ТД и ТППР

Одной из задач ТД и ТППР является определение кинетических параметров процессов десорбции и поверхностной реакции соответственно. Несмотря на разнообразие методов определения этих параметров, все они основаны на уравнении Поляни — Вигнера

$$W = -dN/dt = kN^n \exp(-E/RT) \quad (4)$$

где  $W$  — скорость десорбции (или поверхности реакции, сопровождающейся десорбцией),  $k$  — предэкспоненциальный множитель,  $N$  — концентрация адсорбированного вещества,  $n$  — кинетический порядок процесса,  $E$  — энергия активации,  $T$  — температура поверхности катализатора.

Одним из методов определения  $k$  и  $E$  является так называемая линеаризация термодесорбционной кривой. В этом случае в соответствии с уравнением (4) по экспериментальным данным (см. рис. 1, б) строят зависимость  $\ln(W/N)$  от  $1/T$  или  $\ln(W/N^2)$  от  $1/T$  (для процессов первого или второго порядков соответственно). Концентрацию остающегося на поверхности вещества ( $N$ ) при каждой температуре определяют как часть площади под ТД кривой, ограниченной с левой стороны соот-

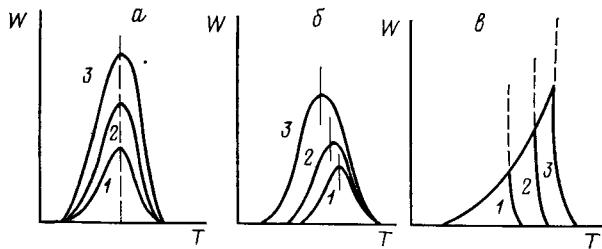


Рис. 2. Схематическое изображение кривых ТД для процессов первого (а), второго (б) и нулевого (в) порядков; исходные покрытия увеличиваются от (1) к (3)

ветствующей температурой (в качестве примера на рис. 1, б обозначены  $N_1$  и  $N_2$  для температур  $T_1$  и  $T_2$ ). Наклон прямой в аррениусовых координатах позволяет определить величину энергии активации процесса. Для этого достаточно знать относительные значения скоростей выделения вещества в газовую фазу и степени покрытия ( $N$ ). Однако для определения предэкспоненциальных множителей по этому методу необходимы данные об абсолютных значениях скоростей.

Поскольку в экспериментах по ТД и ТППР происходит непрерывное изменение как температуры, так и покрытия, то обычные методы определения порядка реакции, например, по зависимости скорости процесса от концентрации (в данном случае, степени покрытия) здесь не применимы, и порядок находят из соображений лучшего соответствия экспериментальных данных по графику  $\ln(W/N) — 1/T$  или  $\ln(W/N^2) — 1/T$ .

Если для нагревания катализатора использовать линейную программу ( $T = a + bt$ ) и учесть, что в точке максимума ТД пика при  $T_m$  (см. рис. 1, б)  $dW/dT = 0$ , то из уравнения (4) получим:

$$E/RT_m = \ln \frac{knN^{n-1}T_m}{b} - \ln(E/RT_m) \quad (5)$$

или, в несколько измененном виде, для процесса, протекающего, например, по первому порядку:

$$2 \ln T_m - \ln b = E/RT_m + \ln(E/kR) \quad (6)$$

Уравнение (6) было впервые предложено Аменомией и Цветановичем [3]. Как видно из уравнений (5) и (6),  $T_m$  пика ТППР зависит от скорости нагревания. Измерив зависимость  $(2 \ln T_m - \ln b)$  от  $1/T_m$  экспериментально, можно по уравнению (6) определить интересующие нас параметры  $k$  и  $E$ . Этот метод получил название «смещение температуры максимума от скорости нагревания» или метод Аменомии и Цветановича. Здесь необходимо отметить, что эксперименты надо проводить при постоянных исходных покрытиях поверхности, так как в противном случае  $T_m$  даже при постоянной скорости нагревания может изменяться. Действительно, как видно из уравнения (5) и рис. 2, только для процесса, протекающего по первому порядку,  $T_m$  не зависит от покрытия поверхности, но при втором порядке реакции  $T_m$  уменьшается, а при нулевом

вом порядке растет с увеличением начальной концентрации адсорбата. Отметим, что для процессов второго порядка характерна симметричная форма ТД пика.

Для определения кинетических параметров десорбции и поверхностных реакций широкое распространение получил метод, основанный на измерении так называемой полуширины ТД пика  $\Delta T = T_2 - T_1$ , т. е. разности температур, при которых скорость процесса составляет половину от максимальной (см. рис. 1, б) [9, 10]. Согласно (4), выражения для скоростей процесса при  $T_1$  и  $T_2$  можно записать в виде:

$$\frac{W_1}{2} = kN_1^n \exp(-E/RT_1); \quad \frac{W_2}{2} = kN_2^n \exp(-E/RT_2) \quad (7)$$

откуда получаем:

$$E = \frac{R \ln (N_1/N_2)^n T_1 T_2}{\Delta T} \quad (8)$$

Уравнение (8) показывает, что сомножитель  $T_1 T_2 / \Delta T$  не зависит от скорости нагревания. Поэтому появляется возможность определения энергии активации из одного эксперимента. Проведенные нами расчеты на ЭВМ показали, что для процессов первого порядка  $\ln(N_1/N_2)$  — величина постоянная, а для процессов второго порядка  $\ln(N_1/N_2)^2$  мало меняется даже при изменении концентрации на порядок. Используя рассчитанные значения этих параметров, выражения для энергии активации процессов, протекающих по первому и второму порядкам, можно представить в виде:

$$E = \frac{4.6T_1 T_2}{\Delta T} \text{ при } n = 1; \quad E = \frac{6.2T_1 T_2}{\Delta T} \text{ при } n = 2 \quad (9)$$

О порядке реакции можно судить по форме пика (см. рис. 2). Более точная формула для расчета  $E$  процессов второго порядка с использованием полуширины ТД пиков предложена в [11]. Для расчета предэкспоненциальных множителей можно воспользоваться (зная величину  $E$ ) уравнениями (4) и (5) или упрощенной формой уравнения (5), приведенной в работе [9].

Отметим, что способ, в котором для определения  $E$  используют параметр  $\Delta T$  и, соответственно, уравнения (9) или приведенные в [11] уравнения, гораздо менее чувствителен к различным экспериментальным погрешностям, нежели способ, основанный на измерении зависимости  $T_m$  от скорости нагревания.

Рассмотренные выше способы определения кинетических параметров применимы к анализу индивидуальных пиков ТД или ТППР, отражающих процессы, протекающие на однородных поверхностях. Для анализа процессов, протекающих на неоднородных поверхностях, авторами работ [12, 13] был предложен так называемый метод «изотерм десорбции». Он основан на проведении серии термодесорбционных экспериментов, отличающихся начальной степенью заполнения поверхности. Исходные данные в этом случае можно представить в виде семейства кривых (рис. 3 иллюстрирует этот метод), каждой точке которых соответствует определенная скорость процесса, температура и степень покрытия поверхности  $\theta$ . На основании этих данных строят изотермы десорбции (рис. 3, б), т. е. зависимости  $W_{\text{дес}}$  от  $\theta$  (или  $N$ ) при некоторых постоянных температурах. Эти зависимости позволяют определить порядок процесса, если представить эти данные, например, в координатах  $\ln W - \ln \theta$  (на рис. 3, б порядок реакции равен единице). Затем строят аррениусовские зависимости для ряда постоянных значений покрытий (рис. 3, в), и, наконец, рассчитывают зависимость энергии активации от покрытия (рис. 3, г). Большим достоинством этого метода является то, что при обработке данных нет необходимости заранее знать или предполагать кинетический порядок процесса. Кроме того, вид зависимости  $E = f(\theta)$  наглядно показывает, однородна или неоднородна поверхность.

Позднее вместо изменения начального покрытия было предложено [14] варьировать скорость нагревания, что позволяет охватить более широкую температурную область протекания процесса и, следовательно, более точно рассчитать его кинетические параметры. Однако, как отмечается в [15], если и  $E$  и  $k$  зависят от покрытия, то зависимость скорости процесса от концентрации адсорбированного вещества (рис. 3, б) может не отражать истинного порядка реакции.

Помимо указанных методов определения порядка реакции следует остановиться еще на одном методе, который основан на анализе формы пиков ТД или ТППР. В работе [16] для оценки порядка десорбции было предложено использовать так называемый «индекс формы»  $S$ , представляющий собой отношение тангенсов углов наклонов касательных к пику

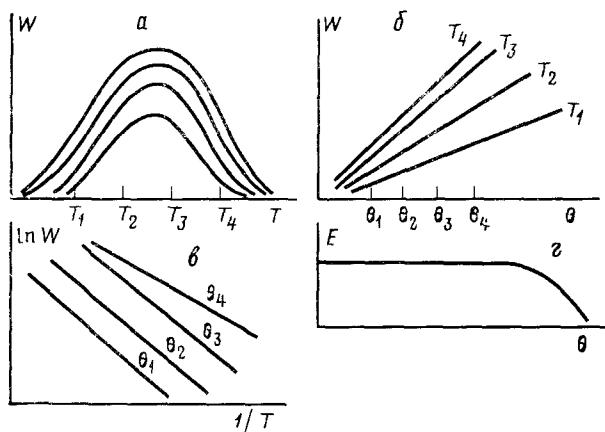


Рис. 3. Метод «изотерм десорбции»: *а* — семейство десорбционных кривых для различных исходных покрытий, *б* — изотермы десорбции, *в* — аррениусовские зависимости при постоянных покрытиях, *г* — зависимость  $E$  от покрытия

ТД в точках перегиба на восходящей и нисходящей ветвях. В дальнейшем [8] значения этого параметра были рассчитаны для четырех случаев: для процессов десорбции первого и второго порядков с реадсорбцией и в отсутствие реадсорбции. Позднее расчеты, проведенные авторами [8], были уточнены [17]. Здесь же отметим, что по данным работы [8], параметр  $S$  для процессов, протекающих по первому и второму порядку в отсутствие реадсорбции, имеет различные значения и не зависит от исходного покрытия. В то же время для десорбции, протекающей по первому порядку без реадсорбции и по второму порядку с реадсорбцией, значения  $S$  близки между собой. Такая ситуация затрудняет определение кинетического порядка процесса; кроме того, в силу необходимости графического дифференцирования пика ТД (или ТППР), параметр  $S$  определяют, как правило, с большой погрешностью.

Кинетические параметры десорбции или поверхностной реакции можно определять, используя соответствующие математические программы, которые позволяют так подобрать эти параметры на основе регрессионного анализа, чтобы они наилучшим образом соответствовали экспериментальной кривой. Как указывается в работе [18], такой метод можно применять даже для перекрывающихся пиков, хотя, как отмечают авторы [18], трудно сделать выбор между различными моделями. Несомненным достоинством этого метода является возможность варьирования зависимости  $k$  и  $E$  от покрытия, что было прекрасно продемонстрировано в [19] при анализе экспериментальных ТД спектров бутена-1 с поверхности цеолитов  $\text{NaY}$ .

Мы рассмотрели основные способы определения кинетических параметров процесса десорбции. По нашему мнению, для обработки одиночных пиков наиболее пригодны методы полуширины и линеаризации ТД кривых в аррениусовских координатах. Эти методы просты и достаточно

надежны. В случае же сильно перекрывающихся пиков или при широкой неоднородности поверхности наиболее предпочтителен метод «изотерм десорбции». Естественно, что все рассмотренные методы определения кинетических параметров термодесорбции пригодны и тогда, когда на поверхности происходят химические превращения. В этом случае кинетические параметры, получаемые из кривых зависимости выхода продуктов реакции от времени (температуры), отражают как их десорбцию в газовую фазу, так и процессы, протекающие на поверхности катализатора. Кроме того, метод ТППР позволяет, в частности, получать информацию о наличии различных типов активных центров, стадийном механизме, лимитирующей стадии процесса и промежуточных соединениях.

### III. РЕАКЦИИ НА ПОВЕРХНОСТИ КАТАЛИЗАТОРОВ

#### 1. Различные типы активных центров

При проведении обычной термодесорбции, когда взаимодействие газа с поверхностью протекает без изменения химического состава частиц, о существовании различных типов адсорбционных центров судят по наличию нескольких пиков ТД. Аналогично, и в случае ТППР появление нескольких пиков одного и того же продукта реакции может свидетельствовать о неоднородности активной поверхности в отношении данной реакции. Однако в этом случае может быть несколько причин, объясняющих такой характер спектра ТППР, и поэтому для доказательства наличия неоднородности активных центров требуются дополнительные эксперименты. Это особенно необходимо в случае нанесенных катализаторов.

Действительно, предположим, что имеется лишь один тип центров, на которых идет реакция, но в носителе присутствуют поры различных размеров. В этом случае, даже если реакция на всех активных центрах протекает с одной и той же константой скорости, выход продуктов в свободный от катализатора объем реакционного пространства (где, собственно, и измеряют концентрацию) может определяться скоростью диффузии из разных пор и реадсорбцией. Следовательно, наличие нескольких пиков будет указывать не на существование разных типов активных центров, а на некое распределение пор носителя по размерам. Поэтому прежде всего следует оценить скорости диффузии и адсорбции и убедиться, что эти процессы не влияют на характер спектра ТППР (положение пиков, их полусирина). Экспериментально это можно сделать, варьируя размер частиц катализатора, его навеску и скорость откачки (или скорость потока газа-носителя), изменяя тем самым концентрацию продукта реакции над катализатором.

Второй, на наш взгляд, более существенной, причиной наличия нескольких пиков одного и того же продукта являются кинетические особенности реакции. Предположим, что на поверхности реакция протекает по простой схеме  $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D$ . Тогда, если адсорбцию соединения A проводят при достаточно высокой температуре, к началу проведения самого ТППР эксперимента реакция может уже частично пройти, и на поверхности будут присутствовать соединения A, B и C в определенных концентрациях. В этом случае в ходе нагревания катализатора появление продукта D в газовой фазе будет определяться константами скоростей трех соответствующих процессов, а именно:  $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D$ ,  $B \rightarrow C \rightarrow D$  и  $C \rightarrow D$ , что и может приводить к наличию нескольких пиков продукта D в спектре ТППР. Чтобы выяснить вопрос о наличии такого эффекта, необходимо проводить адсорбцию при различных, желательно более низких, температурах. В этом случае, естественно, превращение адсорбированного вещества A в B и C будет затруднено, и в предельном случае на поверхности к моменту начала ТППР будет находиться только вещество A. Если изменение температуры адсорбции не приводит к уменьшению числа пиков продукта, это свидетельствует о реальном наличии на поверхности активных центров разных типов.

Другим способом доказательства присутствия разных центров на поверхности катализатора может быть модификация центров тем или иным способом и последующий анализ спектров ТППР. Такой подход, в частности, использован в работе [20], где изучение процесса дегидроциклизации *н*-гептана проводили на напесенном платине различной дисперсности (рис. 4). Как видно из рис. 4, наблюдается корреляция между интенсивностью высокотемпературного пика толуола и дисперсностью платины. Следовательно, спектр ТППР в данном случае характеризует именно катализатор. Из этого спектра можно определить кинетические

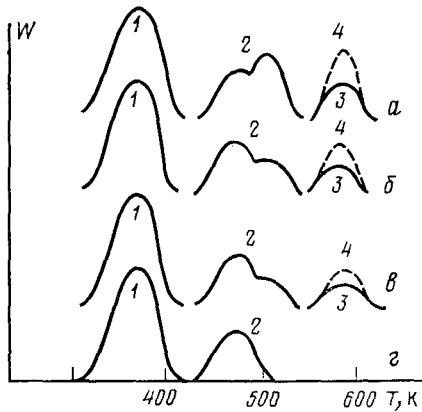


Рис. 4

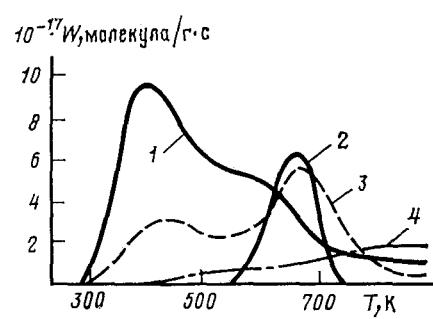


Рис. 5

Рис. 4. Спектры ТППР *н*-гептана на Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с различным размером частиц платины: *a* — 13, *b* — 17, *c* — 38, *d* — 1000 Å; 1 — гептан, 2 — толуол, 3 — бензол, 4 — метан (по данным [20])

Рис. 5. Спектры ТППР N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> на 0,38% Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (полное покрытие N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> при 298 К); 1 — NH<sub>3</sub> (скорость *W* увеличена в 1,3 раза), 2 — N<sub>2</sub> (×2,1), 3 — H<sub>2</sub>, 4 — H<sub>2</sub>O (×25); по данным [22])

параметры процесса на каждом типе центров и их концентрацию. Таким образом, метод ТППР, кроме того, что он служит способом выяснения механизма и кинетики исследуемой реакции, позволяет характеризовать и сам катализатор.

## 2. Стадийные механизмы поверхностной реакции и лимитирующая стадия

Пожалуй, в наибольшей мере достоинства метода ТППР проявляются при изучении механизма катализитических реакций. Хотя, естественно, такие реакции как рекомбинационная десорбция двухатомных молекул, также относятся к поверхностным реакциям, мы рассмотрим применение метода ТППР к более сложным процессам, таким, как катализитическое разложение, окисление, дегидрирование и дегидроциклизация.

Изучение разложения гидразина и аммиака на Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> методами ТППР в сочетании с ИК-спектроскопией [21] показало, что взаимодействие гидразина с поверхностью катализатора приводит к появлению, помимо пиков основных продуктов, дополнительного пика азота, остающегося в адсорбированном состоянии в атомарном виде вплоть до высоких температур. Именно высокой прочностью связи атомов азота с поверхностью авторы работы [22] объясняют постепенное снижение активности катализатора Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в ходе разложения N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> при стационарном проведении процесса. Как и в работе [21], здесь также был обнаружен одиночный пик азота с  $T_m \approx 670$  К, тогда как образование NH<sub>3</sub> в основном происходит в температурном интервале 300—500 К (рис. 5). Появление пика азота с  $T_m \approx 670$  К при разложении как N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, так и NH<sub>3</sub>

позволило авторам работы [22] сделать вывод, что взаимодействие  $N_2H_4$  с  $Ir/Al_2O_3$  приводит к разрыву связи  $N-N$  в молекуле гидразина.

По сути дела, уже в этой работе [22] при изучении ТППР использована методика предварительной адсорбции возможных промежуточных соединений (в данном случае  $NH_3$ , легко превращающегося в  $NH_2$ ). Вероятно, в наиболее полной форме такой подход был использован в работах [23, 24], где удалось показать, что основной маршрут дегидроциклизации  $C_6-C_7$ -углеводородов на  $Pt/Al_2O_3$  связан с постадийным дегидрированием исходного вещества.

Рассмотрим такой подход несколько подробнее. Представим, что на поверхности происходит реакция  $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C \xrightarrow{k_3} C_{\text{газ}}$  и предположим, что лимитирующей стадией является превращение  $B$  в  $C$ . Тогда параметры, определяемые по пику выхода  $C$  в газовую фазу, должны совпадать при адсорбции веществ  $A$  или  $B$ , а после адсорбции вещества  $C$  пик  $C_{\text{газ}}$

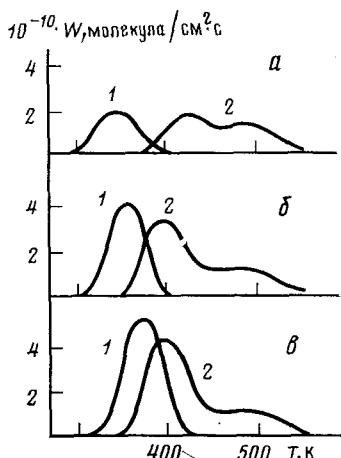


Рис. 6

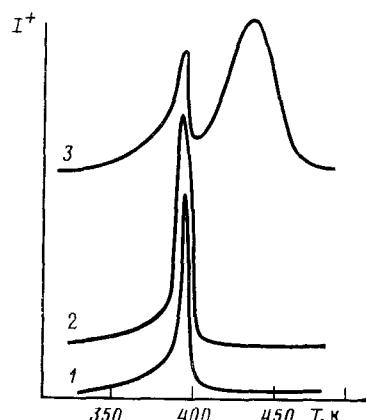


Рис. 7

Рис. 6. Спектры ТППР после адсорбции циклогексана (а), циклогексена (б) и циклогексадиена (в) на  $Pt/Al_2O_3$ ; 1 — исходный углеводород, 2 — бензол (по данным [23])

Рис. 7. Спектры ТППР после адсорбции  $DCOOH$  на  $Ni(110)$  при  $310\text{ K}$ : 1 —  $D_2$ , 2 —  $CO_2$ , 3 —  $CO$ ,  $I^+$  — сигнал масс-спектрометра (по данным [29])

должен смещаться в сторону более низких температур. С одной стороны, такой подход дает возможность определять лимитирующую стадию процесса. С другой стороны, полное совпадение констант скоростей образования  $C_{\text{газ}}$  из  $A$  и из  $B$ , определяемых по ТППР, указывает, что  $B$  действительно является промежуточным соединением в цепи последовательных превращений  $A$  в  $C_{\text{газ}}$ .

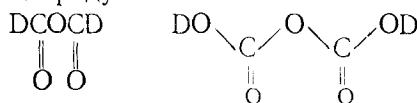
Используя такой подход, удалось показать [23], что процесс дегидрирования циклогексана на платиновых катализаторах происходит на двух типах центров, которым соответствуют два пика бензола (рис. 6). При этом лимитирующей стадией на одном типе центров является превращение циклогексана в циклогексен, а на другом — десорбция прочно связанной формы бензола.

Естественно возникает вопрос, будут ли предполагаемые промежуточные вещества при адсорбции образовывать такие же поверхностные формы, которые образуются при протекании реакции. Однозначно ответить на этот вопрос трудно, и для его решения целесообразно использовать другие независимые методы, например спектроскопические.

Следует отметить, что для выяснения механизма реакции оказывается важным провести полный анализ термодесорбционных кривых всех продуктов реакции. Именно такое тщательно проведенное исследование позволило авторам работы [25] не только выяснить механизм разложе-

ния метанола на чистом вольфраме, но и проследить за изменением механизма этой реакции по мере отложения углерода на поверхности катализатора. Примеры подобного рода можно найти в [26—29].

В частности, в [29] при исследовании разложения меченой муравьиной кислоты  $\text{DCOOH}$  на монокристалле никеля было показано (рис. 7), что продукты разложения —  $\text{D}_2$  и  $\text{CO}_2$  — десорбируются одновременно при  $T_m=400$  К, а  $\text{CO}$  — при более высоких температурах (острый пик  $\text{CO}$  на рис. 7 соответствует масс-спектрометрическому фрагменту  $\text{CO}_2$ ). Изучение адсорбции самого моноксида углерода показало, что  $\text{CO}$  десорбируется при тех же температурах, что и  $\text{CO}_2$ , получаемый при разложении муравьиной кислоты. Одновременный выход  $\text{CO}_2$  и  $\text{D}_2$  свидетельствует о том, что десорбция этих продуктов не является лимитирующей стадией (в противном случае они имели бы различные  $T_m$ ). Количественный анализ показал, что  $\text{D}_2$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}$  выделяются в соотношении 1 : 1 : 1. Поскольку  $\text{H}_2\text{O}$  образовывалась и выделялась при существенно более низких температурах, это дало основание предложить следующие две возможные формы адсорбированного интермедиата, из которых и образуются указанные продукты:



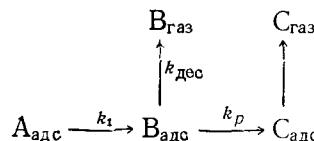
Уже в этой работе [29] авторы использовали меченные молекулы, хотя и не акцентировали свое внимание на распределении изотопов в продуктах реакции. Однако именно такой подход может дать важную информацию о поверхностном процессе. При изучении окисления этанола на монокристалле серебра в [29] использовали  $^{18}\text{O}_2$  и  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OD}$  для того, чтобы отличить водород, связанный с углеродными атомами, от водорода, входящего в гидроксильную группу. Среди продуктов реакции обнаружены  $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  и  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ . На основании полученных спектров ТППР и распределения изотопов в продуктах реакции авторы пришли к следующим выводам: 1) при адсорбции гидроксильная группа спирта взаимодействует с поверхностными атомами  $^{18}\text{O}$  с образованием адсорбированных  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$  и  $\text{D}_2\text{O}$ ; 2) одновременное появление в газовой фазе  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{CHO}$  и  $\text{H}_2$  свидетельствует о том, что все эти продукты образуются из одного и того же интермедиата — из адсорбированной частицы  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ ; 3) образование  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{D}_2^{18}\text{O}$  и  $\text{H}_2$  из  $\text{CH}_3\text{CH}_2^{18}\text{OD}$  связано с разложением поверхностного комплекса, состоящего из двух молекул спирта.

Авторы работы [30] на основе анализа выделения  $\text{D}_2$  и дейтерированных производных бензола в ходе дегидрирования циклогексана (в работе использовали  $\text{C}_6\text{D}_{12}$ , чтобы различить водород, отщепляющийся от молекулы циклогексана и водород, адсорбированный в ходе восстановления катализатора) подтвердили сделанный ранее в [23] вывод о том, что этот процесс происходит на двух типах центров. Обнаружено, что на низкотемпературных центрах процесс лимитируется отщеплением водорода, а на высокотемпературных наиболее медленной является присоединение поверхностного водорода к дегидрированной форме бензола.

#### IV. ПРОМЕЖУТОЧНЫЕ ПРОДУКТЫ РЕАКЦИИ

В подавляющем большинстве случаев промежуточные продукты поверхностных реакций выделяются в газовую фазу в столь незначительных количествах, что обнаружить их обычными методами не удается. Это обусловлено тем, что константа скорости поверхностного процесса, как правило, существенно выше константы скорости десорбции промежуточного вещества. Однако, как показано в работах [31—33], если нагрев поверхности катализатора проводить с очень большой скоростью, то появляется возможность одновременного наблюдения промежуточных и конечных продуктов реакции. Действительно, если на по-

верхности происходят, например, следующие превращения



и лимитирующей является стадия  $\text{A}_{\text{адс}} \rightarrow \text{B}_{\text{адс}}$ , то выделение продуктов  $\text{B}_{\text{газ}}$  и  $\text{C}_{\text{газ}}$  будет определяться константой  $k_1$ . В этом случае они будут появляться практически одновременно, и скорость нагрева мало скажется на их относительных количествах. Если же поверхностный процесс лимитируется стадией  $\text{B}_{\text{адс}} \rightarrow \text{C}_{\text{адс}}$ , то в этом случае относительный интегральный выход продукта  $\text{B}_{\text{газ}}$  резко возрастает с увеличением скорости нагревания. Примером может служить рис. 8, где показана зависимость выхода промежуточного вещества  $\eta$  от скорости нагревания  $b$  при

изменении констант  $E_{\text{дес}} = 63$  кДж/моль,  $E_p = 42$  кДж/моль и  $k_{\text{дес}}^0/k_p^0 = 10$  (по данным [33]).

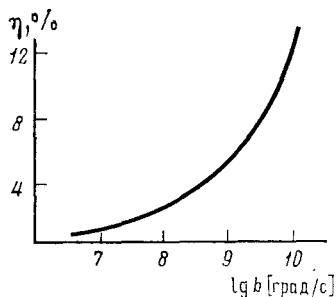


Рис. 8. Зависимость выхода промежуточного вещества  $\eta$  от скорости нагревания  $b$  при  $E_{\text{дес}} = 63$  кДж/моль,  $E_p = 42$  кДж/моль и  $k_{\text{дес}}^0/k_p^0 = 10$  (по данным [33])

ния кинетических параметров десорбции промежуточных продуктов, основанный на измерении их интегральных выходов при различных скоростях нагревания.

В работе [34] метод лазерно-стимулированной термодесорбции был использован для обнаружения промежуточных продуктов процесса дегидроциклизации парафинов. Авторам удалось показать, что в случае гексана реакция протекает через образование гексена-2 и гексадиена. В работах [35, 36] этим же методом изучено взаимодействие ацетальдегида с окисно-медными катализаторами. Изменение преимущественного направления превращений адсорбированных частиц при изменении скорости нагревания катализатора продемонстрировано на примере разложения метанола на поверхности никеля [37]. Авторы работы [37] показали, что при медленной ТППР ( $b \approx 7$  град/с) в газовую фазу выделяется менее 10% исходного метанола (в данном случае его следует рассматривать как промежуточный продукт), а остальное составляют  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$ . В случае же лазерной ТППР наблюдается обратная картина — основным продуктом после адсорбции метанола при низких температурах является  $\text{CH}_3\text{OH}$ .

Использование импульсных лазеров с большой плотностью потока квантов на единицу поверхности может, в принципе, приводить к эффективному разложению частиц на поверхности. Для проверки этого необходимо проводить дополнительные опыты, как это было, например, сделано в [34], где сопоставлялось действие лазерного излучения на гексан, адсорбированный на катализаторе  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  и на носителе  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Разложение гексана в обоих случаях было незначительным, а выделение продуктов реакции — бензола, гексена и гексадиена — наблюдалось только в опытах с  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Эти данные свидетельствовали о протекании именно катализитического процесса, а также об отсутствии химических превращений молекул в газовой фазе непосредственно после действия лазерного излучения.

Для получения высоких скоростей нагревания ( $b > 10^4 - 10^5$  град/с) в [31, 32] было предложено использовать импульсные лазерные источники. При этом из-за конечных размеров пространства дрейфа десорбирующихся частиц от исследуемой поверхности к анализатору временно разрешение регистрируемых систем (масс-спектрометров) хуже  $10^{-4} - 10^{-5}$  с, т. е. получить традиционные кривые ТД или ТППР невозможно, и масс-спектрометрический анализ позволяет определить только интегральный выход продуктов. Подход, развитый авторами работы [33], позволил предложить метод определения

кинетических параметров десорбции промежуточных продуктов, основанный на измерении их интегральных выходов при различных скоростях нагревания.

В работе [34] метод лазерно-стимулированной термодесорбции был использован для обнаружения промежуточных продуктов процесса дегидроциклизации парафинов. Авторам удалось показать, что в случае гексана реакция протекает через образование гексена-2 и гексадиена. В работах [35, 36] этим же методом изучено взаимодействие ацетальдегида с окисно-медными катализаторами. Изменение преимущественного направления превращений адсорбированных частиц при изменении скорости нагревания катализатора продемонстрировано на примере разложения метанола на поверхности никеля [37]. Авторы работы [37] показали, что при медленной ТППР ( $b \approx 7$  град/с) в газовую фазу выделяется менее 10% исходного метанола (в данном случае его следует рассматривать как промежуточный продукт), а остальное составляют  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$ . В случае же лазерной ТППР наблюдается обратная картина — основным продуктом после адсорбции метанола при низких температурах является  $\text{CH}_3\text{OH}$ .

Использование импульсных лазеров с большой плотностью потока квантов на единицу поверхности может, в принципе, приводить к эффективному разложению частиц на поверхности. Для проверки этого необходимо проводить дополнительные опыты, как это было, например, сделано в [34], где сопоставлялось действие лазерного излучения на гексан, адсорбированный на катализаторе  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  и на носителе  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Разложение гексана в обоих случаях было незначительным, а выделение продуктов реакции — бензола, гексена и гексадиена — наблюдалось только в опытах с  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Эти данные свидетельствовали о протекании именно катализитического процесса, а также об отсутствии химических превращений молекул в газовой фазе непосредственно после действия лазерного излучения.

Рассмотренный выше материал показывает, что методом ТППР можно определять кинетические параметры поверхностного процесса, его лимитирующую стадию, выявлять неоднородность поверхности катализаторов и в целом ряде случаев устанавливать механизм реакций. Дополнительные сведения можно получить при совмещении ТППР, например, с ИК-спектроскопией или с другими методами исследования поверхности<sup>1</sup>. Однако всегда следует учитывать такую особенность ТППР, как отсутствие исходных соединений в газовой фазе. Поэтому при перенесении данных, полученных методом ТППР, на обычный катализ необходимо проявлять осторожность и каждый раз убеждаться, что введение в газовую фазу исходных веществ не изменяет механизма реакции.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Redhead P. A. *Trans. Faraday Soc.*, 1961, v. 57, p. 641.
2. Ehrlich G. *Adv. Catalysis*, 1963, v. 14, p. 255.
3. Amenomija Y., Cvetanovic R. *J. J. Chem. Phys.*, 1963, v. 67, p. 144.
4. Cvetanovic R. J., Amenomija Y. *Catalysis Rev.*, 1972, v. 66, p. 21.
5. Якерсон В. И., Розанов В. В. Исследование катализитических систем методами термодесорбции и термохроматографии. — Физическая химия, т. 3, М.: ВИНИТИ, 1974.
6. Falconer J. L., Schwarz J. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 1983, v. 25, p. 141.
7. Шай З., Скляров А. В., Прокоп М., Фельтер И. Кинетика и катализ, 1972, т. 13, с. 1234.
8. Ibok E. E., Ollis D. F. *J. Catalysis*, 1980, v. 66, p. 391.
9. Кислюк М. У., Скляров А. В., Дангян Т. М. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1975, с. 2166.
10. Edwards D. (Jr) *Surf. Sci.*, 1976, v. 54, p. 1.
11. Chan C. M., Aris R., Weinberg W. H. *J. Appl. Surf. Sci.*, 1980, v. 4, p. 234.
12. Falconer J. L., Madix R. J. *J. Catalysis*, 1977, v. 48, p. 262.
13. Schwarz J. A. *Surf. Sci.*, 1979, v. 87, p. 525.
14. Taylor J. L., Weinberg W. H. *Ibid.*, 1978, v. 78, p. 259.
15. Wittrig T. S., Ibbotson D. E., Weinberg W. H. *Appl. Surf. Sci.*, 1980, v. 4, p. 234.
16. Carrizosa I., Criado J. M., Rives V. J. *Catalysis*, 1978, v. 52, p. 547.
17. Ollis D. F., Ibok E. E. *Ibid.*, 1982, v. 75, p. 433.
18. Pisani C., Rabino G., Ricca F. *Surf. Sci.*, 1974, v. 41, p. 277.
19. Cieckiewicz S., Kozik M. *Ibid.*, 1981, v. 110, p. 491.
20. Розанов В. В., Гленд Дж., Скляров А. В. Кинетика и катализ, 1979, т. 20, с. 1249.
21. Contour J. R., Panneitier G. *Bull. Soc. chim. France*, 1970, v. 12, p. 4260.
22. Falconer J. L., Wise H. J. *Catalysis*, 1976, v. 43, p. 220.
23. Розанов В. В., Скляров А. В. Кинетика и катализ, 1978, т. 19, с. 1533.
24. Zimmer H., Rozanov V. V., Sklyarov A. V., Paal Z. *Appl. Catalysis*, 1982, № 2, p. 51.
25. Ko E. I., Benziger J. B., Madix R. J. *J. Catalysis*, 1980, v. 62, p. 264.
26. Falconer J. L., Madix R. *Ibid.*, 1977, v. 48, p. 262.
27. Falconer J. L., Madix R. *Ibid.*, 1978, v. 51, p. 47.
28. Barreau M. A., Madix R. *Ibid.*, 1980, v. 62, p. 329.
29. Madix R. J. In: *Chemistry and Physics of Solid Surfaces*, v. 2/Ed. by Vanzelov R. N. Y.: CRC Press, 1980, p. 63.
30. Розанов В. В., Скляров А. В. Кинетика и катализ, 1983, т. 24, с. 909.
31. Григоров Л. Н., Мунблит В. Я., Казанский В. В. Там же, 1978, т. 19, с. 412.
32. Скляров А. В., Розанов В. В., Кислюк М. У. Там же, 1978, т. 19, с. 416.
33. Власенко А. Г., Скляров А. В. Там же, 1984, т. 25, с. 413.
34. Розанов В. В., Власенко А. Г., Скляров А. В. Там же, 1982, т. 23, с. 1278.
35. Григоров Л. Н., Мунблит В. Я. Там же, 1981, т. 22, с. 710.
36. Григоров Л. Н., Мунблит В. Я. Там же, 1981, т. 22, с. 1232.
37. Hall R. B., De Santolo. *Surf. Sci.*, 1984, v. 137, p. 421.

Институт химической физики  
АН СССР, Москва

<sup>1</sup> См. также обзор О. В. Крылова и А. Д. Бермана на с. 371 данного выпуска журнала.