

*Д.В.Сокольский В.А.Друзь*

---

# ВВЕДЕНИЕ В ТЕОРИЮ ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛИЗА

Д.В. СОКОЛЬСКИЙ  
В.А. ДРУЗЬ

# ВВЕДЕНИЕ В ТЕОРИЮ ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛИЗА

ИЗДАНИЕ ВТОРОЕ,  
ПЕРЕРАБОТАННОЕ И ДОПОЛНЕННОЕ

Допущено  
Министерством высшего и среднего  
специального образования СССР  
в качестве учебного пособия  
для студентов химических специальностей  
высших учебных заведений



МОСКВА  
ВЫСШАЯ ШКОЛА  
1981

**ББК 24.5**  
**С 59**  
**УДК.66.097.1**

Рецензенты:

кафедра физической химии МГУ (зав. кафедрой чл.-корр АН СССР Я. И. Герасимов); проф. Николаев Л. А. (Московский институт инженеров железнодорожного транспорта)

**Сокольский Д. В., Друзь В. А.**

**С 59** Введение в теорию гетерогенного катализа: Учеб. пособие для студентов вузов. — 2-е изд., перераб. и доп. — М.: Высш. школа, 1981.—215 с.  
В пер.: 75 к.

В пособии излагаются отдельные теоретические воззрения: мультиплетная теория А. А. Баландина, теория Н. И. Кобозева, химическая теория активной поверхности С. З. Рогинского. Рассматривается влияние электронных факторов в процессе адсорбции и при катализе на металлах и полупроводниках. Излагаются вопросы об удельной активности катализаторов по Г. К. Борескову. Сопоставлена роль коллективных и локальных взаимодействий в катализе. На основе координационных представлений освещены общие закономерности гетерогенного, гомогенного и ферментативного катализ. Первое издание вышло в 1968 г. в КазССР (изд-во «Наука»).

Предназначается для студентов химических специальностей вузов.

**С**  $\frac{20503-114}{001(01)-81}$  52—81 1805000000

**541**  
**ББК 24.5**

# Предисловие

Современное состояние теории гетерогенного катализа характеризуется известным количеством представлений, казавшихся когда-то неприемлемыми, и, собственно, теорией гетерогенного катализа можно назвать лишь мультиплетную теорию катализа А. А. Баландина. В ней рассматриваются вопросы строения активной поверхности и реагирующего вещества, структурное и энергетическое соответствие в катализе. Теория активных ансамблей Н. И. Кобозева, пересыщения и модифицирования С. З. Рогинского посвящены вопросам приготовления катализаторов и их генезиса. Взаимодействие катализатора с реагирующим веществом во время реакции хотя и было частично рассмотрено А. А. Баландиным, более детально освещено в работах Г. К. Борескова. Экспериментально оно изучалось для реакций в растворах А. Н. Фрумкинским и А. И. Шлыгиным и начиная с 1948 г. авторами данной книги. Весь этот материал подробно освещен в ряде монографий и обзорных работ. Однако студенту трудно ориентироваться в этом обширном материале, и, кроме того, некоторые положения к настоящему времени претерпели существенные изменения.

Сейчас вопрос о структурно-чувствительных и структурно-нечувствительных реакциях в катализе поднимается Бударом, заново ставится вопрос об активности отдельных атомов на поверхности, о связи гомогенного и гетерогенного катализа и т. п. К сожалению, все это делается без достаточных ссылок на более ранние работы.

Применение разнообразных новейших методов привело к уточнению ряда положений и необходимости пересмотра деталей. Несмотря на то что общая теория катализа не создана, для отдельных реакций принципы предвидения каталитического действия существуют.

Все это предопределило возможность создания учебного пособия для студентов, и авторы надеются, что данная книга будет полезна не только студентам, но и аспирантам и научным сотрудникам.

Авторы с благодарностью примут и учтут все критические замечания.

*Авторы*

# Введение

Свыше 100 лет назад Е. Митчерлих объединил общим термином «контактные реакции» группу таких, на первый взгляд, разнородных явлений, как брожение сахаров под действием энзимов, омыление крахмала кислотами и щелочами и окисление водорода в присутствии мелкоизмельченных металлов. Немного позже Берцелиус ввел термин катализ для реакций, которые осуществлялись при введении в систему некоторых посторонних веществ, не принимающих видимого участия в реакции.

В настоящее время, по определению А. А. Баландина, можно говорить о формировании интереснейшей и увлекательной науки — каталитической химии. Наука о катализе развивается на границе ряда смежных наук — физической и органической химии, химии комплексных соединений, химии и физики твердого тела. До 90% процессов современной химической промышленности и почти все биохимические процессы являются областями применения катализа. Дальнейшее развитие основных отраслей химической и нефтеперерабатывающей промышленности будет основываться на все более расширяющемся использовании и усовершенствовании каталитических методов, а состояние научных исследований в области катализа будет в значительной мере определять технический уровень важнейших отраслей промышленности.

Получение аммиака, серной и азотной кислот, каталитический крекинг, нефтехимический синтез и синтез мономеров, получение синтетического каучука и многих других полимеров, синтез целого ряда растворителей, а также полупродуктов красочной, пищевой и фармацевтической промышленности основаны на катализе. В биохимии органическими катализаторами высокого избирательного действия являются ферменты.

Основываясь на фазовом состоянии катализатора и реагирующих веществ, можно выделить три типа процессов.

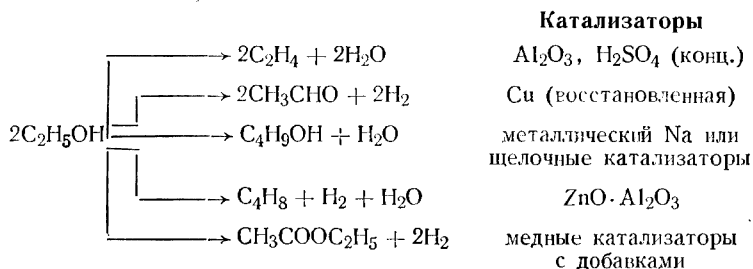
1. Гомогенный катализ — процессы, в которых катализатор и реагирующие вещества находятся в одном агрегатном состоянии, жидком или газообразном. Для гомогенного катализа характерно проявление активности отдельным ионом или молекулой катализатора. Поэтому, как правило, увеличение скорости реакции прямо пропорционально концентрации введенного катализатора. Процесс в гомогенном катализе развивается через образование лабильных

нестойких промежуточных соединений стехиометрического состава\*. Эти промежуточные соединения могут быть выделены и исследованы.

2. Гетерогенный катализ — процессы, в которых катализатор и реагирующие вещества находятся в различных агрегатных состояниях: катализатор — твердое вещество, реагирующие вещества — жидкость или газ. Гетерогенный катализ определяется наличием границы раздела фаз катализатор — реагирующие вещества и тем, что одним из участников реакции является твердое тело. Поэтому в гетерогенном катализе процесс осуществляется через образование промежуточных поверхностных химических соединений нестехиометрического состава, характеризующихся широким набором энергий связи реагирующих атомов с атомами катализатора.

3. Ферментативный, или микрогетерогенный, катализ играет ведущую роль в химических превращениях в живой природе. Ферменты (называемые также энзимами) — катализаторы белковой природы, образующиеся в живых организмах. Ферменты осуществляют сложный комплекс химических превращений, обеспечивающих жизнедеятельность (дыхание, пищеварение, синтез белков и т. п.) живых организмов. По некоторым свойствам, в первую очередь высокой химической специфичности и колоссальной активности, ферменты значительно превосходят промышленные катализаторы.

При различии механизмов действия одним из общих эффектов, свойственным всем трем рассмотренным типам каталитических процессов, является увеличение скорости катализируемой реакции и возможность направить реакцию при помощи катализатора в одном, строго определенном направлении. Это свойство катализаторов называется избирательностью или селективностью действия. Избирательность, или селективность, — это способность катализатора избирательно осуществлять преимущественно одно из многих термодинамически возможных в данных условиях направлений реакции. Избирательность действия катализаторов приобретает решающее значение в органическом катализе, где сложные органические молекулы в одних и тех же условиях способны реагировать одновременно в нескольких направлениях. В качестве примера можно рассмотреть схему некоторых превращений этилового спирта в присутствии различных катализаторов:



\* Без учета сольватной оболочки.

Всего при помощи катализаторов из этилового спирта может быть получено до сорока различных продуктов.

Приведенные схемы реакции осуществляются в близких температурных интервалах, и все они являются термодинамически разрешенными. Специфичность действия катализаторов проявляется в избирательном осуществлении одного из термодинамически возможных направлений реакции. Воздействие катализатора на реакцию связано с промежуточным химическим взаимодействием его с реагирующими веществами, с вхождением катализатора в переходной комплекс химической реакции. Это определяет возможность осуществления реакции в присутствии катализатора по новому реакционному пути. Структура возникающего переходного комплекса каталитической реакции и его энергетическое состояние определяют скорость и направление реакции под воздействием катализатора.

Явление катализа может быть определено следующим образом: катализ — это избирательное ускорение одного из термодинамически возможных (в данных условиях) направлений реакции, осуществляющейся в присутствии катализатора по новому реакционному пути.

Характерная особенность катализа связана с цикличностью процессов. Вступая в химическое взаимодействие с реагирующими веществами, катализатор выходит из него химически неизменным, благодаря чему многократно повторяет реакцию с новыми порциями веществ и не расходуется в процессе катализа. Поэтому количество реагирующего вещества, которое может испытать превращение в присутствии катализатора, не ограничивается какими-либо стехиометрическими соотношениями и может быть очень большим. Так, например, 1 мас. ч. катализатора вызывает превращение в производстве  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $10^4$  мас. ч., при окислении нафталина —  $10^3$  и в производстве азотной кислоты при окислении аммиака —  $10^6$  мас. ч. реагирующих веществ.

По определению А. А. Баландина, «Катализ — воздействие вещества на реакцию, избирательно изменяющее ее кинетику, но сохраняющее ее стехиометрические и термодинамические условия; это воздействие состоит в замене одних элементарных процессов другими, циклическими, в которых участвует воздействующее вещество. Вносимое вещество называется катализатором, и из определения следует, что оно (в пределе) не изменяется в результате реакции и не смещает равновесия».

Первая часть этого определения практически совпадает с определением, даваемым авторами данной книги. Последующая часть определения включает указание на механизм действия катализатора.

Химическая неизменность катализатора не означает, что в течение каталитических реакций катализатор не претерпевает никаких изменений. Часто в течение реакции изменяется структура катализатора. Возможны изменения и его состава в результате взаимодействия с примесями или даже с компонентами реакцион-

ной системы. Но, как правило, эти изменения представляют собой побочные процессы, не всегда связанные с основной каталитической реакцией.

Природа химического взаимодействия реагирующих веществ с катализатором весьма разнообразна. Многообразны механизмы каталитических реакций, меняющиеся с изменением природы катализатора и условий процесса. По характеру промежуточного взаимодействия можно выделить две основные группы каталитических процессов, свойственных как гомогенным, так и гетерогенным каталитическим реакциям. Это, с одной стороны, процессы, осуществляющиеся по кислотно-основному, с другой — по окислительно-восстановительному механизму. Во многих случаях кислотно-основное взаимодействие неотделимо от окислительно-восстановительного. Иногда осуществление каталитических реакций не связано с изменением заряда компонентов системы.

Практическое значение катализа требует разработки теории, основная цель которой — возможность сознательного подбора катализаторов для заданной реакции. В настоящее время еще нет единой теории катализа и существующие теории указывают различные пути подхода к решению проблемы подбора катализаторов. В то же время рассмотрение разных теорий показывает, что они взаимно дополняют друг друга и уже намечаются пути их сближения.

В результате работ различных каталитических школ можно считать доказанными следующие положения:

1. Специфичность действия катализатора зависит только от его химического состава, т. е. положения элемента в периодической системе Д. И. Менделеева (строение решетки, электронное строение, химические свойства). Это положение особенно детально развито Г. К. Боресковым и его школой. В связи с этим активность единицы истинной поверхности работающего катализатора мало зависит (для данной реакции) от метода приготовления катализатора при близких размерах его частиц. Наблюдаемые кажущиеся нарушения этого правила объясняются захватом различных примесей при изменении метода приготовления катализатора.

2. Активность единицы массы катализатора (1 г) определяется строением поверхности, размерами пор и другими физическими факторами. В настоящее время возможно приготовление катализаторов с заданным размером пор (металлокерамика, цеолиты и др.). В этом отношении многое делалось П. А. Ребиндером и его школой. Состав поверхностного слоя катализатора очень часто отличается от состава объемной фазы.

3. Активность атомной фазы на носителях подтверждена при помощи нанесения гомогенных катализаторов на гетерогенные носители. (Об этом писал Н. И. Кобозев еще в 1939 г.)

4. Свойства поверхностного слоя катализатора изменяются под воздействием реагирующих веществ; таким образом, основной задачей теории катализа является установление состава поверхностного слоя катализатора во время реакции.

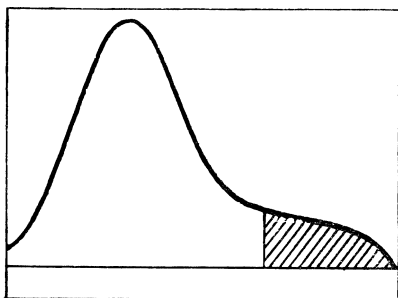


Для дальнейшего развития катализа необходимо уточнение положений мультиплетной теории катализа Баландина о необходимости структурного и энергетического соответствия. Структурное и энергетическое соответствие нельзя рассматривать в отрыве друг от друга. Лишь в отдельных случаях на первый план выступает та или иная сторона. Существуют различные формы энергетического соответствия. Так, например, при каталитическом гидрировании установлены следующие виды энергетического соответствия: а) величины энергий связи катализатор — водород или любое другое реагирующее вещество; б) работа выхода электрона; в) работа выхода растворенного водорода (протона); г) константа нестойкости комплексного соединения (в гомогенном катализе) и др.

При протекании на поверхности радикальных, ионных или электронных процессов энергетическое соответствие (а следовательно, и структурное) проявляется в разных формах.

# ГЛАВА

# 1



## Скорость химических реакций и ее зависимость от температуры

Скорость химической реакции определяют числом молекул вещества, реагирующих в единицу времени в единице объема.

В ранних исследованиях по химической кинетике было сделано предположение, что реакция осуществляется при столкновении реагирующих молекул. Поэтому скорость реакции должна быть пропорциональна концентрации реагирующих веществ, что выражает закон действия масс:

$$w = kC_1^{v_1} C_2^{v_2} \dots, \quad (I.1)$$

где  $w$  — скорость реакции;  $C_i$  — концентрации реагирующих веществ;  $v_i$  — стехиометрические коэффициенты реагирующих веществ;  $k$  — константа скорости химической реакции.

Физический смысл константы  $k$  определяется из условия  $C_1 = C_2$ , откуда

$$w = k, \quad (I.2)$$

т. е. константа скорости численно равна скорости химической реакции при условии, если концентрации реагирующих веществ посто-

яны и равны единице, т. е. величина константы скорости реакции не зависит от концентрации реагирующих веществ.

Для осуществления реакции молекулы реагирующих веществ должны сблизиться на расстояние, сравнимое с длинами химических связей. В этом случае становится возможным перераспределение химических связей в молекулах реагирующих веществ. Однако для осуществления реакции необходима затрата энергии на деформацию, ослабление химических связей в исходных молекулах, чтобы осуществилось их превращение в новые, более устойчивые химические связи в продуктах реакции.

В простейшем случае следует допустить, что для осуществления реакции молекулы должны обладать достаточным запасом кинетической энергии при столкновении. Однако это не единственно возможное объяснение. Вероятность протекания реакции зависит и от величины колебательной энергии, сосредоточенной на рвущейся связи в каждой из реагирующих молекул.

Итак, реагируют или молекулы, обладающие в момент столкновения достаточным общим запасом кинетической энергии; или молекулы, имеющие определенный минимум колебательной энергии на каждой из двух реагирующих связей. В действительности же реакция, особенно для относительно сложных молекул, должна осуществляться при выполнении обоих условий. Это непосредственно следует из соотношения, определяющего изменение свободной энергии системы реагирующих веществ:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (1.3)$$

где  $\Delta H$  — изменение запаса энергии реагирующих молекул, а изменение энтропийных факторов определяет вероятность перераспределения энергии по степеням свободы реагирующих молекул и сосредоточения ее на рвущейся связи.

Теория кинетики должна осуществить количественный расчет скорости реакции, или константы скорости реакции, на основании свойств веществ, участвующих в реакции. Подобный расчет желательно проводить с использованием минимального количества экспериментальных данных о реакции. Простейший метод такого расчета дает теория активных столкновений, разработанная Хиншельвудом.

## 1. Теория активных столкновений

Если известно, что реакция протекает в результате соударения реагирующих молекул, обладающих в момент встречи необходимой энергией, то для расчета скорости реакции необходимо найти две величины: число столкновений молекул в единицу времени в единице объема и долю столкновений, при которых молекулы обладают энергией не ниже некоторой величины  $E$ . Произведение этих двух величин и должно дать искомую скорость реакции.

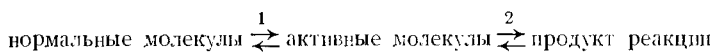
Для бимолекулярных реакций молекулярно-кинетическая теория газов дает следующее выражение для общего числа столкновений

в единице объема, если взаимодействие осуществляется между молекулами одинакового диаметра:

$$Z_n = \frac{1}{2} \pi \sigma^2 G n^2, \quad (1.4)$$

где  $\sigma$  — диаметр молекул;  $G$  — средняя квадратичная скорость молекул ( $G = \sqrt{3RT/M}$ );  $n$  — число молекул в единице объема.

Расчет общего числа столкновений для 1 моля вещества (разложение HI) при  $T = 500$  К ( $n = 6 \cdot 10^{23} / 22414 = 2.7 \cdot 10^{19}$  молекул/см<sup>3</sup>) дает величину  $Z_n = 10^{31}$  молекул/см<sup>3</sup>·с. Экспериментально определенная в этих условиях скорость реакции составляет  $10^{17}$ — $10^{18}$  молекул/см<sup>3</sup>·с. Следовательно, только незначительная доля от общего числа столкнувшихся молекул вступает в реакцию, и поэтому в уравнении (1.4) необходимо ввести множитель, который показывал бы долю молекул, действительно вступивших в реакцию. Поэтому вводится представление об эффективных столкновениях, осуществляющихся в результате столкновения не между обычными молекулами, а между молекулами в активном состоянии. Тогда необходимо допустить, что всякая реакция осуществляется через промежуточную стадию, связанную с образованием особой модификации — активных молекул — по схеме



Первая стадия протекает значительно быстрее второй, и поэтому в процессе реакции между активными и нормальными молекулами все время сохраняется равновесие, константа которого определяется соотношением

$$K = \frac{[\text{активная модификация}]}{[\text{инертная модификация}]}, \quad (1.5)$$

Тогда к равновесию между нормальными и активными молекулами можно применить термодинамическое уравнение изохоры реакции:

$$d \ln K / dT = q / RT^2, \quad (1.6)$$

где  $K$  — константа равновесия между нормальными и активными молекулами;  $q$  — тепловой эффект процесса перехода нормальных молекул в активные.

Поскольку только ничтожная доля от общих столкновений приводит к реакции, то концентрация активных молекул должна быть мала и составлять ничтожную долю концентрации инертных молекул. Поэтому можно не учитывать изменения концентрации инертных молекул и полагать, что она равна общему числу молекул.

Действительно, с учетом максвелл-больцмановского распределения молекул по энергиям (рис. 1) только незначительная часть молекул (заштрихованная область) обладает энергией большей, чем теплота активации  $q$ , и является реакционноспособной. Тогда,

если считать  $n = \text{const}$  и учесть, что количество активных молекул  $n_a$  из (1.5) определяется соотношением

$$n_a = Kn, \quad (1.7)$$

то после дифференцирования получим

$$d \ln n_a / dT = d \ln K / dT. \quad (1.8)$$

С учетом уравнения (1.6), считая, что теплота активации не зависит от температуры, для концентрации активных молекул получим

$$n_a = B e^{-q/RT}, \quad (1.9)$$

где  $B$  — постоянная интегрирования. Коэффициент  $e^{-q/RT}$  показывает долю молекул, которые при столкновении прореагируют, или вероятность того, что столкновение приведет к реакции. Поэтому для определения числа эффективных столкновений  $Z_{\text{эфф}}$ , приводящих к реакции, нужно общее число столкновений  $Z_n$  умножить на коэффициент  $e^{-q/RT}$ , определяющий вероятность осуществления реакции при столкновении:

$$Z_{\text{эфф}} = Z_n e^{-q/RT}, \quad (1.10)$$

где  $q$  — теплота активации, т. е. энергия, которую необходимо дополнительно придать молекулам, обладающим некоторой средней энергией в начальной стадии процесса, чтобы они приняли участие в реакции. Величина  $q$  имеет не индивидуальный характер, а статистический — это

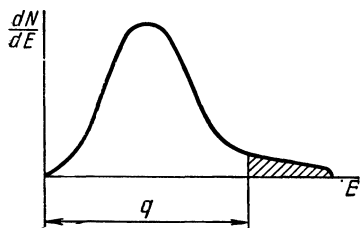


Рис. 1. Распределение молекул по энергиям по Максвеллу — Больцману

средняя величина. Поэтому вполне естественно, что величина  $q$  должна меняться с температурой.

Представим, что реакция проводится при очень высокой температуре. При этой температуре каждая молекула обладает достаточной скоростью, чтобы при столкновении произошла реакция. При этом каждое столкновение будет приводить к реакции. Напротив, при очень низкой температуре может оказаться, что среди молекул нет ни одной, которая обладала бы достаточной энергией. Это приведет к тому, что величина теплоты активации может оказаться весьма значительной. Поэтому теплота активации есть функция температуры. Однако такая функциональная зависимость проявляется в достаточно широком температурном интервале — от очень низких до очень высоких температур. В достаточно узких температурных интервалах, даже порядка сотен градусов, как правило, теплота активации близка к постоянной величине. В некоторых реакциях теплота активации и в узких температурных интервалах претерпевает значительные изменения и нужно учитывать ее зависимость от температуры. Таким образом, для определения скорости реакции или числа эффективных столкновений очень важ-

по наличие методов экспериментального определения теплоты активации, так как без них никакой расчет невозможен.

Обозначая при заданных условиях величину  $Z_n$  через  $k_0$ , приходим к уравнению Аррениуса:

$$k = k_0 e^{-E/RT}. \quad (I.11)$$

Таким образом, теория активных столкновений раскрывает физический смысл предэкспоненциального множителя  $k_0$  в уравнении Аррениуса;  $k_0$  — это число столкновений реагирующих молекул в единицу времени в единице объема при их концентрациях, равных одному молю.

Достаточно строгое определение получает и понятие о теплоте активации — это среднее избыточное количество энергии реагирующих молекул (по сравнению со средней энергией всех исходных молекул при данной температуре). Из этого определения вытекает одно из возможных объяснений малой зависимости теплоты активации от температуры. Теплоту активации  $q$  можно представить как разность двух величин:

$$q = \bar{q}_a - \bar{q}_u, \quad (I.12)$$

где  $\bar{q}_a$  — средняя энергия активных столкновений;  $\bar{q}_u$  — средняя энергия всех столкновений. Поскольку квадрат скорости молекул газа прямо пропорционален температуре, значения  $\bar{q}_a$  и  $\bar{q}_u$  также изменяются прямо пропорционально температуре. Но их разность меньше зависит от температуры и в достаточно широком интервале температур ее можно считать практически постоянной.

## 2. Влияние температуры на скорость химических реакций и методы определения энергии активации реакции

Зависимость скорости реакции от температуры определяется изменением с температурой константы скорости реакции  $k$ . Эта зависимость для элементарных химических реакций (т. е. реакций, идущих в одну стадию) выражается законом Аррениуса в виде уравнения (I.11).

Соотношение между истинной теплотой активации реакции  $q$  и экспериментально определяемой энергией активации реакции  $E$  может быть установлено на основе уравнений (I.10) и (I.11). Для этого запишем уравнение (I.10) в развернутом виде, выделив члены, не зависящие от температуры, с учетом, что  $Z_{эфф} = k$ . Тогда

$$k = \sqrt{2} \pi \sigma^2 \sqrt{3R/M} n^2 \int T e^{-q/RT}. \quad (I.13)$$

При логарифмировании уравнения (I.13) получим

$$\ln k = \ln \text{const} + 1/2 \ln T - q/RT. \quad (I.14)$$

Дифференцирование уравнения (I.14) по температуре в предположении, что  $q$  не зависит от температуры, дает

$$d \ln k/dT = 1/2 T + q/RT^2. \quad (I.15)$$

Сопоставление уравнения (I.15) с уравнением Аррениуса, где  $E$  имеет смысл энергии активации реакции

$$d \ln k/dT = E/RT^2, \quad (I.16)$$

приводит к выводу, что

$$E = q + 1/2RT. \quad (I.17)$$

Таким образом, определяемая экспериментально энергия активации реакции является не истинной энергией активации, а кажущейся: в нее входит не только зависимость доли активных столкновений от температуры, но входит и зависимость самой скорости молекул от температуры, т. е. по существу температурная зависимость величины предэкспоненциального множителя.

Для обычных химических реакций поправочный член  $1/2RT$  величина небольшая, и влияние температурных изменений предэкспоненциального множителя относительно невелико. Так, например, для 1000 К поправка составляет

$$\frac{1}{2} RT = \frac{1,98 \cdot 4,18 \cdot 1000}{2} \approx 4180 \text{ Дж} \approx 4,18 \text{ кДж.}$$

Поэтому для реакций, имеющих высокую энергию активации, кажущаяся и истинная энергии активации мало отличаются друг от друга и различия лежат в пределах ошибок опыта. Для определения истинной энергии активации, когда энергия активации реакции низка, необходима обязательная поправка к кажущейся энергии активации на величину  $1/2RT$ . Для каталитических процессов возможные температурные изменения предэкспоненциального множителя более важны и их влияние на величины кажущейся энергии активации более существенны.

Величина энергии активации определяет температурный коэффициент константы скорости реакции  $\gamma$ , т. е. число, показывающее, во сколько раз изменится  $k$  при повышении температуры на  $\Delta T$ . Если  $\Delta T = 10$ , то из уравнения Аррениуса следует

$$\gamma = \frac{k_{T+10}}{k_T} = e^{10E/RT(T+10)} \approx e^{10E/RT^2} \quad (I.18)$$

при условии, что  $k_0$  не зависит от температуры.

В соответствии с уравнением (I.18), более медленным реакциям с высокими значениями  $E$  отвечает больший температурный коэффициент реакции.

Для экспериментального определения энергии активации можно воспользоваться уравнением Аррениуса (I.16). После интегрирования в узких температурных интервалах  $T_1$  и  $T_2$ , принимая, что  $E$  не зависит от температуры:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right), \quad (I.19)$$

если  $T_2 > T_1$ , или переходя к десятичным логарифмам,

$$\lg \frac{k_2}{k_1} = \frac{E}{19,044} \left( \frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right). \quad (I.21)$$

Таким образом, чтобы определить энергию активации реакции, необходимо экспериментально получить константу скорости реакции минимум при двух температурах, и, пользуясь уравнением (I.21), рассчитать значение  $E$ . Если скорость реакции определяется при нескольких температурах и в достаточно широком температурном интервале, то для расчета энергии активации удобнее использовать уравнение Аррениуса в его общем виде (I.11). Логарифмируя уравнение (I.11) и переходя к десятичным логарифмам, получаем

$$\lg k = \lg k_0 - (E/19,044T). \quad (I.22)$$

Графически зависимость  $\lg k - 1/T$  выражается прямой, тангенс угла наклона которой равен  $E/19,044$  (рис. 2). Тогда  $E$  определится из соотношения

$$\operatorname{tg} \alpha = (E\eta/19,044), \quad (I.23)$$

где  $\eta$  — коэффициент, определяемый отношением масштаба по оси ординат к масштабу по оси абсцисс.

Если взаимодействие осуществляется между молекулами двух видов А и В, различающихся радиусами молекул и их концентрациями, то в общем виде уравнение (I.10) может быть записано следующим образом:

$$k = \pi \sigma_A \sigma_B \left[ 2 \cdot 3 RT \left( \frac{M_A + M_B}{M_A M_B} \right) \right]^{1/2} n_A n_B e^{-E/RT}. \quad (I.24)$$

При известной энергии активации уравнение (I.24) позволяет подсчитать возможную скорость реакции в заданных условиях и тем самым сопоставить выводы теории активных столкновений с экспериментально полученными значениями констант скоростей реакций.

Применение теории активных столкновений к различным бимолекулярным реакциям, протекающим в газовой фазе (а в некоторых случаях и в растворе), привело к неожиданным результатам. Оказалось, что только относительно небольшая часть исследованных реакций подчиняется выводам теории столкновений. Только для достаточно простых по строению молекул расчет по уравнению (I.24) дает удовлетворительное совпадение с опытом. К числу такого типа реакций относятся реакции разложения иодистого водорода, хлористого нитрозила  $2\text{NOCl} \rightarrow 2\text{NO} + \text{Cl}_2$  и ряд других. Реак-

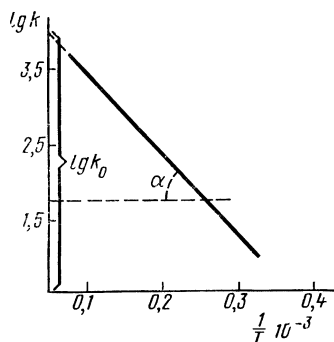


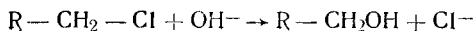
Рис. 2. Зависимость  $\lg k$  от  $1/T$



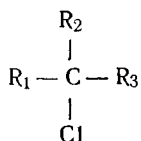
ции этого типа, подчиняющиеся теории столкновений, условно называются нормальными реакциями. Но наряду с этим было установлено большое количество реакций, протекающих с большей или меньшей скоростью, чем это следует из подсчета числа эффективных столкновений. Этому типу реакции получили соответственно условные названия быстрые и медленные реакции.

### 3. Медленные реакции

Причин отклонений скоростей реакций от расчетных значений может быть несколько и самых разнообразных. И, на первый взгляд, наиболее простой случай относится к медленным реакциям. Для таких реакций можно допустить, что столкновения, которые считаются эффективными, оказываются в действительности неэффективными. Энергия столкнувшихся молекул достаточна, а реакция не осуществляется. Это происходит чаще всего со сравнительно сложными молекулами. Для такого типа молекул следует допустить, что имеет значение не только энергия столкнувшихся молекул, но и направление столкновения, угол, под которым произошло столкновение, место соприкосновения молекул и т. п. Иначе говоря, здесь должен проявляться так называемый стерический или пространственный фактор. Особенно часто такого типа реакции наблюдаются при взаимодействии органических молекул. В качестве простого примера, поясняющего влияние стерического фактора, можно привести реакции гидролиза галоидоалкилов щелочами:



Если атом галоида находится не у первичного атома углерода, а у третичного

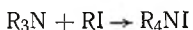


то ион  $OH^-$ , обладающий достаточной для осуществления реакции энергией, будет чаще сталкиваться не с атомом хлора, а с любым из радикалов, в результате чего реакция не произойдет. Природа стерического фактора может быть и более сложной. Таким образом, для медленных реакций в формулу для подсчета числа эффективных столкновений необходимо ввести дополнительный множитель  $P$ , и формула (I.11) примет вид

$$k = P Z_n e^{-E/RT}, \quad (I.25)$$

где  $P$  — стерический фактор. Значение  $P$  для различных медленных реакций колеблется в широких пределах, от  $10^{-1}$  до  $10^{-8}$ . Такие низкие значения стерического фактора не находят объяснения в формальной кинетике, основывающейся на теории столкновений.

Медленные реакции характерны для растворов. Классическим примером медленных реакций в растворах служит взаимодействие между третичными аминами и галоидопроизводными:



Можно было предположить, что молекулы растворителя дезактивируют активные молекулы и тем понижают число эффективных столкновений. Это связывали с тем, что молекулы реагирующих веществ, обладающие избыточной энергией, в растворах легко передают эту энергию молекулам растворителя и становятся неактивными. Это простое и, на первый взгляд, убедительное объяснение не выдержало экспериментальной проверки. Было установлено, что целый ряд реакций, медленно протекающих в растворах, также медленно осуществляются и в газовой фазе. Следовательно, с точки зрения эффективных столкновений растворитель влияния не оказывает. И это вполне естественно, так как среди молекул растворителя имеются активные молекулы, которые могут передавать свою энергию молекулам реагирующих веществ. Растворитель, не вступающий в химическое взаимодействие с реагирующими веществами, не может менять существенно число эффективных столкновений, и медленность реакции не объясняется влиянием растворителя, хотя растворитель и может влиять на направление соударений.

Попытка связать стерический фактор с наличием иного типа столкновений, чем двойные, также не увенчалась успехом. Было показано, например, что тройных столкновений примерно в тысячу раз меньше, чем двойных, и, кроме того, их влияние может быть отрицательным и положительным.

Итак, теория столкновений оказалась не в состоянии объяснить низкие значения стерического фактора и значения стерического фактора, превышающие единицу. Из двух факторов, обуславливающих возможность осуществления реакции, теория столкновений учитывает только один — достаточный запас энергии реагирующих молекул в направлении столкновения.

Влияние энтропийных факторов, обуславливающих возможность перераспределения энергии по степеням свободы реагирующих молекул, теорией столкновения не учитывается. И именно на этом пути определенные успехи достигнуты теорией абсолютных скоростей реакций.

#### **4. Роль энтропийных факторов в кинетике химических реакций**

Рассмотренные в теории столкновений представления наглядно передаются потенциальным профилем пути реакции (рис. 3). Предполагается, что система реагирующих веществ, обладающая некоторым средним запасом потенциальной энергии, преодолевает потенциальный барьер, по величине равный энергии активации

реакции  $E_1$ , переходя в активное реакционноспособное состояние. Достижение необходимого уровня активации приводит к дальнейшему движению системы по координате реакции в сторону образования продуктов реакции. Из рис. 3 следует, что энергия активации обратной эндотермической реакции  $E_2$  определится соотношением

$$E_2 = E_1 + Q_{\text{реак}}, \quad (I.26)$$

где  $Q_{\text{реак}}$  — тепловой эффект реакции. Тогда

$$Q_{\text{реак}} = E_2 - E_1, \quad (I.27)$$

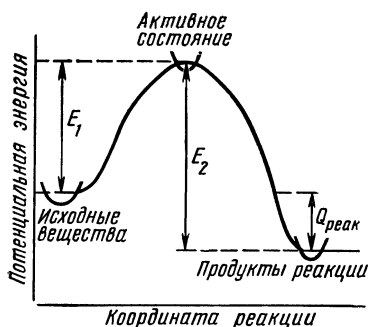


Рис. 3. Потенциальный профиль пути реакции

и тепловой эффект реакции может быть определен как разность энергий активации прямой и обратной реакций. Для обратимой реакции типа  $A_2 + B_2 \rightleftharpoons 2AB$  для скорости прямой реакции можно записать

$$k_1 = Z_1 e^{-E_1/RT} \quad (I.28)$$

и для скорости обратной реакции

$$k_2 = Z_2 e^{-E_2/RT}, \quad (I.29)$$

Соответственно константа равновесия, определяемая отношением  $k_2/k_1$ , может быть записана в виде

$$K = k_2/k_1 = e^{-(E_2 - E_1)/RT}, \quad (I.30)$$

так как отношение  $Z_2/Z_1$  не может существенно отличаться от единицы. Разность же между энергиями активации прямой и обратной реакций равна разности теплосодержания  $\Delta H$  конечных и исходных веществ.

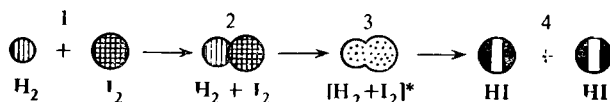
Таким образом, теория столкновений приводит к выводу

$$K = e^{-\Delta H/RT}, \quad (I.31)$$

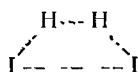
что может осуществляться или при абсолютном нуле, или если реакция протекает без изменения энтропии.

Недостатки теории активных столкновений привели к поискам другого пути расчета скорости химической реакции на основании данных о свойствах реагирующих веществ. В результате был создан метод переходного состояния или метод активного комплекса, развиваемый в теории абсолютных скоростей реакций.

Проведем сравнение между теорией столкновений и теорией активного комплекса на примере реакции взаимодействия водорода с иодом:



Молекулы  $H_2$  и  $I_2$ , обладающие необходимой энергией активации, сближаются до соприкосновения (стадия 1). На стадии 2 молекулы сблизились, но еще не настолько, чтобы заметно повлиять друг на друга в смысле взаимной деформации. С точки зрения теории активных столкновений, каждая такая встреча неизбежно ведет к реакции, и на стадии 2 происходит превращение молекул в продукты реакции 4. На самом деле, как показывает опыт, данных условий еще недостаточно для осуществления реакции. Метод переходного состояния предполагает, что для неизбежного превращения  $H_2 + I_2$  в продукты реакции исходные молекулы, встретившись между собой, должны пройти через некоторое переходное состояние, образовать активный комплекс, промежуточную форму, где одна молекула внедряется в другую, а рвущиеся связи ориентированы по отношению друг к другу (стадия 3). Такой комплекс должен обладать не только определенным запасом энергии, но и определенной конфигурацией с определенными расстояниями между атомами. Если такой активный комплекс образовался, он неизбежно превращается в продукты реакции. Этот комплекс представляет собой некоторое промежуточное образование, не являющееся молекулой в обычном понимании. Например, для рассматриваемой реакции водорода с иодом переходное состояние изобразится так:



Здесь связи  $H-H$  и  $I-I$  ослаблены, а расстояния между атомами иные, чем в соответствующих стабильных молекулах как исходных веществ ( $H_2$  и  $I_2$ ), так и продуктов реакции ( $HI$ ).

Итак, в отличие от теории активных столкновений в теории абсолютных скоростей реакций принимается, что одних только столкновений активных молекул недостаточно для протекания реакции. Для ее осуществления необходимо, чтобы столкнувшиеся активные молекулы образовали предварительно переходной или активированный комплекс реакции, распад которого приводит к образованию конечных продуктов.

Рассматривая потенциальный профиль системы реагирующих веществ, можно выделить совокупность наиболее вероятных состояний системы, характеризующихся минимальными значениями энергии активации, — путь реакции. Направление движения переходного комплекса вдоль пути реакции в сторону образования конечных продуктов называется координатой реакции.

Переходной комплекс можно рассматривать как молекулу, отличающуюся по строению как от исходных веществ, так и от продуктов реакции. Но если активный комплекс считать нормальной молекулой, то следовало бы допустить наличие колебательных движений по всем связям с соответствующими им частотами. Тогда такой комплекс можно было бы изучить спектрально. Однако в переходном состоянии положение складывается иначе: по тем связям, которые рвутся, не совершается периодических колебаний.

Процесс сближения молекул  $H_2$  и  $I_2$ , разрыв старых связей и образование новых связей совершается за промежуток времени, соответствующий частоте одного колебания, т. е. периодического процесса не происходит: молекулы сближаются, образуют новые связи и превращаются в новый продукт. Таким образом, переходное состояние — это квазимолекула, существующая всего  $10^{-13}$ — $10^{-14}$  с, отличающаяся от обычной молекулы тем, что здесь число колебательных степеней свободы меньше на 1 (отсутствует колебательное движение вдоль координаты реакции). Это колебание заменяется поступательным движением комплекса по координате реакции, которое ведет к образованию продуктов реакции.

На основе описанных представлений можно вычислить скорость химической реакции: достаточно подсчитать количество образующихся активных комплексов, так как они неизбежно превращаются в продукты реакции. Иначе говоря, предполагается, что достаточно активному комплексу достичь вершины потенциального барьера (см. рис. 3), чтобы далее осуществлялось его однозначное движение по координате реакции с образованием продуктов реакции. Поэтому при количественных подсчетах нужно еще учитывать и направление движения переходного комплекса по координате реакции, так как количество активных комплексов для прямой и обратной реакций может существенно различаться, несмотря на одинаковое строение.

В методе переходного состояния предполагается, что число активных комплексов находится в приблизительном равновесии с исходными молекулами. Далее процесс протекает односторонне, т. е. получают лишь продукты реакции, что схематически может быть представлено следующим образом:



Итак, исходные молекулы  $A$  и  $B$  дают активный комплекс, концентрация которого соответствует равновесию  $A + B \rightleftharpoons AB^*$ . Далее  $AB^*$  превращается в продукты реакции. Скорость реакции выразится тогда равенством

$$w = k_1 C_{AB^*}, \quad (I.32)$$

где  $k_1$  — константа скорости распада активного комплекса, или частота, с которой активный комплекс пересекает вершину потенциального барьера;  $C_{AB^*}$  — концентрация активного комплекса. Константа скорости  $k_1$  — величина, обратная продолжительности жизни активного комплекса. Для большинства реакций она имеет примерно постоянное значение:

$$k_1 = \kappa (kT/h) \quad (I.33)$$

где  $k$  — постоянная Больцмана;  $T$  — абсолютная температура;  $h$  — постоянная Планка;  $\kappa$  — трансмиссионный коэффициент, определяющий вероятность превращения активного комплекса в продукты реакции: он обычно близок к единице.

Для расчета  $C_{AB^*}$  можно воспользоваться тем, что между А, В и АВ\* существует равновесие с константой:

$$K^* = C_{AB^*}/C_A C_B, \quad (I.34)$$

откуда

$$C_{AB^*} = K^* C_A C_B. \quad (I.35)$$

Тогда для скорости реакции получим

$$w = \kappa (kT/h) K^* C_A C_B. \quad (I.36)$$

Константа равновесия определяется изменением термодинамического потенциала  $\Delta G$ :

$$-\Delta G = RT \ln K \quad (I.37)$$

и

$$K = e^{-\Delta G/RT}. \quad (I.38)$$

С учетом уравнения (I.38) скорость реакции должна определяться уравнением

$$w = \kappa \frac{kT}{h} e^{-\Delta G^*/RT} C_A C_B. \quad (I.39)$$

Это первый важный вывод теории абсолютных скоростей реакций: *скорость реакции должна определяться изменением свободной энергии активации, а не теплотой активации.* Но, в свою очередь,

$$\Delta G^* = \Delta H^* - T\Delta S^*, \quad (I.40)$$

где  $\Delta H^*$  — изменение теплоты активации;  $\Delta S^*$  — изменение энтропии активации в процессе образования активного комплекса. Тогда

$$w = \kappa \frac{kT}{h} e^{\Delta S^*/R} e^{-\Delta H^*/RT} C_A C_B, \quad (I.41)$$

причем  $\kappa (kT/h) \approx 10^{13} \text{с}^{-1}$ . Уравнение (I.41) — основное уравнение теории переходного состояния. Пользуясь методами статистической термодинамики и квантовой химии, для некоторых реакций удастся рассчитать  $\Delta S^*$  и  $\Delta H^*$  и, таким образом, скорость химической реакции, не прибегая к опыту. Представив уравнение (I.41) в виде

$$k = k_0 e^{-\Delta H^*/RT} e^{\Delta S^*/R} \quad (I.42)$$

и сопоставив его с основным уравнением теории столкновений

$$k = P k_0 e^{-E/RT} \quad (I.43)$$

при условии, что  $\Delta H^* \approx E$ , приходим к выводу:

$$P = e^{\Delta S^*/R}. \quad (I.44)$$

Это второй важный вывод теории абсолютных скоростей реакций: *стерический фактор отражает влияние изменения энтропии в процессе активации.*

В отличие от теории столкновений, где теоретически рассчитывался лишь предэкспоненциальный множитель  $k_0$ , а энергия активации определялась экспериментально, метод переходного состояния дает возможность произвести полный расчет скорости без использования кинетических данных. Этот метод может быть применен главным образом для оценки правильности подхода, но не как практический путь для решения кинетических задач. Пока еще квантовомеханические расчеты слишком приближены и упрощены для более или менее точного учета химического взаимодействия, особенно в сложных системах. Но в то же время метод может быть с успехом использован для различных качественных или полуколичественных выводов в химической кинетике. Так, например, если определить на опыте константу скорости реакции и энергию активации, то обратным расчетом по уравнению

$$k = \frac{kT}{h} e^{\Delta S^*/R} e^{-\Delta H^*/RT}$$

можно рассчитать энтропию активации  $\Delta S^*$ . Зная изменение энтропии активации, можно судить о степени упорядоченности и сложности активного комплекса по сравнению с исходными веществами. Например, в реакции  $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$  активный комплекс  $[\text{H}_2\text{I}_2]^*$  — более сложное образование, чем исходные молекулы. Поэтому переход от исходных веществ к активному комплексу должен сопровождаться уменьшением энтропии. Действительно, вычисление показывает, что  $\Delta S^* < 0$ ; значит, исходное представление о механизме процесса с промежуточным образованием активного комплекса правильно. Если представить процесс, протекающий через предварительный распад  $\text{H}_2$  и  $\text{I}_2$  на атомы с последующим их соединением в молекулы  $\text{HI}$ , то активный комплекс, состоящий из одного атома  $\text{H}$  и одного атома  $\text{I}$ , имел бы энтропию, мало отличающуюся от исходных веществ. Если расчет на основании  $k$  и  $E$  дает большое положительное значение  $\Delta S^*$ , то это свидетельствует о диссоциации сложной молекулы в процессе реакции на более простые атомы или радикалы. Если в реакции участвуют простые молекулы, то значение  $\Delta S^*$  очень мало, и стерический фактор близок к единице. Расчеты теории столкновений и метода переходного комплекса практически совпадают.

В бимолекулярных реакциях с участием молекул сложного строения значение  $\Delta S^*$  велико, и стерический фактор заметно отличается от единицы. При образовании переходного состояния энтропия его может быть больше или меньше суммы энтропий молекул исходных веществ. В соответствии с этим стерический фактор  $P = e^{\Delta S^*/R}$  может быть как больше, так и меньше единицы. С этим связано наличие медленных и быстрых реакций.

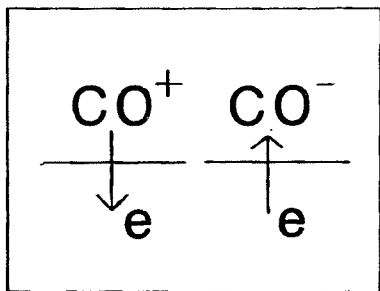
Нельзя признать удачным применение метода переходного состояния к каталитическим реакциям, особенно к процессам гетерогенного катализа. Единственная характеристика катализатора, которая принимается во внимание в таких расчетах, — это число активных мест на единицу поверхности. Если же

исходить из предположения, что катализатор включается в переходный комплекс каталитической реакции, то необходимо учитывать изменение термодинамических характеристик катализатора в процессе промежуточного взаимодействия катализатора с реагирующими веществами. Химическая природа этого промежуточного взаимодействия в настоящее время не вызывает сомнений и тем самым недостаточность применяемых методов расчета вполне очевидна. Далее, метод переходного комплекса целиком переносит методы расчета энергии активации гомогенных процессов на процессы каталитические. Между тем включение катализатора в переходной комплекс реакции должно определять зависимость энергии активации каталитических реакций от природы катализатора, влияющие катализатора на величину энергии активации каталитической реакции. Тогда становятся неприменимы и расчеты величины  $\Delta S^*$  каталитических реакций на основании экспериментально полученной энергии активации и, следовательно, недостаточно обоснованными становятся и представления о механизме каталитических реакций на основании рассчитанной величины  $\Delta S^*$ .

При использовании уравнения Аррениуса для экспериментального определения энергии активации реакции величины  $k_0$  и  $E$  принимаются независимыми от температуры. Однако величина предэкспоненциального множителя может весьма существенно меняться с температурой. Для гетерогенного катализа, в частности, это связано с возможностью изменения площади работающей поверхности катализатора с температурой. Можно выделить и такие реакции, когда наблюдаемое изменение скорости реакции целиком определяется ростом величины  $k_0$  при повышении температуры. Для подобных процессов очевидна явная неприменимость уравнения Аррениуса для определения энергии активации из значений общей скорости реакций. Интерес представляет разработка новых методов определения энергии активации каталитических процессов.



# ГЛАВА 2



## Термодинамика и катализ

Основная задача теории катализа — подбор оптимального катализатора для заданной реакции. Такой оптимальный катализатор должен осуществлять реакцию с максимальной скоростью и высокой селективностью. На основании только термодинамики нельзя решить, будет ли система действительно реагировать или нет, и если будет, то с какой скоростью. Практически исключена возможность решить при помощи термодинамики и проблему селективности катализаторов. Тем не менее существующие представления о природе катализа позволяют использовать некоторые термодинамические закономерности для предварительного отбора веществ, способных функционировать как катализаторы.

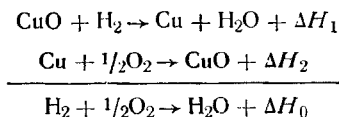
Исходя из химической природы промежуточного взаимодействия реагирующих веществ с катализатором, можно сформулировать следующие термодинамические принципы подбора катализаторов:

1. Катализатор должен химически взаимодействовать хотя бы с одним из компонентов реакции (с образованием ковалентных, ионных или координационных связей), поскольку в катализе действуют силы химического взаимодействия. Поэтому при подборе катализатора можно исключить химически инертные для данной системы вещества.

2. Изменение свободной энергии процессов взаимодействия ка-

отрицательно, чем изменение свободной энергии катализируемой реакции, т. е. соединения реагирующих веществ с катализатором должны быть термодинамически менее прочными, чем продукты реакции. Если это требование не соблюдается, катализатор быстро выходит из строя: он связывается в какое-то новое прочное химическое соединение, не обладающее каталитическими свойствами, и не может быть регенерирован в ходе процесса. Поэтому из числа химически активных по отношению к компонентам реакции веществ следует исключить те из них, которые взаимодействуют слишком активно (образование окислов металлов в реакциях окисления, сульфатов в процессе окисления двуокиси серы и т. п.).

3. Химический процесс, протекающий с участием катализатора через ряд стадий, будет наиболее выгодным, если изменения свободной энергии или энергетических эффектов на каждой из стадий примерно одинаковы и равны половине изменения теплового эффекта суммарного процесса. Применение этого принципа можно пояснить на примере окисления водорода в присутствии окиси меди. При этом можно представить протекание реакции по таким стадиям:



В соответствии с принятой формулировкой принципу 3 отвечает условие

$$\Delta H_1 \approx \Delta H_2 \approx \frac{1}{2}\Delta H_0 \quad (\text{II.1})$$

Тепловые эффекты каждой из стадий определяются независимым путем, что позволяет в дальнейшем сопоставить каталитическую активность, в некотором ряду катализаторов, полученную экспериментально, с тепловыми эффектами отдельных стадий. Использование этого принципа ограничено каталитическими реакциями, характеризующимися одинаковыми механизмами и малыми изменениями энтропии активации. Условие (II.1) выполняется при предварительном подборе катализаторов для реакции окисления водорода, синтеза аммиака, разложения муравьиной кислоты и т. п. В частности, в реакции окисления водорода в соответствии с условием (II.1) из окисных катализаторов наиболее активна  $\text{V}_2\text{O}_5$ , из металлов — платина.

Нельзя отождествлять условие (II.1) с принципом энергетического соответствия в мультиплетной теории А. А. Баландина. При рассмотрении энергетического соответствия в катализе Баландин исключает возможность фазовых превращений катализатора, и подбор катализаторов осуществляется на основе тепловых эффектов образования и разложения поверхностного мультиплетного комплекса, учитывающих энергии связи всех реагирующих атомов с поверхностью катализатора.

Условие (II.1) позволяет показать ограниченность термодинамических принципов подбора катализаторов. При помощи термо-

динамики нельзя предвидеть, как будут распределяться катализаторы, принадлежащие к разным классам, по их активности. Что особенно существенно, термодинамика не определяет соотношений каталитической активности оптимальных катализаторов разных классов, поскольку условие (II.1) не определяет абсолютной скорости реакции. Так, например, в реакции окисления водорода в сравнимых условиях удельная каталитическая активность оптимального металлического катализатора платины на 4—5 порядков выше оптимального окисного катализатора  $V_2O_5$ . Это и составляет принципиальное ограничение термодинамического метода предвидения каталитической активности.

Таким образом, термодинамическая активность промежуточного химического взаимодействия реагирующих веществ с катализатором не определяет однозначно возможности проявления данным веществом высокой каталитической активности. Чтобы промежуточное взаимодействие происходило быстро, с низкой энергией активации, необходимо учитывать влияние кинетических факторов. Способность данного вещества вступать в ту или иную реакцию в заданных условиях может быть охарактеризована термодинамическими и кинетическими параметрами этих реакций. Термодинамически эта способность определяется тем, что без затраты работы извне система может переходить только из менее устойчивого состояния в более устойчивое. Возможность такого перехода определяется уменьшением термодинамического потенциала или свободной энергии системы:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (\text{II.2})$$

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S. \quad (\text{II.3})$$

В кинетическом отношении реакционная способность данного вещества характеризуется энергией активации реакции и предэкспоненциальным множителем. При очень высокой энергии активации реакция может практически не происходить, хотя термодинамически она в данных условиях вполне возможна. Именно поэтому на основании только термодинамики нельзя решить, будет ли система взаимодействовать, а если будет, то с какой скоростью. Катализаторы, понижая энергию активации, позволяют разрешать вопрос о кинетической возможности осуществления данной реакции. Таким образом, первое ограничение, накладываемое термодинамикой на катализ, определяется термодинамической возможностью осуществления реакции в заданных условиях.

Прежде чем решать вопрос о выборе катализатора для данной реакции, необходимо установить ее термодинамическую осуществимость или состояние равновесия при ее обратимости.

С обратимостью химических реакций связано второе термодинамическое ограничение каталитических процессов. Принимается, что катализатор, многократно участвуя в элементарных стадиях реакции, на конечном этапе ее регенерируется в неизменном химическом состоянии и, следовательно, не изменяет свободной энергии системы. Поэтому катализаторы не смещают положения хими-

ческого равновесия, позволяя только быстрее достигать состояния равновесия системы. Следовательно, вблизи состояния равновесия катализаторы должны в равной степени ускорять прямую и обратную реакции.

При удалении от состояния равновесия это условие может и не выполняться, и влияние катализатора на скорость прямой и обратной реакций может быть различным. Поэтому не обязательно, чтобы катализатор, активный в реакции в прямом направлении, был одинаково активен в той же реакции в обратном направлении вдали от равновесия. Достаточно, чтобы с приближением к равновесию увеличение скорости прямой и обратной реакций становилось одинаковым. Тогда для обратимых реакций допускается, что равновесный выход продуктов и в присутствии катализаторов определяется положением химического равновесия, зависящим только от природы реагирующих веществ, их концентрации и внешних условий, но не зависящим от природы катализаторов, хотя катализатор является непосредственным участником реакции. Поэтому рекомендуется при каталитическом осуществлении обратимой реакции определить вначале константу равновесия и зависимость ее от внешних условий. И только учитывая эти данные, решать кинетическую часть задачи — подбор катализаторов. На практике пренебрежение предварительным расчетом равновесных состояний приводит к большим непроизводительным затратам времени, труда и материалов. Например, производились длительные поиски активных катализаторов в условиях, когда положение равновесия настолько неблагоприятно, что реакция не могла быть осуществлена. Или же делались попытки изыскания более активных катализаторов для увеличения выходов, когда в действительности малый выход обуславливался неблагоприятным положением равновесия в данных условиях, а имеющиеся катализаторы давали хорошую возможность достигать его. Наряду с этим необходимо учитывать, что снижение энергии активации катализатором позволяет осуществить реакции при температурах более низких, чем в отсутствие катализатора. Для экзотермических процессов это обеспечивает более благоприятное положение химического равновесия и позволяет проводить реакции с выходом значительно большим, чем в отсутствие катализатора. Не безразлично также, что катализатор обеспечивает возможность проведения реакции преимущественно в одном направлении, исключая в основном побочные процессы и повышая тем самым выход основного продукта. Это и обуславливает высокую эффективность катализа в промышленных процессах.

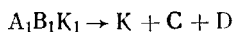
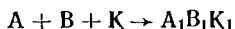
Пренебрежение термодинамическими расчетами в катализе недопустимо. Хотя нужно отметить и недостаточность существующих термодинамических методов расчета, не учитывающих специфику каталитических процессов. Особенность процессов в катализе определяется промежуточным химическим взаимодействием реагирующих веществ с катализатором, с образованием реакционного переходного комплекса, включающего и катализатор, на первой стадии процесса. На второй стадии осуществляется разложение

переходного комплекса реакции с регенерацией катализатора и образованием продуктов реакции. Сумма этих процессов может быть передана следующей схемой:



где  $A$  и  $B$  — исходные вещества;  $C$  и  $D$  — продукты реакции;  $K$  — катализатор;  $A_1B_1K_1$  — переходной комплекс реакции.

Структурой переходного комплекса и его энергетикой и определяется скорость и направление каталитической реакции. При суммировании стадий (а) и (б)



практически исключается энергетика промежуточного комплекса каталитической реакции, а также наиболее важные для катализа процессы промежуточного взаимодействия. Далее определяется суммарная свободная энергия системы исходных веществ  $F_1$  и та же величина для продуктов реакции  $F_2$ . В целом термодинамическая возможность осуществления реакции определяется изменением свободной энергии системы

$$\Delta F = \Delta F_2 - \Delta F_1, \quad (II.4)$$

не зависящим от пути перехода системы из начального в конечное состояние. Все промежуточные состояния системы катализатор — реагирующие вещества, как и механизм их взаимодействия, т. е. стадии, наиболее существенные для катализа, исключаются из термодинамического анализа.

До настоящего времени соотношения термодинамических и кинетических закономерностей в катализе и проблема реакционной способности далеки от своего решения. Лишь для цепных реакций установлено соотношение между структурой молекул и радикалов и их реакционной способностью (Н.Н. Семенов). Определение понятия «реакционная способность» недостаточно точно сформулировано. Прежде всего необходимо учитывать два аспекта этого понятия: с какой скоростью и в каком направлении будет взаимодействовать рассматриваемое вещество в заданных условиях. Само по себе вещество не может иметь какую-либо реакционную способность. Это понятие применимо только к системе реагирующих веществ, имеет смысл при учете свойств, по крайней мере, двух компонентов реакционной системы. В связи с этим закономерна постановка вопроса, будет ли в присутствии катализатора в первую очередь протекать та реакция, у которой изменение свободной энергии наибольшее, существует ли связь между изменением свободной энергии реакции и избирательностью действия катализаторов?

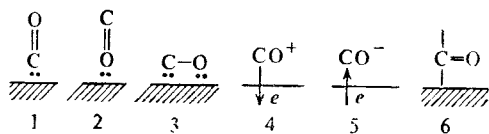
В настоящее время прямой связи между изменением свободной энергии реакции и избирательностью действия катализаторов не установлено. Рассмотрим возможные превращения в синтезах из окиси углерода и водорода в интервале температур 300—400° С:

		Катализаторы	
CO + H <sub>2</sub>	┌	→ парафины (преимущественно)	Co, Ni, Ru Fe
	└	→ олефины (преимущественно)	
	┌	→ CH <sub>3</sub> OH	ZnO·CuO; ZnO·CrO <sub>3</sub>  ZnO·CrO <sub>3</sub> + щелочь Fe + BeO
	└	→ высшие спирты	
	└	→ кислородсодержащие соединения	

Из реакций между CO и H<sub>2</sub> наибольшей убылью свободной энергии характеризуется реакция синтеза метанола. Эта реакция с наибольшей скоростью и избирательностью осуществляется на окисных катализаторах на основе окиси цинка. Однако с изменением природы катализатора с большей избирательностью осуществляются реакции с меньшим изменением свободной энергии, с меньшей термодинамической устойчивостью получаемых продуктов.

Теоретическое обоснование избирательности действия катализаторов далеко еще не ясно. Несомненно, что химическая природа катализатора является определяющим фактором избирательного действия катализаторов. Только для некоторых реакций применимы представления об избирательной адсорбции реагентов поверхностью катализатора. Эти представления мало пригодны для синтезов CO и H<sub>2</sub> и возможных превращений спиртов.

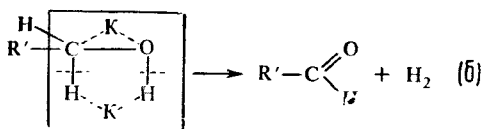
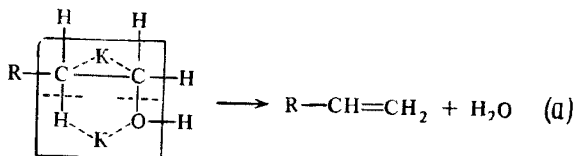
В зависимости от характера хемосорбции и возможной ориентации молекулы на поверхности различных катализаторов она должна выступать в ином реакционноспособном состоянии, определяющем возможность нового пути реакции. Уже для такой простой молекулы как CO, возможны следующие типы адсорбции:



При линейных структурах хемосорбированной молекулы 1 и 2 воздействие катализатора обуславливает атаку и возможность присоединения других компонентов реакции или только по углеродному, или только по кислородному атому молекулы. Мостиковая структура хемосорбированной молекулы 3 обуславливает возможность активации катализатором обоих атомов одновременно. Структуры 4 и 5 должны приводить к возникновению разноименно заряженных ион-радикалов, значительно различающихся своей реакционноспособностью. И, наконец, для структуры 6 на поверхности

возникает свободный радикал, обуславливающий возможность линейного роста углеводородной цепи.

Идея о возможности проявления одной и той же молекулой различной реакционной способности, в зависимости от характера ее адсорбции, заложена в мультиплетной теории катализа Баландина. В мультиплетной теории предполагается возможность превращения спирта в олефин или в альдегид в результате включения в реакционный мультиплетный комплекс различных реагирующих атомов молекулы спирта. Это обусловлено различной ориентацией молекул на поверхности:



Молекула спирта, адсорбированная по типу (а), будет иметь реакционную способность, отличающуюся от той же молекулы, но адсорбированной по типу (б). Различная ориентация молекул на поверхности должна приводить к различию в их энергетическом состоянии в процессе промежуточного взаимодействия с катализатором. Энергетические характеристики молекулы спирта, хемосорбированной по типу (а), должны существенно отличаться от энергетических характеристик молекулы, хемосорбированной по типу (б).

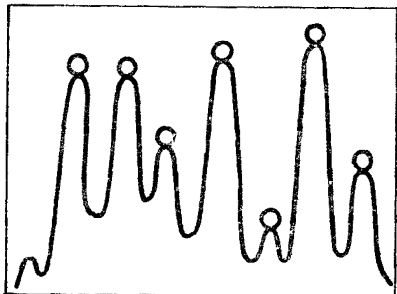
Таким образом, исключив промежуточные стадии взаимодействия в катализе, в термодинамике утрачена возможность установления зависимости между избирательностью действия катализаторов и термодинамическими параметрами процесса. Если учесть изменение термодинамических характеристик реагирующих веществ и катализатора при переходе от начальных состояний молекул к их хемосорбированным формам, то нужно ожидать установления простых закономерностей, связывающих термодинамическую возможность такого перехода с избирательным действием катализаторов.

Избирательность действия катализаторов, их способность осуществлять преимущественно одно из многих термодинамически возможных направлений реакции необходимо связать с двумя особенностями, возникающими при промежуточном взаимодействии реагирующих веществ с катализатором. Во-первых, необходимо полагать, что катализатор генерирует на поверхности преимущественно

но только одну из возможных реакционных форм. Это должно обеспечивать развитие процесса в одном направлении. Во-вторых, в более общих случаях необходимо допустить возможность генерации на поверхности катализатора ряда реакционных форм, находящихся в равновесном или стационарном состоянии. Основы этих представлений в определенной степени введены в электронной теории катализа Ф. Ф. Волькенштейном. При этом избирательное осуществление реакции связано с переходом возникших реакционных форм в реакционную форму, ведущую процесс. Необходимо, чтобы этот переход осуществлялся с энергией активации меньшей, чем все остальные взаимные превращения реакционных форм на поверхности.



# ГЛАВА 3



## Адсорбция и катализ

В гетерогенных каталитических процессах катализатор и реагирующие вещества находятся в разных фазах, и реакция обычно протекает на границе раздела фаз. Поэтому при рассмотрении закономерностей гетерогенных каталитических реакций необходимо учитывать специфический характер явлений на фазовых границах, особенность процессов на поверхности катализатора.

Наличие границы раздела фаз приводит к повышению концентрации вещества у поверхности раздела по сравнению с объемом. Это явление называется сорбцией. Сорбция твердыми поверхностями включает в себя два основных процесса: 1) *абсорбция* — проникновение сорбируемого вещества в массу сорбента, в некоторых случаях с образованием твердых растворов внедрения (например, водород в металлах); 2) *адсорбция* — увеличение концентрации вещества на поверхности в результате поглощения его сорбентом.

Катализ происходит в мономолекулярном слое, непосредственно примыкающем к поверхности катализатора. Катализ тесно связан с адсорбцией, которая является предварительной стадией катализа. При этом адсорбированные молекулы, особенно при наличии полярных групп, определенным образом ориентированы к поверхности. В определенных температурных интервалах адсорбция и катализ подчиняются одним и тем же кинетическим закономерностям и осуществляются с близкими скоростями. Под действием

ядов наблюдается одновременное уменьшение как скорости адсорбции, так и скорости каталитической реакции.

Наряду с этим опыты по отравлению катализаторов показали, что между катализом и адсорбцией нет прямой зависимости. При определенной концентрации яда каталитическая реакция подавляется полностью, в то время как адсорбция протекает еще с заметной скоростью. Это указывает на то, что не все адсорбированные молекулы или атомы способны участвовать в каталитическом процессе. Таким образом существует несколько различных типов адсорбции, причем один из этих типов непосредственно связан с катализом.

## 1. Виды адсорбции

Адсорбция обусловлена степенью насыщенности поверхности или избыточной свободной энергией поверхности. Наличие избыточной поверхностной энергии проявляется в различии термодинамических характеристик поверхности твердого тела и его кристаллической решетки, проявляется в неоднородности внутреннего и поверхностного строения кристаллов. Поверхность твердого тела может характеризоваться наличием незанятых поверхностных уровней электронов, отличных от их уровней в кристаллической решетке. Относительная степень насыщенности поверхности и ее химический состав определяют характер возникающей при адсорбции связи адсорбирующегося вещества с поверхностью. С этой точки зрения необходимо различать два основных типа адсорбции: физическую и химическую.

*Физическую адсорбцию* можно определить как процесс, при котором молекулы связываются с поверхностью физическими (дисперсионными) силами притяжения.

*Химическая адсорбция* — это процесс, при котором связь молекул с поверхностью осуществляется обменом электронами или их обобществлением. Для поверхностных атомов характерно наличие свободных связей. При адсорбции такая поверхность будет стремиться образовывать химические связи с веществом соприкасающейся фазы. Характер возникающей адсорбционной связи должен определяться не только степенью насыщенности поверхности, но и условиями, в которых осуществляется процесс адсорбции. При достаточно низких температурах реакционная способность поверхности и адсорбирующегося вещества может быть недостаточной для образования химических связей. Поэтому для одного и того же вещества при низких температурах будет осуществляться физическая адсорбция, при высоких же температурах — химическая адсорбция. Хотя оба вида адсорбции не всегда четко разграничиваются, в настоящее время определен ряд критериев, которые позволяют установить особенности и различия физической и химической адсорбции.

**1. Природа адсорбционной связи и изменение электронных характеристик твердого тела.** Образование химических связей при

хемосорбции определяется взаимодействием электронных орбиталей как реагирующего вещества, так и катализатора. В результате становится возможным прямой переход электронов от адсорбирующихся молекул к катализатору и от катализатора к адсорбирующимся молекулам. Степенью перехода электронов, т. е. характером электронного взаимодействия, и определяется тип химической связи, возникающий при адсорбции. Электронные переходы при хемосорбции должны приводить к изменению таких электронных характеристик твердого тела, как электропроводность, работа выхода электрона. Взаимодействие адсорбирующихся молекул с электронами твердого тела при физической адсорбции оказывается слабым, с сохранением «индивидуальности» адсорбированных частиц. Отсюда можно ожидать изменения электропроводности твердого тела в результате химической, но не физической адсорбции. Поэтому измерение электропроводности и характер ее изменения в процессе адсорбции — один из наиболее эффективных прямых экспериментальных методов определения типа адсорбции.

**2. Количество адсорбированного вещества.** Ввиду малого радиуса действия химических сил химически ненасыщенная поверхность всегда может быть насыщена в результате адсорбции только одного слоя молекул. Поэтому при химической адсорбции в пределе всегда образуется монослой. Для физической адсорбции такого рода ограничений не имеется, и при благоприятных условиях температуры и давления можно получить физически адсорбированные слои толщиной во много молекул. Пределом физической адсорбции является конденсация насыщенного пара адсорбируемого вещества. Поэтому если величина адсорбции превышает монослой, то, по крайней мере, второй и последующий слои адсорбируются физически, или происходит растворение адсорбируемого вещества.

**3. Теплоты адсорбции.** Силы химической связи много больше физических сил притяжения. Поэтому теплоты хемосорбции должны быть высокими, приближающимися к теплотам химической связи. Например, теплота хемосорбции водорода на вольфраме порядка 154 кДж/моль. Теплоты же физической адсорбции должны быть низкими и в пределе должны соответствовать теплотам конденсации. Так, для водорода теплота физической адсорбции составляет 8,3 кДж/моль. Однако теплота адсорбции не всегда однозначно определяет характер возникающей адсорбционной связи.

**4. Интервал адсорбции.** Подобным же критерием может служить температурный интервал, при котором происходит адсорбция. Так как физическая адсорбция и конденсация связаны между собой, то физическая адсорбция происходит только при температурах ниже или около температуры кипения адсорбата. Напротив, хемосорбция может происходить при низких и высоких температурах и давлениях, причем в равных условиях могут осуществляться различные формы адсорбции одного и того же вещества.

**5. Энергия активации адсорбции.** Подобно химической реакции, хемосорбция (в некоторых ее формах) может осуществляться со значительной энергией активации. Такая активированная адсорб-

ция будет протекать с заметной скоростью только выше определенной минимальной температуры. Физическая адсорбция не требует энергии активации. Поэтому она, в соответствующем температурном интервале, должна происходить чрезвычайно быстро, с той скоростью, с какой вещество достигает поверхности.

**6. Обратимость адсорбции.** Физическая адсорбция всегда обратима, благодаря чему в системе устанавливается равновесие адсорбция  $\rightleftharpoons$  десорбция. При хемосорбции в определенных условиях величина энергии связи при данной температуре может стать настолько большой, что процесс практически становится необратимым. Десорбция адсорбированного вещества возможна в результате сильного повышения температуры или понижения давления. При этом иногда десорбируемое вещество изменяет свою природу, десорбируясь в виде химических соединений другого состава. Так, например, образуется  $WO_3$  при десорбции кислорода с вольфрама или  $CO_2$  при десорбции  $CO$  с окислов.

Хемосорбция должна протекать практически мгновенно. Однако хемосорбция на окисных и металлических катализаторах (к ним относится большая часть реальных катализаторов) является процессом, идущим во времени с измеримой скоростью. Иногда состояние насыщения поверхности при данных температуре и давлении достигается в течение многих часов и даже дней. Замедленность реальных процессов адсорбции объясняется представлением об активированной адсорбции, требующей, как и химические реакции, некоторой энергии активации. Поэтому хемосорбция с измеримой скоростью может осуществляться в определенном температурном интервале. Гипотеза об активированной адсорбции позволила дать удовлетворительное объяснение многим аномалиям, установленным при изучении процессов адсорбции. Так, например, теплоты адсорбции часто малы при низких температурах и большие при высоких. Это обусловлено тем, что при низких температурах преобладает физическая адсорбция.

Напротив, при высоких температурах преобладает хемосорбция с высоким тепловым эффектом. Если адсорбция — процесс экзотермический, следовало ожидать уменьшения количества адсорбированного вещества с повышением температуры. Между тем количество адсорбированного газа изменяется с температурой по кривой, приведенной на рис. 4. Подобного типа зависимость удовлетворительно объясняется сочетанием физической и активированной адсорбции. Кривая 1 представляет изобару физической адсорбции, кривая 2 — изобару активированной хемосорбции. При низких температурах происходит лишь физическая адсорбция, величина которой уменьшается с ростом температуры (участок  $AB$ ). Начиная с некоторого температурного порога, нарастает активированная адсорбция и падение кривой 1 замедляется. Далее кривая поднимается вверх (участок  $BC$ ), когда скорость нарастания активированной адсорбции перекрывает скорость падения физической адсорбции. В точке максимума достигается равновесие, и дальше происходит снижение адсорбции с температурой (отрезок  $CD$ ).

В качестве примера на рис. 5 приведены изобары адсорбции водорода на вольфраме.

Теория активированной адсорбции сыграла в развитии катализа очень важную роль. Она указала на возможность существования такой адсорбции, для осуществления которой необходима энергия активации. В теории активированной адсорбции развита дальше идея об участии валентных сил в процессах адсорбции и впервые четко указана возможность разрыва при этом химических связей, что открывает более широкие пути изучения сущности катализа.

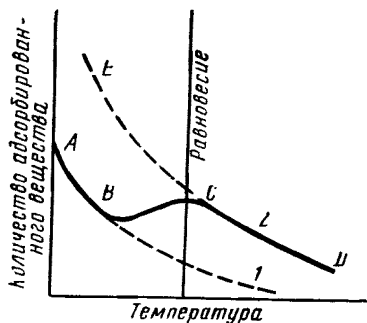


Рис. 4. Соотношение изобар физической (1) и химической (2) адсорбций

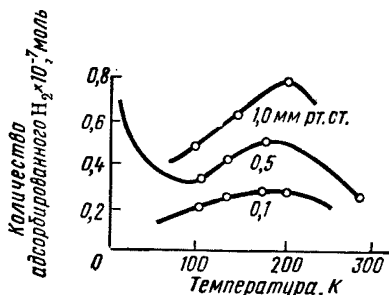


Рис. 5. Изобары адсорбции водорода при разном давлении на вольфраме

Эта теория акцентировала внимание на важности изучения изменений энергии активации адсорбции, теплот адсорбции и десорбции с изменением природы катализатора и степени заполнения поверхности.

Активированная адсорбция, как и хемосорбция, имеет в своей основе химический характер взаимодействия реагирующих веществ с катализатором. Глубина этого взаимодействия может меняться в широких пределах, обуславливая в отдельных случаях возникновение слишком прочных химических связей, приводящих к отравлению катализатора реагирующими веществами.

Низкие теплоты физической адсорбции определяют малую реакционную способность физически адсорбированных молекул. Этот тип адсорбции поэтому не может иметь непосредственного значения для поверхностного катализа. Однако физически адсорбированные молекулы, ориентированные на поверхности, могут являться своеобразным резервуаром для пополнения хемосорбции или могут участвовать в цепных процессах при наличии на поверхности радикалов. Не менее важна роль физической адсорбции при определении структуры катализаторов (площадь поверхности, пористость, влияние генезиса и т. п.).

При хемосорбции адсорбированные молекулы удерживаются на поверхности силами той же природы, которые обуславливают хими-

ескую связь в молекулах. Выделяемая при этом теплота адсорбции того же порядка, что и теплота химических реакций. Высокая энергия связи при хемосорбции изменяет реакционную способность адсорбированных молекул в широких пределах. Это и дает основание считать, что именно хемосорбция непосредственно связана с катализом, является его предварительной стадией. Все гетерогенные каталитические процессы начинаются с хемосорбции и большая часть их заканчивается хемодесорбцией. Хемосорбированные молекулы непосредственно участвуют в наиболее характерных и тонких механизмах катализа.

Перспективный путь к высокой селективности катализаторов лежит через исключительное или преимущественное образование строго определенных промежуточных хемосорбционных соединений, специфичных для каждого конкретного процесса. Изучение этих специфических форм и связь между их химическим и электронным строением, с одной стороны, и их реакционной способностью, другой — одна из главных задач теории катализа.

## 2. Равновесие адсорбционных процессов

Количественные закономерности кинетики гетерогенного каталитического процесса существенно зависят от закономерностей равновесия и кинетики адсорбционных стадий. Это, в первую очередь, обусловлено тем, что в гетерогенном катализе скорость реакции зависит от поверхностных концентраций реагирующих веществ, а не от их объемных концентраций. Поэтому для гетерогенных процессов чрезвычайно важно установить влияние условий процесса на степень заполнения поверхности катализатора реагирующими веществами.

Величина обратимой адсорбции зависит от различных факторов, причем эта зависимость может быть определена несколькими способами.

1. *Изобары адсорбции* характеризуют изменение объема адсорбированного вещества как функцию температуры при постоянном давлении:  $V=f(T)_p$ .

2. *Изостеры адсорбции* определяют величину равновесного давления в системе как функцию температуры при постоянном объеме или количестве адсорбированного вещества:  $p=f(T)_v$ .

3. *Изотермы адсорбции* передают изменение объема адсорбированного вещества с изменением давления в системе при постоянной температуре:  $V=f(p)_T$ .

Поскольку давление, объем и температура связаны между собой уравнением Клапейрона, зависимость одного типа может быть пересчитана в зависимость другого типа. Поэтому достаточно остановиться на выводе изотерм адсорбции, которые наиболее часто употребляются в практике. Важное значение имеют три теоретических уравнения изотермы адсорбции: Лэнгмюра, Фрейндлиха и Фрумкина — Шлыгина — Темкина. Каждое из них связано с определенным допущением, в частности с видом зависимости диф-

ференциальных теплот адсорбции от адсорбированного количества, и каждое применимо к определенным системам.

**Изотерма Лэнгмюра.** Теоретически и физически наиболее обоснована изотерма Лэнгмюра. Вывод изотермы Лэнгмюра основан на следующих допущениях: 1) поверхность адсорбента однородна; 2) взаимодействие между адсорбированными молекулами отсутствует; 3) адсорбция протекает лишь до образования монослоя; 4) процесс динамичен, и при заданных условиях устанавливается равновесие между адсорбцией и десорбцией.

Рассмотрим газ, находящийся при давлении  $p$  в равновесии с поверхностью. Пусть доля поверхности, покрытая адсорбированным газом  $\theta$ , так что доля свободной поверхности составит  $1-\theta$ . При равновесии число молекул, ударяющихся о поверхность и адсорбирующихся на ней в единицу времени, равно числу молекул, десорбирующихся с поверхности в то же время. Для процесса адсорбции важна только доля свободной поверхности  $1-\theta$ . Число адсорбирующихся молекул  $N$  вычисляются по формуле

$$\frac{N}{N_A} = (1 - \theta) p \sqrt{\frac{1}{2\pi MRT}}, \quad (III.1)$$

где  $N_A$  — число Авогадро;  $M$  — молекулярная масса.

Отношение  $N/N_A$  называется коэффициентом аккомодации или коэффициентом прилипания, который характеризует ту часть от общего числа столкнувшихся с поверхностью молекул, которая при этом адсорбируется поверхностью.

При равновесии скорость адсорбции пропорциональна давлению и свободной площади поверхности:

$$v_a = k_1 p (1 - \theta). \quad (III.2)$$

Скорость же десорбции зависит от количества адсорбированного газа и поэтому пропорциональна  $\theta$ :

$$v_d = k_2 \theta. \quad (III.3)$$

При равновесии скорости адсорбции и десорбции равны так, что

$$k_1 p (1 - \theta) = k_2 \theta, \quad (III.4)$$

откуда

$$\theta = k_1 p / (k_2 + k_1 p). \quad (III.5)$$

Если принять  $k_1/k_2 = b$  ( $b$  — адсорбционный коэффициент), то после подстановки  $b$  в уравнение (III.5) получим

$$\theta = b p / (1 + b p). \quad (III.6)$$

Уравнение изотермы адсорбции (III.6) определяет долю площади поверхности, покрытой молекулами в момент равновесия. Зависимость адсорбции от давления газа описывается кривой, представленной на рис. 6.

Для выяснения природы адсорбционного коэффициента  $b$  необходимо учесть, что, согласно уравнению (III.1), константа  $k_1$  либо зависит от температуры. Напротив, в отличие от адсорбции процесс десорбции всегда активирован, так как для осуществления десорбции молекуле необходимо сообщить энергию, превышающую теплоту адсорбции  $Q$ . Поэтому  $k_2$ , которая дает долю молекул, обладающих энергией большей, чем теплота адсорбции  $Q$ , должна изменяться с температурой согласно Больцмановской экспоненциальной функции:

$$k_2 = k_0 e^{-Q/RT}. \quad (III.7)$$

Поэтому адсорбционный коэффициент  $b$  является величиной, которая быстро понижается с ростом температуры:

$$b = \frac{k_1}{k_0} e^{Q/RT}. \quad (III.8)$$

или

$$b = b_0 e^{Q/RT}. \quad (III.9)$$

Это соответствует тому факту, что адсорбция всегда тем меньше, чем выше температура. С другой стороны, адсорбционный коэффициент  $b$ , определяемый отношением констант скоростей процессов адсорбции и десорбции, представляет собой константу равновесия процесса адсорбции и связан с изменением свободной энергии уравнением

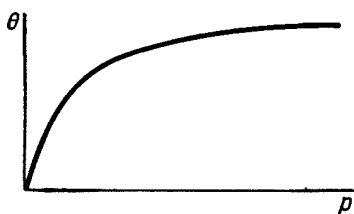


Рис. 6. Изотерма адсорбции Лэнгмюра

$$b = e^{-\Delta G_{\text{адс}}/RT} \quad (III.10)$$

или

$$b = e^{-\Delta H_{\text{адс}}/RT} e^{\Delta S_{\text{адс}}/R}. \quad (III.11)$$

Если  $Q_{\text{адс}} = -\Delta H_{\text{адс}}$  и  $b_0 = e^{\Delta S_{\text{адс}}/R}$ , уравнения (III.10) и (III.11) сводятся к зависимости (III.9), уточняя в то же время смысл коэффициента  $b_0$ .

Для кинетических закономерностей важны два предельных случая изотермы Лэнгмюра. Если вещество адсорбируется слабо или давление в системе низкое, то можно считать, что  $bP \ll 1$ . При этом изотерма Лэнгмюра (III.6) переходит в изотерму Генри:

$$\theta = bP. \quad (III.12)$$

Таким образом, при малых давлениях или слабой адсорбции вещества величина адсорбции прямо пропорциональна давлению газа в системе (начальный линейный участок изотермы).

С другой стороны, при высоких давлениях или сильной адсорбции  $bP \gg 1$ , тогда  $\lim \theta = 1$ , что отвечает образованию монослоя. При этом величина адсорбции не зависит от давления (состояние



насыщения на кривой). Таким образом, только для средних степеней заполнения изотерма Лэнгмюра применима в ее полной форме.

Уравнение (III.6) применимо для адсорбции без диссоциации молекул на поверхности. Адсорбция газов на поверхности сопровождается диссоциацией их молекул на атомы. Тогда адсорбцию можно рассматривать как реакцию молекулы газа с двумя участками поверхности, скорость которой определяется уравнением

$$v_a = k_1 p (1 - \theta)^2. \quad (\text{III.13})$$

Процесс десорбции включает реакцию между двумя адсорбированными атомами, поэтому его скорость пропорциональна квадрату занятой доли поверхности\*:

$$v_d = k_2 \theta^2. \quad (\text{III.14})$$

При равновесии  $v_a = v_d$ , откуда

$$\theta/(1 - \theta) = b^{1/2} p^{1/2}. \quad (\text{III.15})$$

При малых степенях заполнения, т. е. при низких давлениях, можно полагать  $1 \gg \theta$ , и тогда

$$\theta = b^{1/2} p^{1/2}, \quad (\text{III.16})$$

т. е. доля занятой поверхности пропорциональна корню квадратному из давления, что указывает на осуществление адсорбции с диссоциацией молекул на атомы.

Важное значение приобретает изотерма Лэнгмюра для одновременной адсорбции двух газов в связи с возможной химической реакцией между двумя веществами на поверхности. Для этого допустим, что доля поверхности, занятая молекулами вещества А, есть  $\theta$ , а доля поверхности, занятая молекулами вещества В, равна  $\theta'$ . Тогда скорость адсорбции вещества А определяется выражением

$$v_a = k_1 p (1 - \theta - \theta'), \quad (\text{III.17})$$

где  $p$  — парциальное давление вещества А;  $(1 - \theta - \theta')$  — доля свободной поверхности.

Скорость десорбции вещества А рассчитывают по формуле

$$v_d = k_2 \theta. \quad (\text{III.18})$$

При равенстве  $v_a = v_d$  получим

$$\frac{\theta}{1 - \theta - \theta'} = b p, \quad (\text{III.19})$$

где  $b = k_1/k_2$ .

Подобным же образом можно показать, что для вещества В при равновесии справедливо уравнение

$$\frac{\theta'}{1 - \theta - \theta'} = b' p', \quad (\text{III.20})$$

\* Под выражением «доля поверхности» подразумевается доля занятой или свободной площади поверхности.

где  $p'$  — парциальное давление газа В;  $b'$  — отношение констант адсорбции и десорбции вещества В.

Совместное решение уравнений (III.19) и (III.20) дает

$$\theta = bp/(1 + bp + b'p') \quad (\text{III.21})$$

и

$$\theta' = b'p'/(1 + bp + b'p') \quad (\text{III.22})$$

для доли поверхности, занятой соответственно молекулами А и В. Поэтому присутствие второго вещества в системе приводит к уменьшению адсорбции первого вещества пропорционально парциальному давлению  $p'$  и адсорбционной способности  $b'$  второго компонента. Иначе говоря, одновременная адсорбция двух веществ на поверхности осуществляется как конкурентная адсорбция со взаимным вытеснением одного вещества другим. В присутствии  $i$  компонентов в газовой смеси уравнение изотермы адсорбции для одного из газов принимает вид

$$\theta_i = b_i p_i / (1 + \sum_1^n b_i p_i). \quad (\text{III.23})$$

Из уравнений (III.21) и (III.22) далее следует, что

$$\theta : \theta' = (p : p') (b : b'), \quad (\text{III.24})$$

и поэтому при постоянном составе газовой смеси соотношение адсорбированных количеств газов не должно зависеть от общего давления в системе. Однако экспериментальные данные отклоняются от этого вывода. Так, для адсорбции на металлах газовых смесей, содержащих водород, всегда отмечается предпочтительная адсорбция водорода с повышением давления.

Для проверки выполнимости изотермы Лэнгмюра уравнение (III.6) может быть представлено в виде

$$p/\theta = 1/b + p \quad (\text{III.25})$$

(освобождаясь от знаменателя и деля правую и левую части на  $b\theta$ ).

Зависимость  $p/\theta$  от  $p$  выражается прямой, тангенс угла наклона которой равен единице (коэффициент при  $p$ ) при всех температурах, а отсекаемый на оси ординат отрезок в первом приближении экспоненциально растет с температурой:  $b = b_0 e^{Q/RT}$ . Чаще экспериментально определяют объемы адсорбированных газов, а не значения  $\theta$ . Если  $V_m$  — объем, отвечающий монослою, а  $V$  — объем газа при некоторой степени заполнения, то

$$\theta = V/V_m \quad (\text{III.26})$$

и

$$V/V_m = bp/(1 + bp). \quad (\text{III.27})$$

Откуда

$$p/V = 1/bV_m + p/V_m. \quad (\text{III.28})$$

Поэтому зависимость  $p/V$  от  $p$  дает прямую с тангенсом угла наклона, определяемым  $1/V_m$ , что можно использовать для проверки изотермы Лэнгмюра и для расчета объема монослоя. Из урав-

нения (III.28) вытекает еще одна характеристика коэффициента  $b$ . Подставляя в (III.28) значение  $V = V_m/2$ , что возможно при некотором давлении, которое обозначим через  $p_{1/2}$ , получим

$$\frac{p_{1/2}}{V_{m/2}} = \frac{1}{bV_m} + \frac{p_{1/2}}{V_m}. \quad (\text{III.29})$$

Из уравнения (III.29) следует

$$2p_{1/2}b = 1 + bp_{1/2} \quad (\text{III.30})$$

и

$$b = 1/p_{1/2}. \quad (\text{III.31})$$

Таким образом, адсорбционный коэффициент  $b$  равен обратной величине давления, соответствующего заполнению половины поверхности адсорбента.

Изотерма адсорбции Лэнгмюра относится к идеальному адсорбционному слою. Изотермы такого типа встречаются часто, но для реальных систем столь же вероятны отклонения от изотермы Лэнгмюра. Эти отклонения связаны с введенными при выводе изотермы допущениями об однородности поверхности и об отсутствии взаимодействия между адсорбированными молекулами. Для катализаторов или сорбентов адсорбция осуществляется или на неоднородных поверхностях, или при взаимодействии между адсорбированными молекулами.

**Изотерма Фрейндлиха.** Опытные данные, подтверждающие изотерму Лэнгмюра, обычно получались в небольшом интервале изменения равновесных давлений, как правило, не более одного-двух порядков. Проведение адсорбционных измерений в достаточно большом интервале изменений равновесных давлений (на шесть-семь порядков) показало, что часто более применимой оказывается степенная изотерма Фрейндлиха. Эмпирическое уравнение изотермы Фрейндлиха было предложено в виде

$$V = cp^{1/n} \quad (\text{III.32})$$

для объемов адсорбированного вещества, причем  $c$  и  $n$  — константы, зависящие от температуры. Для массовых количеств адсорбированного вещества уравнение (III.32) преобразуется:

$$x/m = cp^{1/n}, \quad (\text{III.33})$$

где  $x$  — количество адсорбированного вещества, поглощенного  $m$  молями адсорбента при давлении  $p$ .

Из сопоставления изотерм Лэнгмюра и Фрейндлиха (рис. 7) следует, что изотерма Фрейндлиха выполняется в более широком интервале давлений по сравнению с изотермой Лэнгмюра. Изотерма Фрейндлиха неприменима при высоких давлениях, так как, согласно уравнениям (III.32) и (III.33), количество адсорбированного вещества растет до бесконечности с увеличением давления. В действительности же с увеличением давления быстро наступает насы-

шение, после которого давление практически не влияет на величину адсорбции. Поэтому изотерма Фрейндлиха чаще применяется в области средних заполнений поверхности, в области средних равновесных давлений. Для проверки выполнения изотермы Фрейндлиха обычно строят график в билогарифмических координатах:

$$\lg V = \lg c + \frac{1}{n} \lg p \quad (\text{III. 34})$$

и

$$\lg \frac{x}{m} = \lg c + \frac{1}{n} \lg p. \quad (\text{III. 35})$$

Зависимость  $\lg V$  от  $\lg p$  выражается прямой, тангенс угла наклона этой прямой и отрезок, отсекаемый на оси ординат, пропорциональны абсолютной температуре, поскольку  $c$  и  $n$  зависят от температуры.

Изотерма Фрейндлиха характеризует процессы адсорбции на неоднородной поверхности с экспоненциальным распределением активных участков по теплотам адсорбции:

$$p(Q) = Ne^{-\alpha Q}. \quad (\text{III. 36})$$

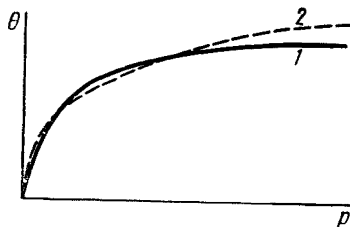


Рис. 7. Изотермы адсорбции Лэнгмюра (1) и Фрейндлиха (2)

Выведенное на этой основе уравнение изотермы Фрейндлиха предполагает возможность насыщения поверхности с ростом давления при определенных значениях констант, входящих в уравнение.

**Логарифмическая изотерма адсорбции.** А. Н. Фрумкин и А. И. Шлыгин, изучая электрохимическую адсорбцию водорода на платине, впервые получили логарифмическую зависимость между количеством адсорбированного водорода и его давлением. Потенциал электрода линейно меняется с количеством электричества, пропущенного через электрод при его анодной поляризации. При этом измеряемый потенциал линейно зависит от логарифма равновесного давления водорода:

$$\varphi = a - 0,029 \lg p, \quad (\text{III. 37})$$

где  $a$  — постоянная и зависит от рН раствора. С другой стороны, количество адсорбированного газа  $x$  по закону Фарадея также линейно меняется с количеством пропущенного электричества  $Q$ :

$$x = Q nF. \quad (\text{III. 38})$$

Следовательно, между количеством адсорбированного водорода (или степенью заполнения поверхности) и логарифмом равновесного давления водорода существует линейная зависимость:

$$N = c_0 + c_1 \lg p, \quad (\text{III. 39})$$

где  $N$  — количество адсорбированного вещества;  $c_0$  и  $c_1$  — константы. Логарифмическая изотерма адсорбции (III.39) выполняется в очень большом интервале изменения равновесных давлений (изменение потенциала электрода на 0,29 В отвечает изменению давления в  $10^{10}$  раз).

Теоретический вывод логарифмической изотермы адсорбции осуществлен исходя из предположения о линейном распределении активных мест поверхности по теплотам адсорбции. Это простейший вид распределения, когда на поверхности имеется одинаковое число участков разных сортов. Такое распределение обычно называют равномерным, а характеризующую им поверхность — равномерно-неоднородной. Характерной особенностью логарифмической изотермы является то, что хотя она справедлива для области средних заполнений, она выполняется в очень большом интервале равновесных давлений. Область средних заполнений равномерно-неоднородной поверхности как бы «раздвигается» в результате последовательного заполнения разных участков. Логарифмическая изотерма адсорбции наиболее часто встречается на практике.

### 3. Теплоты адсорбции и характер взаимодействия на поверхности

Адсорбция — самопроизвольно протекающий процесс. Поэтому адсорбция должна сопровождаться убылью свободной энергии системы. В результате локализации адсорбированного вещества на поверхности число его степеней свободы уменьшается и, следовательно, уменьшается энтропия системы  $S$ . Из соотношения

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S \quad (\text{III.40})$$

следует, что величины  $U$  (для процессов, идущих при постоянном объеме) и  $H$  (для процессов, идущих при постоянном давлении) должны также уменьшаться. Поэтому тепловой эффект адсорбции  $Q$ , выраженный как

$$Q = -\Delta H \quad (\text{III.41})$$

или

$$Q = -\Delta U, \quad (\text{III.42})$$

должен быть положителен, адсорбция — экзотермический процесс.

Подобная трактовка явлений адсорбции, основанная на учете уменьшения энтропии только адсорбированного вещества в результате его локализации на поверхности, приводит и к ряду противоречий. Прежде всего, твердо установленным фактом является активация реагирующего вещества в результате его адсорбции поверхностью катализатора, что приводит к увеличению скорости каталитических процессов. Однако неясно, будет ли энтропия активированной на поверхности молекулы (молекулы в возбужденном состоянии) меньше энтропии невозбужденной молекулы в газовой фазе? Если адсорбция водорода осуществляется с диссоциацией молекулы на атомы по схеме  $\text{H}_2 + 2\text{Ni} \rightarrow 2\text{NiH}$ , то будет ли энтропия

двух поверхностно-адсорбированных атомов Н меньше энтропии молекулы Н<sub>2</sub> в газовой фазе?

Кроме того, выделение теплоты адсорбции термодинамически приводит к уменьшению потенциальной энергии системы, и, следовательно, уровень потенциальной энергии адсорбционного состояния должен быть ниже уровня потенциальной энергии исходного состояния. В результате должен повышаться потенциальный барьер для осуществления реакции, что должно понижать скорость процесса.

Если в процессе адсорбции происходит химическое взаимодействие реагирующего вещества с катализатором, сопровождающееся изменением свободной энергии катализатора и реагирующего вещества, то процесс адсорбции должен сопровождаться убылью общей свободной энергии системы катализатор — реагирующее вещество.

Теплоты адсорбции, рассматриваемые в адсорбционных процессах, играющие существенную роль в кинетических закономерностях, могут быть по своему характеру различны. Интегральной теплотой адсорбции  $Q_{\text{инт}}$  называют общее количество теплоты, выделяющееся в адсорбционном процессе в условиях завершеного монослоя, т. е.

$$Q_{\text{инт}} = \int_0^{\theta} Q_{\theta} d\theta. \quad (\text{III.43})$$

Интегральные теплоты адсорбции позволяют разграничить процессы физической и химической адсорбции. Основным методом определения интегральных теплот адсорбции — калориметрические измерения.

Наряду с интегральной теплотой адсорбции в теории и практике каталитических исследований широко используются дифференциальные и изостерные теплоты адсорбции. Дифференциальная теплота адсорбции — бесконечно малое приращение теплоты при изменении степени покрытия поверхности на бесконечно малую величину. Определение дифференциальных теплот адсорбции осуществляется большей частью калориметрически путем впуска в систему последовательно минимальных количеств адсорбируемого газа.

С дифференциальной теплотой практически совпадает изостерная теплота адсорбции. Изостерной теплотой адсорбции называют теплоту адсорбции  $Q_{\theta}$ , определяемую при постоянной степени заполнения площади поверхности. (Поскольку величина адсорбции падает с повышением температуры, то для сохранения постоянной степени заполнения давление необходимо повышать.) Тогда дифференциальная теплота адсорбции определяется по формуле

$$(\partial \ln p / \partial T)_{\theta} = Q_{\theta} / RT^2. \quad (\text{III.44})$$

Дифференциальная теплота адсорбции отличается от  $Q_{\theta}$  на  $RT$  (работу, совершенную при расширении идеального газа). Так как

значения  $RT$  часто находятся в пределах ошибок опыта (или настолько малы по сравнению с величинами  $Q$ , что ими можно пренебречь), то не возникает существенных различий между дифференциальными и изостерными теплотами адсорбции.

С ростом степени заполнения поверхности дифференциальные и изостерные теплоты адсорбции уменьшаются. Так, например, при адсорбции  $\text{NH}_3$  на железном катализаторе дифференциальные теплоты адсорбции уменьшаются от 75,5 до 40,0 кДж/моль с ростом степени заполнения, а для адсорбции водорода на платине — от 126 до 17,0 кДж/моль.

Характер зависимости дифференциальных теплот адсорбции от степени заполнения для одного и того же газа на различных поверхностях существенно различается (рис. 8). Форма кривой зависимости определяется природой адсорбента и адсорбата.

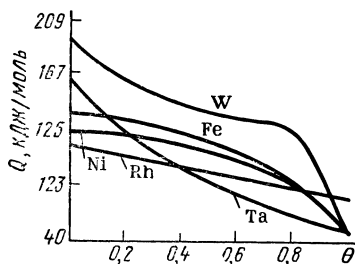


Рис. 8. Зависимость  $Q$  от  $\theta$  при адсорбции водорода на различных металлических пленках

Наряду с понижением дифференциальных теплот адсорбции с ростом заполнения отмечается одновременно увеличение энергии активации хемосорбции, которая меняется в широких пределах в зависимости от природы адсорбента и адсорбата.

Изменение дифференциальных теплот и энергий активации адсорбции с ростом заполнения поверхности не могут быть объяснены из представлений об однородной поверхности. Поэтому изменение дифференциальных теплот адсорбции следует трактовать исходя или из неоднородности поверхности, или из наличия взаимодействия между адсорбированными молекулами на однородной поверхности.

Изменение дифференциальных теплот и энергий активации адсорбции с ростом заполнения поверхности не могут быть объяснены из представлений об однородной поверхности. Поэтому изменение дифференциальных теплот адсорбции следует трактовать исходя или из неоднородности поверхности, или из наличия взаимодействия между адсорбированными молекулами на однородной поверхности.

#### 4. Адсорбция на неоднородной поверхности

Неоднородность поверхности обнаруживается различными способами. Для отравления катализаторов достаточно малых количеств ядов, что указывает на особую активность не всей поверхности, а каких-то определенных участков на ней. Нагретые поверхности испускают электроны не равномерно, а только от определенных локализованных участков. Различной каталитической и адсорбционной способностью обладают различные грани кристаллов, причем для реальных твердых тел вполне естественно допущение о наличии на поверхности различных кристаллических граней. Из-за неровностей и трещин, имеющих на гранях, ребрах и углах кристаллов, их поверхностная свободная энергия распределяется неравномерно. Отдельные монокристаллы, из которых построены поликристаллические агрегаты, по своей структуре часто сильно отклоняются от идеального порядка и строгой периодичности. Су-

существует много типов нарушений порядка в расположении атомов в решетке и на поверхности кристалла, возникающих из-за теплового движения, из-за захвата посторонних примесей и из-за отклонения состава бинарных и более сложных соединений от строгой стехиометричности. Отклонения решетки по структуре и по химическому составу от идеального состояния не могут не отражаться на свойствах поверхности. Активные центры поверхности могут обладать различной степенью ненасыщенности, различной свободной энергией. Как правило, с увеличением свободной энергии поверхности растет ее адсорбционная способность, лежащая в основе гетерогенного катализа.

При объяснении эффектов падения дифференциальных теплот адсорбции с ростом степени заполнения вполне допустимо, что на неоднородной поверхности вначале заполняются наиболее активные центры. Если даже вначале возникает случайное заполнение, впоследствии происходит распространение адсорбированного слоя к наиболее активным центрам в результате поверхностной миграции адсорбированных частиц. На наиболее активных центрах адсорбция происходит с максимальным выделением тепла и минимальной энергией активации. С ростом степени заполнения в процесс вовлекаются менее активные центры. В результате теплота адсорбции непрерывно падает, а энергия активации увеличивается.

Эффектом неоднородности могут быть объяснены все основные закономерности реального адсорбированного слоя: характер адсорбционного равновесия (изотермы адсорбции), кинетика адсорбционных процессов, характер изменений теплот адсорбции и энергии активации. Кроме того, с тех же позиций могут быть объяснены наблюдаемые закономерности кинетики каталитических процессов.

В условиях, когда на неоднородной поверхности теплоты и энергии активации адсорбции, а также адсорбционные коэффициенты меняются при переходе от одного участка к другому, изотерма Лэнгмюра неприменима и необходимы новые подходы к описанию количественных закономерностей адсорбции. Если на неоднородной поверхности можно выделить несколько групп участков, допуская, что в пределах каждой отдельной группы эти участки достаточно однородны, то для такой группы участков можно применить изотерму Лэнгмюра, а изотерму адсорбции для всей поверхности записать в форме

$$\theta = \sum_{i=1}^{i=n} \frac{b_i p_i}{1 + b_i p_i}. \quad (\text{III.45})$$

Когда теплоты и энергии активации адсорбции меняются непрерывно при переходе от одного участка к другому, изотерму адсорбции получают интегрированием вместо суммирования.

Проблема адсорбции на неоднородной поверхности с этой точки зрения может решаться двумя различными путями. Во-первых, исходя из экспериментальных изотерм устанавливается распределение участков поверхности по их энергетическим характеристикам



кам. Это позволяет установить пределы интегрирования по теплотам адсорбции или адсорбционным коэффициентам. Применяя для каждого типа активных центров изотерму Лэнгмюра и проводя интегрирование в установленных пределах, получают изотерму адсорбции для всей поверхности. Во-вторых, функция распределения активных центров задается и результат интегрирования сравнивается с экспериментальными изотермами адсорбции. Первый метод более совершенен, но сопряжен с определенными математическими затруднениями. Второй метод более прост.

Детальный анализ процессов адсорбции на неоднородных поверхностях с использованием обоих указанных методов впервые осуществлен Рогинским. При определении количества адсорбированного вещества методом интегрирования важен выбор величин, являющихся устойчивыми характеристиками поверхности. Такой устойчивой и удобной характеристикой служит теплота адсорбции. При этом на неоднородной поверхности каждой заданной степени заполнения отвечает строго определенная теплота адсорбции. Эта связь между теплотой адсорбции и степенью заполнения и определяет возможность перехода к соответствующим изотермам адсорбции. Для большей точности необходимо учитывать энтропийные слагаемые, поскольку они по своей величине могут быть соизмеримы с теплотой адсорбции. Однако значения  $\Delta S$  при переходе молекулы из объема на поверхность в адсорбированное состояние определяются различиями в характере степеней свободы молекулы в газообразном состоянии и той же молекулы в поверхностном слое. Эти различия часто имеют одну и ту же величину для разных участков поверхности и в первом приближении ими можно пренебречь.

При анализе процессов адсорбции на неоднородных поверхностях исключается возможность взаимодействия между адсорбированными молекулами. При таком ограничении все изменения, происходящие при адсорбции, сводятся к блокировке определенной части поверхности без изменения свойств остальной поверхности, оставшейся свободной.

Для вывода изотерм адсорбции на неоднородных поверхностях необходимо знать  $\rho(z)$ -функцию распределения участков поверхности по данному свойству  $z$  и закон изменения  $z$  и  $\rho(z)$  под действием изучаемых параметров. Интегрируя выражение  $z\rho(z)dz$  в заданных пределах, принципиально можно получить суммарное значение величины  $z$  для системы в целом. Если выбранную характеристику поверхности (теплота адсорбции, энергия активации адсорбции и т. д.) обозначить через  $z$ , то большое значение приобретает дифференциальная функция распределения  $\rho(z)$ , определяемая соотношением

$$\rho(z) = \frac{d\Phi}{dz}, \quad (\text{III.46})$$

где  $d\Phi$  — доля суммарной площади поверхности, которая определяется заданным значением свойства  $z$ , лежащим в пределах от  $z$  до

$z+dz$ . Функция (III.46) описывает закон распределения активных участков поверхности по теплотам адсорбции, если в качестве основного свойства принята теплота адсорбции.

Для сложных поверхностей предлагались разные типы распределения участков поверхности по теплотам адсорбции и энергиям активации. Однако установлено, что для процессов адсорбции и катализа наибольший интерес представляют два типа распределения: показательное

$$\rho(Q) = He^{\pm\alpha Q}; \quad \rho(E) = He^{\pm\alpha E},$$

равномерное

$$\rho(Q) = H; \quad \rho(E) = H,$$

где  $H$  — коэффициент, определяемый природой адсорбента.

С учетом введенных упрощений показано, что общее количество вещества, адсорбированное на неоднородной поверхности, может быть определено интегрированием функции

$$C = \gamma \int_Q^{Q_{\max}} \rho(Q) dQ, \quad (\text{III.47})$$

где  $\gamma$  — некоторый переводной множитель.

Интегрирование в заданных пределах  $Q$  с использованием основных типов функций распределений активных участков приводит к различным изотермам адсорбции. В частности, для показательного распределения

$$\rho(Q) = He^{-\alpha Q} \quad (\text{III.48})$$

получается изотерма Фрейндлиха. Таким образом, изотерме Фрейндлиха отвечает неоднородная поверхность с экспоненциальным распределением активных участков по теплотам адсорбции, чему отвечает логарифмическое изменение дифференциальных теплот адсорбции с заполнением. При  $\alpha=0$  экспоненциальное распределение переходит в равномерное:

$$\rho(Q) = H. \quad (\text{III.49})$$

Этому распределению соответствует логарифмическая изотерма адсорбции

$$C = \gamma \int_{Q_{\min}}^{Q_{\max}} H dQ \quad (\text{III.50})$$

или

$$C = a \ln p + C_0 \text{ (при } p \gg p_{\min}), \quad (\text{III.51})$$

где

$$a = \gamma HRT. \quad (\text{III.52})$$

Логарифмической изотерме адсорбции соответствует линейное падение дифференциальных теплот адсорбции с заполнением:

$$Q_0 = Q_0 - c\theta, \quad (\text{III.53})$$

где  $c$  — константа.

Таким образом, анализ адсорбционных процессов на неоднородных поверхностях показывает, что экспериментальные изотермы адсорбции являются следствием существования определенных типов распределения активных участков на поверхности по теплотам адсорбции или по адсорбционным коэффициентам.

Для кинетики каталитических процессов на неоднородных поверхностях важное значение приобретает возможное изменение энергии активации каталитической реакции с изменением степени заполнения поверхности. При хемосорбционном механизме гетерогенного катализа изменения  $Q_{адс}$  и  $E_{адс}$  со степенью заполнения поверхности должны неизбежно приводить к зависимости энергии активации каталитического процесса от заполнения. Изменения  $E_{кат}$  с изменением заполненности и состава адсорбционной фазы представляют ведущий фактор каталитической кинетики на неоднородных поверхностях. Это непосредственно вытекает из соотношения между истинной и кажущейся энергиями активации каталитических процессов

$$E_{каж} = E_{ист} \pm Q_{адс}, \quad (III.54)$$

включающих в качестве слагаемых алгебраическую сумму теплот адсорбции исходных веществ, продуктов реакции и каталитических ядов. При этом  $E_{каж}$  может как расти, так и уменьшаться с ростом заполнения, и увеличение заполнения за счет исходных веществ и продуктов реакции должно оказывать противоположное действие. В настоящее время только электрохимические методы позволяют уловить этот эффект.

### **5. Возникновение сил отталкивания между адсорбированными молекулами на однородной поверхности**

Падение дифференциальных теплот адсорбции и рост энергии активации с заполнением можно объяснить возникновением сил отталкивания между адсорбированными молекулами даже на однородной поверхности. Возникновение сил отталкивания должно приводить к снижению адсорбционного потенциала по мере заполнения слоя молекулами, так как с ростом заполнения поверхности интенсивность взаимодействия между адсорбированными молекулами увеличивается. С учетом возникновения сил отталкивания теплота адсорбции  $Q$ , приходящаяся на одну молекулу при заполнении  $\theta$ , равна убыли энергии системы при адсорбции одной молекулы и выражается уравнением

$$Q = U_r - [\partial U / \partial (n_s \theta)], \quad (III.55)$$

где  $U_r$  — энергия молекулы в газовой фазе;  $n_s$  — общее число центров на поверхности;  $U$  — общая энергия молекул, находящихся в адсорбированном слое. Общая энергия адсорбированных молекул  $U$  является убывающей функцией поверхностной концентрации адсорбированных молекул  $C$ :

$$U = U_0 (1 - aC), \quad (III.56)$$

где  $U_0$  — энергия адсорбированной молекулы в отсутствие взаимодействия;  $\alpha$  — коэффициент взаимодействия.

Тогда для адсорбционного потенциала  $b$  можно получить выражение

$$b = b_0 e^{+\frac{U_0(1-\alpha C)}{RT}}, \quad (\text{III.57})$$

что отвечает его линейному падению с заполнением.

С другой стороны, адсорбированные молекулы могут изменять адсорбционный потенциал других молекул посредством изменения свойств поверхности. Адсорбция молекул может необратимо изменить адсорбционный потенциал соседних адсорбционных центров. Тогда адсорбция последующих молекул будет происходить уже при другом адсорбционном потенциале. Получается своеобразная «наведенная неоднородность» поверхности. Подобная «неоднородность» может проявляться при самых малых заполнениях и на любых однородных участках. Кроме того, она будет зависеть не только от вида адсорбента, но и от адсорбируемого газа.

Возникновение подобной наведенной неоднородности (так называемый индукционный эффект) наряду с существованием биографической (генетической) неоднородности значительно затрудняет анализ экспериментальных данных и разделение эффектов неоднородности от эффектов отталкивания. Возможность проявления сил отталкивания тем меньше, чем меньше удельное заполнение поверхности, т. е. чем дальше эти молекулы в среднем находятся друг от друга. Наиболее полно силы отталкивания проявляются при адсорбции ионов, потенциал взаимодействия которых падает с расстоянием по закону

$$V = \pm e_1 e_2 / \kappa r, \quad (\text{III.58})$$

где  $e_1$  и  $e_2$  — заряды двух ионов;  $r$  — расстояние между ионами;  $\kappa$  — коэффициент, аналогичный диэлектрической постоянной. Знак «+» соответствует отталкиванию одноименных, а знак «—» — притяжению разноименных зарядов.

Дальнодействующие силы взаимодействия могут возникать также в результате образования полярной связи при адсорбции. Взаимодействие между упорядоченными диполями, образующими поверхностный слой, происходит по закону

$$\bar{V} = \mu^2 / 2r^3, \quad (\text{III.59})$$

где  $\mu$  — электрический момент диполя, и может проявляться на расстояниях до  $10^{-6}$  см.

Таким образом, по измерению электрических моментов диполей адсорбированных газов можно определять силы отталкивания. В частности, при адсорбции водорода на вольфраме электрический момент диполя не превышает — 0,6 Кл·м, что дает между  $\theta=0$  и  $\theta=1$  падение теплоты адсорбции, равное 10,3 кДж/моль. Теплота хемосорбции водорода на вольфраме падает более чем на

168 кДж/моль, и это указывает на то, что основное падение теплоты обусловлено неоднородностью. При хемосорбции водорода на никеле  $\mu$  не превышает  $-0,3$  Кл·м, так что максимальное падение теплоты адсорбции, обусловленное взаимодействием диполей, составляет около 8,3 кДж/моль. Фактически падение теплоты адсорбции около 80,3 кДж/моль, что указывает на неоднородность поверхности никеля. Наиболее трудно доказать наличие сил отталкивания для образования ковалентных химических связей при адсорбции. При этом потенциал химических сил убывает с расстоянием по экспоненциальному закону с большим значением коэффициента  $\alpha$ :

$$V = Ae^{-\alpha r}, \quad (\text{III.60})$$

где  $A$  и  $\alpha$  — коэффициенты, определяемые природой двух рассматриваемых частиц. Поэтому для малых степеней заполнения, где падение теплоты адсорбции наибольшее, возможность отталкивательного взаимодействия затруднена. При адсорбции, обусловленной химическими силами, единственным доказательством возникновения взаимодействия и сил отталкивания является линейное падение теплоты адсорбции с заполнением, чему соответствует линейное понижение адсорбционного потенциала. Таким образом, тепловые эффекты  $Q_{\text{адс}}$  и энергии активации  $E_{\text{адс}}$  хемосорбционных процессов изменяются с заполнением поверхности молекулами. В то же время при резком различии в своей природе изменение теплот адсорбции, обусловленное наличием сил отталкивания или же неоднородностью, приводит к сходным макроскопическим эффектам.

Таким образом наличие сил отталкивания и неоднородности приводит к одним и тем же видам изотерм адсорбции на реальных поверхностях. Если принять, что для однородной поверхности теплота адсорбции линейно понижается с заполнением

$$Q = Q_0(1 - \alpha C), \quad (\text{III.61})$$

где  $C$  — количество адсорбированного вещества, то можно получить логарифмическую изотерму адсорбции (М. И. Темкин):

$$\theta = \frac{1}{A} \ln ap. \quad (\text{III.62})$$

Кобозев с учетом взаимодействия адсорбированных молекул получил изотерму адсорбции в виде

$$C = C_{\infty} \frac{k_1 e^{-\alpha C} p}{1 + k_1 e^{-\alpha C} p}. \quad (\text{III.63})$$

Если взаимодействие между молекулами отсутствует, то  $\alpha = 0$ , и получается изотерма Лэнгмюра. Если, напротив, величина  $\alpha$  велика, т. е. взаимодействие между молекулами сильное, то  $1 \gg e^{-\alpha C} p$ , и тогда

$$C = C_{\infty} k_1 e^{-\alpha C} p. \quad (\text{III.64})$$

Логарифмируя уравнение (III.64), имеем

$$\ln C = \ln C_{\infty} k_1 - \alpha C + \ln p, \quad (\text{III.65})$$

откуда

$$C = \frac{\ln C_{\infty} k_1}{\alpha} + \frac{1}{\alpha} \ln p - \frac{1}{\alpha} \ln C. \quad (\text{III.66})$$

Если пренебречь  $1/\alpha \ln C$ , то в результате получается логарифмическая изотерма адсорбции. Наконец, при определенных значениях констант  $\alpha$  и  $k_1$  получаем уравнение Фрейндлиха. В связи с этим возникла острая необходимость в развитии экспериментальных методов, которые позволили бы отличать эффекты неоднородности от эффектов отталкивания. Это тем более необходимо, поскольку кинетика гетерогенных процессов описывается уравнениями, исходящими из адсорбционных изотерм. Поэтому вопрос о наличии неоднородности поверхности или сил отталкивания, возможность выбора между ними или же возможность учета обоих типов эффектов приобретает важное значение не только для теории и механизма адсорбции, но и для определения механизма каталитических реакций.

## 6. Методы определения неоднородности поверхности

Можно установить определенное соответствие между типом неоднородности и типом силовых взаимодействий. Существенное значение при этом имеет область заполнений поверхности. Любые взаимодействия в слое усиливаются с ростом заполнения и падают с его уменьшением. Наоборот, неоднородность особенно сильно проявляется при малых заполнениях. Поэтому, создав условия, при которых заполнение поверхности достаточно мало, в зависимости от сохранения или исчезновения закономерностей можно отдать предпочтение или модели однородной поверхности, или модели широко неоднородной поверхности. Однако работа с весьма малыми заполнениями трудно осуществляется экспериментально в связи с большими тепловыми эффектами.

Более прямой путь выбора между неоднородностью и отталкиванием связан с существенными физическими различиями в состоянии адсорбированных молекул. Для этого необходимо рассмотреть различия между адсорбцией в двух предельных состояниях: широко неоднородной поверхности без взаимодействия и взаимодействия на полностью однородной поверхности. Это может служить основой для разбора более трудного и общего случая наложения эффектов обоих типов, т. е. взаимодействия в слое на неоднородной поверхности. На рис. 9 приведена схема адсорбции на поверхности, неоднородной по теплотам адсорбции и энергиям активации адсорбции. Номерами отмечена последовательность заполнения поверхности сорбтивом в порядке термодинамической (а) и кинетической (б) выгодности. В представленном предельном случае энергетический рельеф поверхности не меняется, но происходит

последовательное заполнение потенциальных ям адсорбции, начиная с самых больших по  $Q$  и с кинетически самых доступных, с минимальным значением  $E$ . Различные молекулы сорбтива, одновременно адсорбированные на поверхности, находятся в различных энергетических условиях. Причем в отсутствие перераспределения молекулы, адсорбированные в составе различных порций, занимают участки с разным значением  $E$ . Поэтому для них можно ожидать различной легкости десорбции, а также различий в физических свойствах. При тождестве молекул, адсорбирующихся

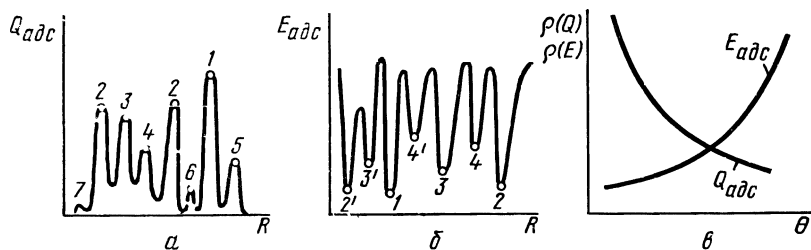


Рис. 9. Потенциальный рельеф неоднородной поверхности:

$a$  — по теплотам адсорбции;  $b$  — по энергиям активации;  $в$  — изменение функции распределения активных центров по теплотам и энергиям активации адсорбции с заполнением поверхности

при разных  $p$  или  $t$ , различия в состоянии молекул разных порций доказать невозможно. Но если молекулы одной из порций мечены, т. е. применены изотопы, то появляется возможность проследить за изменением состояния адсорбированных молекул.

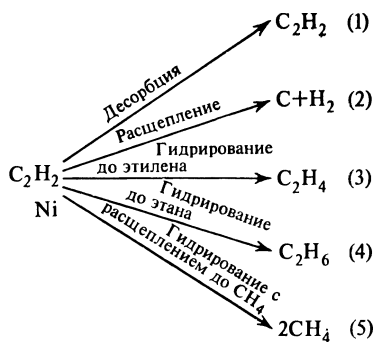
На однородной поверхности с ростом заполнения  $E$  и  $Q$  принимают вполне определенные дискретные значения, при этом значения  $Q$  и  $E$  и физические свойства изменяются для всех молекул одновременно. Происходит не расширение диапазона разных значений  $Q$  и  $E$ , а изменение этих величин для всей поверхности. Эти различия в физических состояниях молекул, адсорбированных на широко неоднородных и однородных поверхностях, и положены в основу дифференциального изотопного метода, предложенного С. З. Рогинским и Н. П. Кейер. При дифференциальном изотопном методе на поверхности изучаемого твердого тела вначале адсорбируются две или несколько порций различного изотопного, но тождественного химического состава (например,  $H_2$  и  $D_2$ ,  $C_2H_2$  и  $C_2^{14}H_2$ ). Затем адсорбированные вещества снимают с поверхности также порциями любым путем, например десорбцией или химической реакцией, катализируемой адсорбентом.

При десорбции с неоднородной поверхности молекулы находятся в резко различных энергетических положениях. Есть полная вероятность ожидать, что первые адсорбированные порции займут наиболее активные места поверхности и поэтому их десорбция будет происходить наиболее трудно. На неоднородной поверхности

последовательно десорбируемые порции должны заметно различаться по изотопному составу.

При проведении каталитической реакции в адсорбированном слое дифференциальный изотопный метод дает возможность проследить за распределением каталитических функций между разными участками поверхности. Если на поверхность активированного угля при  $-182^{\circ}\text{C}$  ввести сначала порцию дейтерия, а затем водорода, то при вакуумировании преимущественно удаляется водород. Это можно было объяснить и тем, что дейтерий имеет большую молекулярную массу. При введении газов в обратном порядке, т. е. сначала водород, а затем дейтерий, в первую очередь откачивается дейтерий: теперь вывод однозначен: поверхность неоднородна и первые порции адсорбируются с большим выделением тепла. Эти опыты дали прямые доказательства неоднородности поверхности. Дифференциальный изотопный метод позволил обнаружить устойчивую биографическую неоднородность поверхности как при молекулярной адсорбции, так и при хемосорбции для таких систем, как металлы (Ni, Fe), окислы с ионной решеткой (ZnO, NiO) и активированный уголь.

Различие изотопного состава разных продуктов, полученных из ацетилена, хемосорбированного на никеле, указывает на наличие резких качественных различий между активными участками поверхности по их каталитическим функциям. Адсорбция нескольких порций ацетилена различного изотопного состава на поверхности металлического никеля в зависимости от условий реакции при последующей десорбции приводит к образованию различных продук-



1. *Десорбция без разложения.* Преобладают молекулы средних и последних порций. Процесс прослежен от комнатной температуры до  $150^{\circ}\text{C}$ .

2. *Расщепление ацетилена на C и  $\text{H}_2$ .* Наблюдается при температуре выше  $150^{\circ}\text{C}$  для молекул, необратимо адсорбированных из первых порций.



3. Гидрирование до  $C_2H_4$  и  $C_2H_6$ . Происходит параллельно из одних и тех же средних порций. Наблюдается только для обратимо адсорбированных молекул. Начинается при комнатной температуре.

4. Гидрирование до  $CH_4$  наблюдается только для первых прочно адсорбированных порций ацетилен. По-видимому, возможно только для молекул, связь в которых полностью разорвалась при адсорбции.

Применение дифференциального изотопного метода для реакции в адсорбированном слое дает не только подтверждение неоднородности поверхности, но и ценные сведения о свойствах различных участков поверхности катализатора. Однако дифференциальному изотопному методу свойствен и ряд недостатков. Это только качественный метод, не дающий типа функции распределения по  $\Delta H$ . При снятии разных порций при различных заполнениях поверхности возможно наложение эффектов, связанных с отталкиванием.

Кинетический изотопный метод свободен от этих недостатков. В этом методе на поверхности вначале адсорбируют большую порцию вещества определенного изотопного состава и затем изучают обмен молекулами между адсорбционным слоем и газом или раствором, имеющим иной изотопный состав. Наряду с этим можно изучать скорость десорбции изотопов. Поскольку при обмене удельное заполнение практически постоянно, при сколь угодно сильном отталкивании на однородной поверхности процесс изотопного обмена должен идти по первому порядку, так как все молекулы энергетически равноценны и скорость обмена будет пропорциональна концентрации изотопа в адсорбированном слое.

На неоднородной поверхности скорость изотопного обмена должна подчиняться одному из порядков, соответствующих типу функции распределения по энергиям активации.

В системе  $C_2H_5OH - ZnO$  первоначально адсорбированный меченый спирт десорбируется лишь после введения на поверхность дополнительных его количеств. Это доказывает наличие эффекта взаимного влияния. При наличии слабой адсорбционной связи эффект взаимного влияния может проявляться резко, перекрывая эффект неоднородности, при прочной адсорбционной связи может быть обратное соотношение.

Применение изотопных методов позволило установить широкую распространенность неоднородных поверхностей.

## 7. Кинетика процессов адсорбции и десорбции

Адсорбция газа под действием дисперсионных и электростатических сил должна протекать с большой скоростью. За 1 с о каждый свободный участок поверхности ударяется  $Z$  молекул газа:

$$Z = \frac{3,5 \cdot 10^7}{\sqrt{TM}} p, \quad (\text{III. 67})$$

где  $Z$  — количество соударений в единицу времени об единицу поверхности;  $T$  — абсолютная температура;  $M$  — молекулярная масса газа;  $p$  — давление, мм рт. ст.

Ряд независимых данных заставляет предполагать, что задержка молекулы на поверхности при физических типах адсорбции происходит почти при каждом ударе о поверхность. Коэффициент accommodations близок к единице. В этих условиях при широких вариациях значений  $p$  и  $M$  (для  $T=300$  К) время, необходимое для заполнения поверхности, может изменяться от  $10^{-9}$  до  $\sim 10$  с. В реальных процессах адсорбции поглощение адсорбтива тянется часами, неделями и даже годами. Во многих случаях скорость сорбции резко возрастает с температурой.

Медленное протекание сорбции и положительный температурный коэффициент ее скорости могут иметь несколько причин. Замедление может быть обусловлено объемным характером сорбции, медленной диффузией газа внутрь кристаллов, приводящей к образованию твердых растворов, или же медленным проникновением сорбтива по межкристаллитным границам, щелям, характерным для реального твердого тела. Не исключены процессы поверхностной диффузии адсорбированных веществ.

Малые скорости адсорбции могут наблюдаться как результат химического взаимодействия веществ с поверхностью, если это взаимодействие протекает с заметной энергией активации. Наконец, активированная адсорбция может рассматриваться как своеобразный процесс обменного химического взаимодействия молекул, захваченных поверхностью катализатора при его приготовлении, с молекулами адсорбирующихся соединений. Два последних процесса справедливо называть хемосорбцией. Простейший случай — это адсорбция на однородной поверхности без диссоциации.

Для вывода уравнения, описывающего течение процесса при постоянном давлении, справедливо допущение, что скорость адсорбции пропорциональна числу свободных участков, т. е.

$$\frac{d\theta}{dt} = k_1(1 - \theta), \quad (\text{III.68})$$

где

$$k_1 = k_0 e^{-E_a/RT} \quad (\text{III.69})$$

и

$$k_0 = k'_0 p. \quad (\text{III.70})$$

При необратимости процесса, интегрируя (III.68), получим

$$1 - \theta = e^{k_1 t} \quad (\text{III.71})$$

или

$$\theta = 1 - e^{k_1 t}. \quad (\text{III.72})$$

Для обратимого процесса следует учитывать десорбцию, причем соотношение скоростей адсорбции и десорбции выражает собой изменение степени покрытия поверхности в единицу времени. Сум-

марное изменение степени покрытия поверхности  $d\theta_t/dt$  может быть выражено разностью скоростей адсорбции и десорбции:

$$\frac{d\theta_t}{dt} = v_{\text{адс}} - v_{\text{дес}} = k_1(1 - \theta_t)p - k_2\theta_t, \quad (\text{III.73})$$

откуда при заданном давлении, после интегрирования, получаем

$$\theta_t = \theta_{\infty} [1 - e^{-(k_1 p + k_2)t}], \quad (\text{III.74})$$

где  $\theta_{\infty}$  — степень покрытия поверхности при установлении адсорбционного равновесия.

В ходе адсорбционного процесса давление (или концентрация) адсорбирующегося вещества и степень покрытия поверхности  $\theta_t$  изменяются. Как следует из уравнений (III.72) и (III.74), скорость адсорбции даже на однородной поверхности довольно сложным образом зависит от таких кинетических характеристик, как энергии активации адсорбции  $E_{\text{адс}}$  и десорбции  $E_{\text{дес}}$ . Необратимая и обратимая адсорбции на однородных поверхностях, выраженные через убыль свободной поверхности, протекают по первому порядку. Константы скоростей адсорбции и десорбции не зависят от места и степени заполнения поверхности (поскольку все места энергетически равноценны) и, следовательно,  $E_{\text{адс}}$  и  $E_{\text{дес}}$  постоянны.

При диссоциации или ассоциации молекул при адсорбции кинетика процесса на однородных поверхностях существенно усложняется. Поэтому целесообразно от простейшей молекулярно-кинетической модели перейти к статистической модели переходного комплекса.

Конечный результат зависит от предположений о возможном строении переходного комплекса при адсорбции. Когда в переходном комплексе адсорбированная молекула подобна исходной, скорость адсорбции независимо от диссоциации или ассоциации пропорциональна давлению адсорбируемого газа, и все выводы кинетической теории сохраняют свою силу. Напротив, если переходной комплекс по структуре приближается к конечному состоянию молекулы в адсорбционном равновесии, скорость адсорбции пропорциональна  $p^y$ , где  $y = 1/n$  при диссоциации молекул на  $n$  частей и  $y = s$  при ассоциации  $s$  молекул в одну.

При диссоциации естественно предполагать у молекулы переходного комплекса сохранение значительной подвижности и трактовать ее как молекулу плоского газа, при ассоциации рассматривать ее как прочно фиксированное образование, нечто вроде двухмерного твердого тела. Эти различия влияют не только на значения коэффициентов скорости, но могут изменять и ее зависимость от давления.

На неоднородной поверхности различные участки отличаются своими кинетическими особенностями. Это связано с тем, что при переходе от одного участка к другому изменяются теплоты адсорбции и, следовательно, изменяются соответствующие им адсорбционные коэффициенты. Равным образом наблюдается изменение энер-

гий активации адсорбции и связанных с ними констант скоростей адсорбции. Возможны различия и в строении переходного комплекса. В теории процессов на неоднородных поверхностях принимают, что изменения констант скоростей на разных местах поверхности в первом приближении обусловлены только изменениями энергии активации, т. е. энтропия активации остается постоянной. При переходе молекулы из газовой фазы на поверхность теряется одинаковое число степеней свободы, и изменение энтропии не зависит от места поверхности.

Для вывода соответствующих кинетических уравнений принимается, что среди различных мест поверхности можно выделить участки или группу участков, для которых энергия активации адсорбции в первом приближении постоянна или меняется не более чем на бесконечно малую величину. Тогда для этих участков справедливы соотношения, свойственные однородной поверхности. Поэтому скорость адсорбции на таких участках может быть выражена на следующем образом в соответствии с уравнением

$$v_{\text{адс}} = k_1 (1 - \theta). \quad (\text{III.75})$$

Для выражения суммарной скорости процесса на всей поверхности вводится параметр  $s$ , определяющий долю участков, обладающих адсорбционной способностью, большей или равной заданной, и энергиями активации адсорбции, меньшими или равными данной  $E_s$ . Являясь функцией изменения теплот адсорбции, параметр  $s$  должен быть в то же время некоторой функцией от изменения энергий активации:

$$ds = \Phi(E) dE. \quad (\text{III.76})$$

Тогда суммарная скорость адсорбции на всей поверхности может быть выражена уравнением

$$v_{\text{адс}} = \int_0^1 k_1 p (1 - \theta) ds = \int_{E_{\text{min}}}^{E_{\text{max}}} k_1 p (1 - \theta) \Phi(E) dE. \quad (\text{III.77})$$

Дальнейшее уточнение уравнения (III.77) связано с подстановкой в него соответствующих функций распределения активных участков поверхности по энергиям активации адсорбции (равномерное, степенное, экспоненциальное). В зависимости от использованных функций распределения получают кинетические уравнения, объясняющие происхождение различных эмпирических уравнений, применяемых для описания кинетики адсорбции.

Кинетика адсорбционных процессов на неоднородных поверхностях осложняется еще и тем, что изменение энергии активации  $E_{\text{адс}}$  и теплоты адсорбции  $Q_{\text{адс}}$  при переходе от одного участка к другому взаимосвязаны. При этом различная функциональная зависимость между  $E_{\text{адс}}$  и  $Q_{\text{адс}}$  существенно меняет и характер кинетических уравнений. При переходе от одного места неоднородной поверхности к другому изменение энергии активации адсорбции со-

ставляет некоторую долю  $\alpha$  от изменения теплоты адсорбции, т. е.

$$\Delta E_{\text{алс}} = -\alpha \Delta Q_{\text{алс}}. \quad (\text{III.78})$$

Аналогично, изменение энергии активации десорбции составляет долю  $\beta$  от изменения теплоты адсорбции:

$$\Delta E_{\text{лес}} = \beta \Delta Q_{\text{алс}}, \quad (\text{III.79})$$

причем

$$\alpha + \beta = 1. \quad (\text{III.80})$$

Для заданного места поверхности это означает, что

$$E_{\text{алс}} = c - \alpha Q_{\text{алс}} \quad (\text{III.81})$$

и

$$E_{\text{лес}} = c + \beta Q_{\text{алс}}, \quad (\text{III.82})$$

где  $c$  — постоянное слагаемое энергии активации, не зависящее от степени заполнения поверхности. Соотношения линейности позволяют перейти к конечным уравнениям кинетики адсорбционных процессов на неоднородных поверхностях, уточняя смысл констант скоростей адсорбции и десорбции.

При изучении кинетики адсорбции возникают трудности, связанные с большим количеством дефектов поверхности и с тем, что медленной хемосорбции предшествуют часто процессы быстрой хемосорбции, протекающей практически мгновенно.

Для описания кинетики хемосорбции предложено уравнение экспоненциального типа Рогинского — Зельдовича — Еловича:

$$dq/dt = ae^{-\alpha q}, \quad (\text{III.83})$$

где  $q$  — количество адсорбированного вещества за время  $t$ ;  $a$  и  $\alpha$  — константы для каждой системы при заданной температуре.

В интегральной форме уравнение (III.83) имеет вид

$$q = \frac{1}{\alpha} \frac{\ln(t + t_0)}{t_0}, \quad (\text{III.84})$$

где  $t_0 = 1/\alpha a$ . Если медленной хемосорбции предшествует быстрая и к началу опыта ( $t=0$ ) хемосорбируется количество газа  $q_0$ , то уравнение (III.84) принимает вид

$$q = \frac{1}{\alpha} \ln(t + k) - \frac{1}{\alpha} \ln t_0, \quad (\text{III.85})$$

где

$$k = t_0 e^{\alpha q_0}$$

или

$$q - q_0 = \frac{1}{\alpha} \ln(t + k) - \frac{1}{\alpha} \ln k. \quad (\text{III.86})$$

Уравнение (III.83) выполняется, если зависимость  $q$  от  $\lg(t + t_0)$  или зависимость  $\lg(dq/dt)$  от  $q$  выражается прямой. Величина  $q_0$ ,

определяющая количество быстро хемосорбирующегося вещества, определяется экстраполяцией до  $t=0$ . Из уравнения (III.84) вытекает следующая зависимость степени покрытия поверхности от времени:

$$\theta = k' \ln(t + t_0). \quad (\text{III.87})$$

Активированная адсорбция этилена на никеле, азота на железе, водорода на никеле, окиси углерода на  $\text{MnO}_2$  и окиси никеля (I) хорошо описывается уравнениями (III.83) — (III.87). Уравнение кинетики адсорбции, аналогичное уравнению (III.83), может быть получено из общего уравнения (III.77) и характерно для равномерно-неоднородной поверхности, для которой выполняется логарифмическая изотерма адсорбции.

Скорость десорбции на сверхчистых поверхностях может на порядок отличаться от скорости адсорбции на обычных металлах. Из этого следует, что закономерности активированной адсорбции зависят от степени чистоты исходных материалов. Необходимо иметь в виду, что скорость активированной адсорбции реагирующих веществ может оказаться меньше скорости химической реакции. Так, например, прочная хемосорбция этилена на никеле приводит к отравлению поверхности в процессе гидрирования этилена.

Кинетика десорбции на однородной поверхности описывается уравнением

$$v_{\text{дес}} = - \frac{d\theta}{dt} = k_2\theta. \quad (\text{III.88})$$

В интегральной форме уравнению (III.88) отвечает следующая зависимость степени заполнения от времени:

$$\theta = \theta_{\infty} e^{-k_2 t} \quad (\text{III.89})$$

или

$$\ln \theta - \ln \theta_{\infty} = -k_2 t, \quad (\text{III.90})$$

где  $\theta_{\infty}$  — степень заполнения, отвечающая адсорбционному равновесию.

Таким образом, десорбция без ассоциации описывается уравнением первого порядка по степени заполнения или концентрации адсорбированного вещества. Процесс десорбции требует энергии активации, по меньшей мере равной теплоте адсорбции.

Энергия активации десорбции  $E_{\text{дес}}$  связана с теплотой адсорбции  $Q$  и энергией активации адсорбции  $E_{\text{адс}}$  уравнением

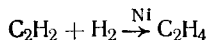
$$E_{\text{дес}} = Q + E_{\text{адс}}. \quad (\text{III.91})$$

Поскольку адсорбция всегда является экзотермическим процессом, то  $E_{\text{дес}}$  не равна нулю даже тогда, когда  $E_{\text{адс}} = 0$ .

Теория кинетики десорбции на неоднородных поверхностях не разработана. Для описания скорости десорбции на неоднородной поверхности используются уравнения (III.89) и (III.90).

## 8. Изотермы адсорбции и порядок каталитических реакций

Хотя уравнению изотермы Лэнгмюра (III.6) вряд ли точно подчиняются многие системы, оно оказывается весьма полезным при определении формально-кинетического порядка каталитических реакций. Принципом, лежащим в основе метода определения порядка каталитических реакций, является пропорциональность скорости реакции значениям  $\theta$  адсорбированных частиц или выполнение закона действующих поверхностей. В качестве примера использования изотерм для описания кинетики каталитических реакций можно рассмотреть реакцию гидрирования ацетилена в этилен на никелевом катализаторе:



Если бы эта реакция осуществлялась некаталитически, то в соответствии с общими кинетическими закономерностями скорость ее определилась бы выражением

$$v = k p_{\text{C}_2\text{H}_2} p_{\text{H}_2}, \quad (\text{III.92})$$

где  $p_{\text{C}_2\text{H}_2}$  и  $p_{\text{H}_2}$  — парциальные давления ацетилена и водорода в газовой смеси. Однако скорость каталитической реакции пропорциональна поверхностным концентрациям реагирующих веществ или  $\theta$ . Поэтому для каталитической реакции скорость ее запишется уравнением

$$v = k \theta_{\text{C}_2\text{H}_2} \theta_{\text{H}_2}. \quad (\text{III.93})$$

Используя уравнение изотермы Лэнгмюра для адсорбции двух веществ (III.21), можно записать (при условии, если происходит адсорбционное вытеснение этилена ацетиленом и при достаточной концентрации ацетилена этилен на поверхности не адсорбируется):

для адсорбции ацетилена

$$\theta_{\text{C}_2\text{H}_2} = \frac{b_{\text{C}_2\text{H}_2} p_{\text{C}_2\text{H}_2}}{1 + b_{\text{H}_2} p_{\text{H}_2} + b_{\text{C}_2\text{H}_2} p_{\text{C}_2\text{H}_2}}, \quad (\text{III.94})$$

для адсорбции водорода

$$\theta_{\text{H}_2} = \frac{b_{\text{H}_2} p_{\text{H}_2}}{1 + b_{\text{H}_2} p_{\text{H}_2} + b_{\text{C}_2\text{H}_2} p_{\text{C}_2\text{H}_2}}. \quad (\text{III.95})$$

Подставив значения  $\theta_{\text{C}_2\text{H}_2}$  и  $\theta_{\text{H}_2}$  в уравнение (III.93), получим

$$v = k \frac{b_{\text{C}_2\text{H}_2} p_{\text{C}_2\text{H}_2}}{1 + b_{\text{H}_2} p_{\text{H}_2} + b_{\text{C}_2\text{H}_2} p_{\text{C}_2\text{H}_2}} \cdot \frac{b_{\text{H}_2} p_{\text{H}_2}}{1 + b_{\text{H}_2} p_{\text{H}_2} + b_{\text{C}_2\text{H}_2} p_{\text{C}_2\text{H}_2}}. \quad (\text{III.96})$$

Уравнение (III.96) справедливо для любого катализатора, причем влияние природы катализатора учитывается изменением ад-

сорбционных коэффициентов  $b$ . Для использования уравнения (III.96) необходимо определение порядка реакции или учет величины адсорбции реагирующих веществ. Так, например, на никеле ацетилен вытесняет водород с поверхности, что при равных парциальных давлениях отвечает условию  $b_{C_2H_2} \gg b_{H_2}$ . Тогда справедливо неравенство  $b_{C_2H_2} p_{C_2H_2} \gg 1 + b_{H_2} p_{H_2}$  и, следовательно, в знаменателе уравнения (III.96) можно пренебречь  $1 + b_{H_2} p_{H_2}$  по сравнению с  $b_{C_2H_2} p_{C_2H_2}$ . При этом условии уравнение (III.96) преобразуется в выражение

$$v = k \frac{b_{C_2H_2} p_{C_2H_2}}{b_{C_2H_2} p_{C_2H_2}} \frac{b_{H_2} p_{H_2}}{b_{C_2H_2} p_{C_2H_2}}, \quad (III.97)$$

что в конечном итоге дает

$$v = k (b_{H_2} p_{H_2} / b_{C_2H_2} p_{C_2H_2}). \quad (III.98)$$

Итак, при гидрировании ацетилена на никеле скорость реакции будет прямо пропорциональна парциальному давлению водорода и обратно пропорциональна парциальному давлению ацетилена. Скорость реакции будет понижаться с увеличением концентрации ацетилена в реагирующей смеси, чему отвечает отрицательный порядок реакции по ацетилену. Обратно пропорциональная зависимость скорости реакции от концентрации ацетилена обусловлена тем, что в результате конкурентной адсорбции ацетилен вытесняет с поверхности катализатора водород. Поэтому чем больше концентрация ацетилена в газовой смеси, тем в большей степени водород будет вытесняться с поверхности и тем с меньшей скоростью пойдет реакция.

Общие уравнения скорости гетерогенной реакции, выведенные с учетом изотерм, применимы для всех катализаторов. Для учета специфики процесса на заданном катализаторе требуется делать ряд дополнительных предположений. Прямые экспериментальные методы определения адсорбционных коэффициентов трудно выполнимы и поэтому необходимо определение порядка реакции по реагирующим веществам. Таким образом, применимость выведенных теоретических уравнений становится очевидной только после сопоставления их с экспериментальными данными. Кроме того, в кинетические уравнения вводятся равновесные поверхностные концентрации реагирующих веществ, отвечающие изотермам адсорбции, в то время как реакция осуществляется при некоторых стационарных концентрациях, устанавливающихся в ходе реакции. Как показало применение электрохимических методов при исследовании жидкофазных процессов гидрирования, реакции гидрирования очень часто протекают в условиях значительного заполнения поверхности катализатора водородом. Следовательно, только часть сорбированного водорода участвует в реакции и обуславливает наблюдаемую скорость реакции.



## 9. Зависимость между истинной и кажущейся энергиями активации в гетерогенном катализе

Применение адсорбционных изотерм в кинетике гетерогенных каталитических реакций позволило установить зависимость между истинной и кажущейся энергиями активации каталитических процессов.

Константа скорости реакции  $k$  любого элементарного процесса изменяется с температурой согласно закону Аррениуса.

Так как в гетерогенных процессах реакция происходит в адсорбционном слое, то ее скорость будет определяться плотностью адсорбции или степенью заполнения поверхности. Если для гомогенной мономолекулярной реакции скорость ее определяется уравнением

$$v = kp, \quad (\text{III.99})$$

где  $p$  — давление, пропорциональное концентрации вещества, то для гетерогенной реакции вместо давления необходимо подставить эквивалентную ему степень заполнения площади поверхности  $\theta$ , и уравнение примет вид

$$v = k\theta. \quad (\text{III.100})$$

Для малых давлений, пока адсорбция пропорциональна давлению, скорость реакции равна

$$v = kb p = k' p. \quad (\text{III.101})$$

Таким образом, константа скорости гетерогенной реакции  $k'$  является кажущейся константой скорости и наряду с истинной константой скорости  $k$ , независимой от концентрации, содержит величину  $b$ , являющуюся функцией концентрации адсорбированных молекул и меняющуюся с температурой. Вследствие этого энергия активации гетерогенной реакции, определяемая из температурной зависимости кажущейся константы скорости, будет являться не истинной, а кажущейся энергией активации  $E_{\text{каж}}$ , содержащей член, зависящий от изменения  $b$  с температурой.

Можно указать условия, при которых зависимость между кажущейся и истинной энергиями активации гетерогенной реакции достаточно ясна.

1. *Реакции нулевого порядка*, когда скорость реакции не зависит от концентрации или заполнения поверхности. Это соответствует тому факту, что осуществляется сильная адсорбция реагирующих веществ, поверхность насыщена реагирующими веществами и степень заполнения поверхности не меняется с температурой. Тогда  $\theta=1$ ,  $k'=k$  и  $E_{\text{ист}}=E_{\text{каж}}$ , т. е. определяемая из опыта кажущаяся энергия активации равна истинной энергии активации. Указанная зависимость справедлива только при условии сохранения постоянной степени заполнения поверхности с изменением температуры. Если же в реакциях нулевого порядка степень заполнения меняется с температурой, то это приводит к тому, что с температурой меняется

и предэкспоненциальный множитель и обычные методы расчета энергии активации становятся неприменимы. В настоящее время только электрохимические методы позволяют определять изменение степени заполнения поверхности в момент реакции и при разных температурах. Во всех остальных случаях возможные изменения степени заполнения поверхности с температурой не учитываются и принимается, что определяемая в реакциях нулевого порядка энергия активации является истинной энергией активации реакции. С отсутствием учета возможного изменения величины предэкспоненциального множителя с температурой связано, по-видимому, и проявление так называемого «компенсационного эффекта» в каталитических процессах.

2. *Реакции первого порядка*, когда степень заполнения поверхности изменяется с температурой, и поэтому определяемая из экспериментальных данных кажущаяся энергия активации отличается от истинной энергии активации реакции. Из (III.101)  $k' = kb$ . Так как

$$b = b_0 e^{Q/RT}, \quad (\text{III.102})$$

где  $Q$  — теплота адсорбции, то

$$d \ln b/dT = -(Q/RT^2). \quad (\text{III.103})$$

И далее

$$\frac{d \ln k'}{dT} = \frac{E_{\text{каж}}}{RT^2} = \frac{d \ln k}{dT} + \frac{d \ln b}{dT} = \frac{E_{\text{ист}}}{RT^2} - \frac{Q}{RT^2}. \quad (\text{III.104})$$

Откуда

$$E_{\text{каж}} = E_{\text{ист}} - Q. \quad (\text{III.105})$$

Следовательно, для реакций первого порядка кажущаяся энергия активации меньше истинной энергии активации реакции на теплоту адсорбции реагирующего вещества. Если величина  $Q$  при изменении температуры будет превышать  $E$ , то кажущаяся энергия активации может стать отрицательной величиной и скорость реакции с повышением температуры будет проходить через максимум. Подобные явления особенно часто наблюдаются для процессов гидрирования. Это означает, что с повышением температуры увеличение реакционной способности адсорбированных веществ перекрывается более быстрым понижением плотности адсорбции, понижением адсорбционного коэффициента  $b$ .

3. *Реакции самоотравления*, когда реакция тормозится в результате сильной адсорбции одного из исходных веществ, продукта реакции или контактного яда. Тогда

$$\theta = (b_A/b_B)(P_A/P_B), \quad (\text{III.106})$$

где  $A$  — слабо адсорбирующееся вещество;  $B$  — прочно адсорбирующееся вещество. Отсюда

$$v = k(b_A/b_B)(P_A/P_B) \quad (\text{III.107})$$

и

$$k' = k(b^A/b_B). \quad (\text{III.108})$$

Соответственно следует

$$\frac{d \ln k'}{dT} = \frac{d \ln k}{dT} + \frac{d \ln b_A}{dT} - \frac{d \ln b_B}{dT} = \frac{E_{\text{ист}}}{RT^2} - \frac{Q_A}{RT^2} + \frac{Q_B}{RT^2} \quad (\text{III.109})$$

Откуда

$$E_{\text{каж}} = E_{\text{ист}} - Q_A + Q_B \quad (\text{III.110})$$

Для этих реакций кажущаяся энергия активации увеличивается на теплоту адсорбции прочно адсорбирующегося вещества В. Таким образом, с изменением порядка изучаемой реакции меняется и величина кажущейся энергии активации.

В основное соотношение между истинной и кажущейся энергией активации

$$E_{\text{ист}} = E_{\text{каж}} + \sum n_i Q_i \quad (\text{III.111})$$

входят порядки реакций  $n_i$  по реагирующим веществам, которые могут быть положительными, отрицательными (при торможении) и равными нулю. При определении температурной зависимости скорости реакции, отвечающей  $E_{\text{ист}}$ , должны сохраняться неизменными степени покрытия поверхности компонентами реакции при разных температурах, а концентрации реагирующих веществ в газовой фазе могут изменяться. Напротив, при определении  $E_{\text{каж}}$  должны сохраняться постоянными парциальные давления реагирующих веществ, но изменяются степени покрытия ими поверхности катализатора.

Следовательно, основные различия между величинами  $E_{\text{каж}}$  и  $E_{\text{ист}}$  связаны с температурными изменениями доли поверхности катализатора, занятой реагирующими веществами. Эти температурные изменения величины  $\theta$  теоретически можно связать с соответствующими изменениями теплот адсорбции (каждой заданной степени заполнения отвечают определенные теплоты адсорбции). Соотношение концентраций реагирующих веществ на поверхности катализатора, а следовательно, и энергии активации зависят от химической природы катализатора.

В гетерогенном катализе предэкспоненциальный множитель  $k_0$  в уравнении Аррениуса можно определить как число столкновений молекул реагирующих веществ на единице площади поверхности катализатора в единицу времени. Тогда суммарную активность всей площади поверхности катализатора, выраженную константой скорости реакции  $k$ , определяют по уравнению

$$k = k_0 S e^{-E/RT}, \quad (\text{III.112})$$

где  $S$  — истинная площадь поверхности катализатора.

Константа скорости реакции  $k$  определяется в соответствии с уравнением (III.112) как некоторая усредненная для всей площади поверхности катализатора величина. Следовательно, отвечающая ей энергия активации реакции также является некоторой усредненной величиной, характеризующей поверхность катализатора

в целом. Для заданного катализатора, если величина  $S$  не меняется с температурой, не возникает существенных затруднений в определении энергии активации по уравнению (III.112). Для катализаторов различной химической природы определение энергии активации и  $k_0$  и их сопоставление могут быть осложнены тем, что реакция осуществляется не на всей истинной поверхности катализатора, а только на некоторой доле ее — работающей или активной поверхности катализатора. В соответствии с этим уравнение (III.112) должно быть записано в виде

$$k = k_0 S_p e^{-E/RT}, \quad (\text{III.113})$$

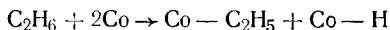
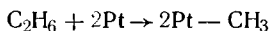
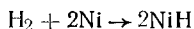
где  $S_p$  — «работающая» площадь поверхности катализатора. При этом константа скорости реакции и отвечающая ей энергия активации становятся функцией величины работающей площади поверхности катализатора. В свою очередь, доля работающей поверхности катализатора определяется природой превращаемого вещества и изменяется с температурой. Целесообразно определять энергию активации реакции исходя из удельной активности, рассчитанной на работающую площадь поверхности:

$$k/S_p = k_0 e^{-E/RT}. \quad (\text{III.114})$$

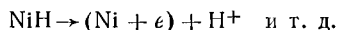
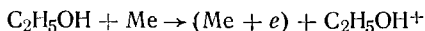
## 10. Характер адсорбционной связи и активация молекул при адсорбции

Если процесс адсорбции увеличивает скорость реакции, то возникающие поверхностные соединения должны характеризоваться повышенной реакционной способностью. Повышение реакционной способности необходимо связать с характером промежуточного взаимодействия реагирующих веществ с катализатором и следует выделить следующие основные процессы:

1. Адсорбция с диссоциацией молекулы на атомы или радикалы, например:



2. Образование при адсорбции ион-радикалов — результат взаимных переходов электронов между катализатором и реагирующими веществами:



3. Возникновение при адсорбции ковалентных связей (поляризованных) в результате перекрывания электронных орбиталей атомов катализатора и реагирующего вещества. При этом активация реагирующей молекулы должна сопровождаться переходом электронов адсорбирующихся молекул на возбужденные электронные уровни.

4. Образование координационных связей, в частности образование поверхностных  $\pi$ -комплексов для непредельных углеводородов.

В отсутствие катализаторов все перечисленные процессы энергетически невыгодны и требуют затраты энергии для разрыва связей или перемещения электронов. Поэтому следует допустить, что энергия для осуществления указанных переходов поступает от катализатора или передается от внешней среды через катализатор.

Поскольку одно и то же вещество способно образовывать различные поверхностные соединения, то природа образующегося промежуточного поверхностного соединения должна соответствовать направлению реакции. В связи с этим катализатор, активный для заданной реакции, с точки зрения его адсорбционных способностей должен характеризоваться суммой определенных свойств:

1. Химическая природа катализатора должна соответствовать природе реагирующих веществ в смысле возможности химической адсорбции.

2. Электронные свойства катализатора должны быть благоприятны для образования реакционноспособного адсорбированного слоя.

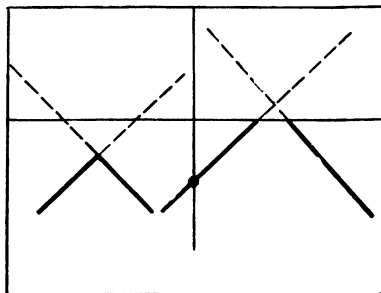
3. Кристаллическая структура, параметры решеток и рельеф поверхности должны находиться в определенном соответствии с межатомными расстояниями и валентными углами реагирующих веществ, обеспечивая минимум необходимой деформации адсорбирующихся молекул.

4. Энергия возникающей адсорбционной связи должна обеспечивать достаточную прочность поверхностных соединений и максимум скорости адсорбции, чтобы образование и разложение поверхностных соединений не тормозили скорость суммарного процесса.

Не исключена возможность участия в каталитическом процессе вещества, растворенного в объеме катализатора. Растворенная фаза, если она находится в равновесии с адсорбированным слоем, способна пополнять убыль адсорбированных молекул в ходе реакции и влиять на кинетику реакции и стабильность работы катализатора.

Вопросы активации в процессах адсорбции неотделимы от эффектов взаимного влияния катализатора и реагирующих веществ. С этой точки зрения и необходимо рассматривать механизм активирующего действия катализаторов в каталитических процессах.

# ГЛАВА 4



## Мультиплетная теория катализа А.А.Баландина

### 1. Основные положения мультиплетной теории

Основные положения теории — необходимость структурного и энергетического соответствия в катализе — сформулированы А. А. Баландиным в 1929—1930 гг. К этому времени в теории катализа общепризнанными являлись следующие закономерности:

1. Ускорение реакции, вызываемое катализатором, происходит в результате понижения энергии активации реакции. Иногда большое значение может иметь и изменение предэкспоненциального множителя.

2. Катализ происходит в мономолекулярном адсорбционном слое, непосредственно примыкающем к поверхности катализатора. Катализ связан с адсорбцией. При этом адсорбированные молекулы, особенно при наличии полярных групп, определенным образом ориентированы к поверхности.

3. Между катализом и адсорбцией не существует прямого параллелизма: катализ связан с адсорбцией особого рода.

По гипотезе Тэйлора активными местами поверхности являются наиболее ненасыщенные атомы, преимущественно расположенные на ребрах и углах кристаллов (пики). Эта чисто энергетическая точка зрения не могла объяснить, почему из множества термодинамически возможных (при данной температуре и давлении) направлений катализатор выбирает вполне определенное.

Противоположная точка зрения, требовавшая обязательного образования при катализе промежуточных соединений с катализатором (теория промежуточных соединений), игнорировала твердо установленное влияние физического строения поверхности катализатора на скорость каталитической реакции.

В основу мультиплетной теории легли принципы структурного и энергетического соответствия, в совокупности своей объединяющие влияние физических и химических факторов в катализе. Структурное соответствие заключается в том, что для протекания каталитической реакции пространственное расположение атомов в реагирующих молекулах и в катализаторе должно быть таким, чтобы молекулы своими реагирующими атомами (индексной группой) налагались с сохранением валентных углов на катализатор, соприкасаясь с его атомами (мультиплетом).

Принцип энергетического соответствия представляет исключительное значение для разработки научных основ предвидения каталитического действия и требует, чтобы адсорбционный потенциал катализатора (сумма энергий связи реагирующих атомов с катализатором) для эндотермической реакции по возможности ближе подходил бы к половине суммы энергий реагирующих связей — среднему из энергий разрываемых и вновь возникающих связей, а энергетический барьер равнялся бы половине теплового эффекта реакции.

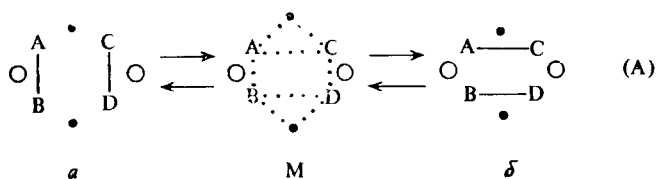
Недопустимо раздельное применение обоих принципов мультиплетной теории для трактовки экспериментальных данных и решения вопросов подбора катализаторов. Только совместное использование этих принципов позволило объяснить ряд казавшихся ранее непонятными явлений и предсказать каталитическую активность большого числа элементов и соединений как новых катализаторов.

До настоящего времени мультиплетная теория является единственной теорией, в которой конкретные каталитические реакции рассматриваются на атомном уровне, а именно с точки зрения конфигурации молекул и решеток твердых тел, а также длин и энергий химических связей.

Исходная и основная предпосылка мультиплетной теории связана с представлением о том, что катализ — явление химическое. Поскольку радиус действия «валентно-химических» сил очень мал, то с достаточной степенью приближения можно считать, что атомы химически взаимодействуют только при соприкосновении, т. е. при своем сближении на расстоянии длины связи. Поэтому в каталитических реакциях должны участвовать не молекулы целиком, а отдельные входящие в них атомы. В реагирующей молекуле теория позволяет выделить группу атомов, между которыми при реакции

происходит перераспределение химических связей. Эти атомы должны, согласно основному постулату, находиться на расстояниях, обеспечивающих возможность образования связи между ними, и в определенный момент времени должны соприкоснуться с атомами катализатора. Реальные размеры атомов таковы, что несколько реагирующих атомов молекулы при контакте с поверхностью не могут разместиться на одном атоме катализатора. Эти предпосылки приводят к выводу, что притяжения и адсорбция многоатомной молекулы должны осуществляться не одним атомом, а группой атомов катализатора — мультиплетом.

Группа реагирующих атомов в молекуле, между которыми осуществляется перераспределение связей и которые соприкасаются с атомами катализатора, называется индексной группой. Согласно мультиплетной теории наиболее простыми и часто встречающимися являются реакции дублетного типа, осуществляемые двумя атомами поверхности катализатора:

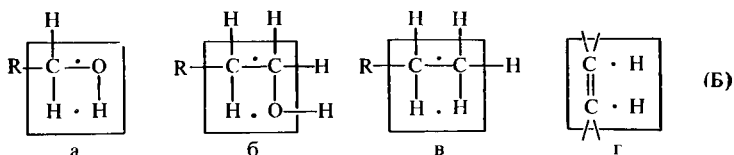


где А, В, С, D — реагирующие атомы (при них могут быть и заместители, которые на схеме не изображены). Атомы А, В, С, D налагаются на поверхность катализатора. Притяжение к катализатору обусловлено химическими силами, под действием которых связи А—В и С—D ослабевают. В результате образуется промежуточная форма — М-мультиплетный активный комплекс, который неустойчив и стремится перейти в более устойчивое состояние. В зависимости от термодинамических условий таким более устойчивым состоянием может быть или исходное состояние а, или конечное состояние б.

Схема (А) предусматривает возможность реакции в прямом и обратном направлениях, причем реакция, протекающая в противоположных направлениях, осуществляется через один и тот же промежуточный комплекс М с соблюдением принципа микроскопической обратимости. Принцип микроскопической обратимости означает, что в рассматриваемых условиях термодинамика требует прохождения реакции в сторону разрыва вертикальных связей в состоянии а и образования горизонтальных в состоянии б. Роль активных центров, обозначенных на схеме, и определяется этим условием: активные центры, обозначенные точками, осуществляют реакцию в прямом направлении; центры, обозначенные кружками, осуществляют разрыв вертикальных и замыкание горизонтальных связей для реакции в обратном направлении. При этом рассогнание между точками могут быть другими, чем между центрами кружков.

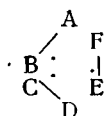


Для реакций, проходящих в заданных условиях в одном направлении, схема (А) может быть упрощена: можно опустить кружки. Дублетные схемы некоторых конкретных процессов приведены на схеме



Дублетные схемы реакций: дегидрирование спиртов (а); дегидратация спиртов (б); дегидрирование углеводородов (в); гидрирование олефинов (г).

На схеме (Б) атомы индексной группы заключены в рамки. За рамкой индекса находятся остальные атомы сложных молекул, не участвующие в реакции и, следовательно, не соприкасающиеся с активными центрами катализатора. Внеиндексные заместители учитываются лишь во втором приближении и могут влиять на энергии диссоциации связей, находящихся в индексе, и на энергии связей реагирующих атомов с атомами катализатора. Более сложной является триплетная реакция с индексом

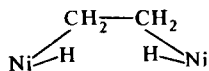


В результате этой реакции разрываются три чередующиеся связи А—В, С—D и Е—F и возникают связи В—С, D—Е и F—А.

Дублетными, триплетными и секстетными реакциями и иногда их последовательностью практически с исчерпывающей полнотой охватывается все богатство известных гетерогенно-каталитических реакций органической химии. Реакции, при которых валентность индексных атомов изменяется, мультиплетная теория не рассматривает. Развитые представления связаны с необходимостью ориентированной адсорбции молекул на поверхности катализатора. Наличие в индексной группе различных атомов, отличающихся межатомными расстояниями, обуславливает необходимость определенных межатомных расстояний на поверхности катализатора. Только при этих условиях ориентированная адсорбция индексной группы будет осуществляться с достаточной скоростью и с минимальным энергетическим барьером.

Таким образом, мультиплетная теория учитывает реальные расстояния между атомами в молекулах и расстояния между атомами поверхности катализатора (стереохимия катализа). Отсюда вытекает принцип структурного соответствия между реагирующими молекулами и катализатором, определяющий необходимость оптимальной кристаллической структуры катализатора.

Строение мультиплетного комплекса в схеме (А) для реакции гидрирования этилена на никеле можно представить в виде комплекса



отвечающего полному разрыву молекулы на радикалы, которые прикрепляются к никелю.

Мультиплетная теория считает, что в стадии образования мультиплетного комплекса схемы (А) реагирующие связи ослабляются и деформируются; только в предельном случае может наступить их полный разрыв на хемосорбированные атомы (или радикалы). В то же время образование новых связей начинается в мультиплетном активном комплексе еще до полного разрыва исходных связей. Оба фактора способствуют снижению энергетического барьера реакции.

Носителем каталитической активности по Баландину является кристаллическая фаза. Однако для структурного соответствия в мультиплетной теории важно определенное взаимное расположение атомов в каталитически активном центре, в который входит небольшое число атомов. Поэтому активными центрами могут быть не только кристаллы, но и определенные небольшие части больших молекул, например высокополимерных кислот в ферментативном катализе, и отдельные рентгеноаморфные осколки кристаллической решетки, содержащие для секстетов шесть, а для дублетов и триплетов и еще меньшее число атомов.

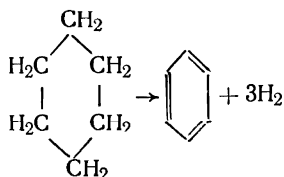
При ориентированной адсорбции части молекул, соприкасающиеся с решеткой адсорбента, могут находиться в кристаллографическом соответствии с последним. Активными центрами для катализа являются центры роста и кристаллические зародыши. С учетом структуры поверхности в мультиплетной теории вводится представление о возможности образования различных поверхностных соединений, различающихся энергетическими характеристиками и строением. Связь реагирующей молекулы с одним атомом поверхности приводит только к адсорбции. Молекула недостаточно активирована для участия в реакции. Образование двухцентровых связей наиболее оптимально для последующего осуществления каталитической реакции.

Возникновение многоцентровых связей молекулы с поверхностью должно приводить, как правило, к разрыву молекулярных связей с образованием радикалов, блокирующих соответствующие участки поверхности. При этом части молекул, наружные по отношению к катализатору, не должны иметь какого-либо соответствия с поверхностью катализатора. Напротив, части молекул, соприкасающиеся с катализатором, должны находиться с катализатором в отношениях поверхностного изоморфизма.

В ферментативном катализе не только индексные атомы, но и внеиндексные заместители должны соприкасаться с катализатором. Структурное соответствие должно быть еще более точным, чем объясняется высокая избирательность ферментов.

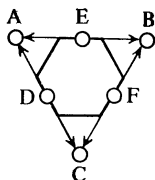
## 2. Структурное соответствие при дегидрировании цикланов

В мультиплетной теории раньше всего была разработана секстетная модель реакции дегидрогенизации циклогексана



и его производных. Над металлическими катализаторами эта реакция протекает при  $300^{\circ}\text{C}$ .

При дегидрировании циклогексана и его производных при плоском наложении молекулы на поверхность скорость реакции должна быть больше, чем при реберном наложении. Однако для осуществления плоской адсорбции молекулы циклогексана на шести атомах катализатора необходимо наличие общих элементов симметрии молекулы и поверхности катализатора:



Шестичленное кольцо налагается плоско на грань с расположением атомов в виде равносторонних треугольников. Продукт реакции — бензол имеет плоскую конфигурацию, и поэтому в какой-то момент времени его образования кольцо должно стать плоским. Согласно секстетной модели, это происходит при образовании активного комплекса дегидрогенизации циклогексана и обязано тому, что силы хемосорбции больше сил, стремящихся сохранить конформацию. Подобный же вид имеет модель обратной реакции — гидрирования бензола при более низких температурах.

Адсорбированная плоско молекула циклогексана переходит в молекулу бензола при отрыве всех шести атомов водорода одновременно таким образом, что шестичленное кольцо не покидает поверхности до тех пор, пока оно не превратится в кольцо бензола. Поэтому в газовой фазе не обнаруживаются циклогексен и циклогексадиен. В процессе реакции активные центры А, В, С осуществляют отщепление и образование молекул водорода, а центры D, E, F замыкают двойную связь между атомами углерода.

Подобно циклогексану дегидрируются его моно- и полизамещенные. Для дегидрогенизации полизамещенных необходимо, чтобы все заместители находились по одну сторону плоскости кольца. Характер дегидрогенизации не изменится, если один или несколько атомов шестичленного кольца будут замещены атомами азота. Для реакции дегидрирования цикланов секстетная модель позволяет предвидеть, что из элементов периодической системы катализаторами могут быть металлы, кристаллизующиеся в гранцентрированной кубической и гексагональной решетках. Более того, кратчайшие межатомные расстояния металлов — катализаторов, равные атомному диаметру  $d$ , должны лежать в определенных пределах, так как атомы Н в циклогексане будут или слишком удалены от притягивающих их атомов катализаторов, или кольцо не наложится плоско на грань решетки. Этим условиям отвечают металлы со значениями  $d$ , лежащими в пределах от  $2,7746 \cdot 10^{-8}$  (Pt) до  $2,4916 \times 10^{-8}$  см (Ni).

Мультиплетной теорией предсказана активность рения для реакции дегидрирования циклогексана. Из металлов VIII группы только железо, кристаллизующееся в объемноцентрированной кубической решетке, не включено в круг возможных катализаторов.

В согласии с теорией циклогексан не может быть дегидрирован над марганцем, который обладает более сложной кристаллической структурой; олефиновая же связь над Mn гидрируется.

Выводы мультиплетной теории были распространены на сплавы металлов. Бензол может гидрироваться на твердых растворах Ni и Co с Fe, или Ag с Pd, но лишь до тех пор, пока имеются требуемая структура и межатомные расстояния.

Дегидрогенизация шестичленных циклопарафинов (кроме их гем-замещенных форм) до ароматических углеводородов очень благоприятна термодинамически, так как ароматические соединения особенно устойчивы вследствие возникающей энергии сопряжения (для бензола 151 кДж/моль). Поэтому дегидрогенизация шестичленных циклов по сравнению с другими углеводородами может происходить при более низких температурах (вблизи  $300^\circ\text{C}$ ). Термодинамические расчеты показали, что при этих температурах неосуществимо дегидрирование пяти- и семичленных циклов и гем-замещенных циклогексанов. Эти расчеты существенно уточнили выводы мультиплетной теории.

Секстетная модель адсорбции и реакции позволяет уточнить механизм таких процессов, как перераспределение водорода в циклогексане и расщепление цикла, циклизацию парафиновых углеводородов и гидрогенолиз производных циклопентана.

В отличие от металлов дегидрогенизация циклогексана на оксидах, в частности на аморфной  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , сопровождается образованием промежуточных продуктов — циклогексена и циклогексадиена. Процесс на аморфной окиси хрома осуществляется по предсказанному мультиплетной теорией дублетному механизму в результате реберной ориентации молекул циклогексана на поверхности.

Энергетическая выгодность плоскостной секстетной адсорбции циклогексанового кольца особенно отчетливо проявляется при сопоставлении условий процесса на металлах и окислах. Если на металлах процесс осуществляется при температурах около  $300^{\circ}\text{C}$  и с энергией активации  $55\text{--}75$  кДж/моль, то на окислах реакция идет при температуре  $500\text{--}600^{\circ}\text{C}$  с энергией активации  $80\text{--}160$  кДж/моль. Наличие реберной и плоскостной ориентации доказывается на примерах циклогексана и декалина. На никеле, где осуществляется плоскостная адсорбция обоих углеводородов, циклогексан дегидрируется быстрее декалина, хотя энергия активации одинакова и составляет  $52,25$  кДж/моль; это доказывает плоскостную ориентацию колец на никеле. На окиси хрома, где процесс осуществляется по дублетной схеме, циклогексан и декалин дегидрируются с одинаковыми скоростями и с одинаковой энергией активации  $108,7$  кДж/моль. Реберная ориентация углеводородов на окислах обуславливает возможность дегидрогенизации пяти- и семичленных циклов и дегидрогенизацию парафиновых углеводородов. Окись хрома — один из лучших катализаторов дегидрирования углеводородов. При гидрировании бензола обнаружены промежуточные продукты (циклогексен), что свидетельствует о более широком, чем предполагалось, распространении дублетной схемы.

Таким образом, на металлах, в зависимости от природы катализатора и его генезиса, процесс может осуществляться как по секстетному, так и по дублетному механизму.

Все шире используются также представления о  $\pi$ -комплексном механизме гидрирования и адсорбции. Для бензола, в частности, принимается, что  $\pi$ -комплексная адсорбция осуществляется в результате взаимодействия всей системы  $\pi$ -электронов кольца с одним атомом поверхности катализатора по схеме



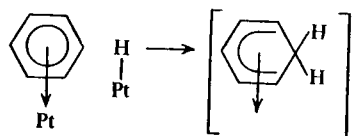
Молекула ароматического соединения занимает при этом такое положение, что плоскость его кольца параллельна поверхности катализатора (плоскостная адсорбция в мультиплетной теории). Основные преимущества предлагаемой схемы адсорбции:

1. Сохраняется энергия сопряжения в бензольном ядре, что должно уменьшать энергию активации адсорбции. (Здесь не возникает существенных противоречий с мультиплетной теорией при условии деформации  $\pi$ -связей на секстете.)

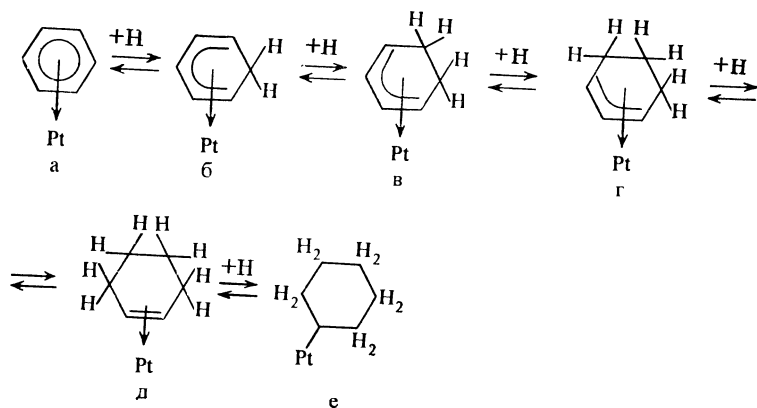
2. Происходит более прочное, чем при физической адсорбции, связывание адсорбированной молекулы с поверхностью, что приводит к ее активации.

3. Обнаруживается независимость реакции от межатомных расстояний в кристаллической решетке металла.

Адсорбированная по  $\pi$ -связям молекула в первой стадии образует переходной комплекс:



Энергия активации процесса образования переходного комплекса должна определяться частичной локализацией одного  $\pi$ -электрона в переходном комплексе. Из-за плоского расположения бензольного кольца присоединяющиеся атомы водорода атакуют молекулу бензола снизу и, следовательно, все атомы водорода бензольного ядра должны располагаться по одну сторону с верхней стороны бензольного кольца. Дальнейшее гидрирование может происходить по схеме, предложенной Руни:



При всей привлекательности и ряде преимуществ рассматриваемого механизма, при современном состоянии ему свойственны и ряд недостатков. Уже в переходном состоянии (б) кольцо утрачивает ароматический характер и, следовательно, теряется энергия сопряжения. В результате этот фактор, благоприятствующий адсорбции, будет приводить к эндотермичности одной из стадий гидрирования.

Более существенный недостаток, присущий  $\pi$ -комплексному механизму, связан с отсутствием представлений о механизме активации водорода. При образовании переходного комплекса процесс осуществляется с участием как минимум двух атомов катализатора, т. е. дублета. Учитывая, что свободное вращение  $\pi$ -адсорбированной молекулы затруднено, присоединение остальных атомов водорода требует участия еще по крайней мере трех атомов катализатора. Следовательно, структурные ограничения, исключаются в результате  $\pi$ -комплексной адсорбции, возникают и при  $\pi$ -комплексном механизме гидрирования. Не исключено, что секстетный комплекс окажется по своей природе связанным с  $\pi$ -комплексом.

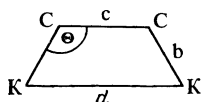
Структурное соответствие при гидрировании ароматических углеводородов заключается в общих элементах симметрии электронных орбиталей поверхностных атомов катализатора и орбиталей адсорбирующихся молекул. Секстетная модель гидрирования вполне удовлетворяет этому условию.

### 3. Структурное соответствие в реакциях гидрирования непредельных связей

В реакциях гидрирования непредельных углеводородов необходимо исходить из принципа сохранения валентного угла. Поскольку активация реагирующей молекулы осуществляется в результате ее химического взаимодействия с катализатором, то необходимо считать, что любое дополнительное напряжение углеводородного скелета, вызывающее отклонение от валентного угла углерода, будет повышать энергетический барьер реакции, снижать ее скорость.

Гидрирование непредельных связей осуществляется по дублетной схеме адсорбции. Раскрытие кратной углерод—углеродной связи при дублетной адсорбции может пройти или полностью, или только наметиться, что приводит к образованию промежуточного мультиплетного комплекса и рассматривается мультиплетной теорией. Скорость протекания этого процесса должна зависеть от пространственного соответствия между адсорбируемой молекулой и строением поверхности.

Из схемы дублетной адсорбции этилена на катализаторе



где  $c$  — межатомное расстояние  $C—C$  в углеводороде;  $d$  — расстояние между атомами катализатора в кристаллической решетке;  $b$  — длина связи углерод—катализатор;  $\theta$  — валентный угол углерода, следует

$$(d - c)/2 = b \cos (180 - \theta). \quad (IV.1)$$

Уравнение (IV.1) при известном валентном угле  $\theta$  ( $\theta = 109^\circ$ ) и известных величинах  $b$  и  $c$  позволяет рассчитать оптимальный для адсорбции и активации этилена параметр кристаллической решетки катализатора, который оказался равным  $2,74 \cdot 10^{-8}$  см.

Для никеля, где межатомные расстояния хорошо известны, уравнение (IV.1) позволяет рассчитать возможное отклонение валентного угла для различных параметров решетки и решить вопрос, какой из параметров будет более оптимальным. Гранцентрированная кубическая решетка никеля характеризуется двумя параметрами:  $d_1 = 3,5 \cdot 10^{-8}$  и  $d_2 = 2,49 \cdot 10^{-8}$  см. Подставляя эти значения в уравнение (IV.1), получим для  $d_1 - \theta = 122^\circ 57'$ , для  $d_2 - \theta = 105^\circ 4'$ , откуда

следует, что для активации этилена более благоприятно расстояние  $d_2 = 2,49 \cdot 10^{-8}$  см.

Такие активные катализаторы гидрирования, как Pt и Pd, имеют межатомное расстояние плотнейшей упаковки, лежащее между  $2,7 \cdot 10^{-8}$  и  $2,8 \cdot 10^{-8}$  см, что близко к оптимальному параметру для адсорбции и активации этилена  $2,74 \cdot 10^{-8}$  см. Для металлов Fe, Ni, Co и Cu параметры решеток лежат в пределах  $2,49$ — $2,54 \cdot 10^{-8}$  см. Принцип сохранения валентного угла при гидрировании непредельных связей значительно расширяет возможный круг катализаторов. Список катализаторов должен быть дополнен металлами, кристаллизующимися в объемноцентрированной кубической решетке Fe, Cr, V, Mo, W, атомные радиусы которых лежат в указанных пределах. Эти тонкие различия, предвиденные теорией, подтверждаются экспериментально.

Наличие оптимальных параметров для адсорбции и активации этилена обуславливает возможность прохождения скорости реакции через максимум в зависимости от межатомных расстояний на поверхности катализаторов. Такой максимум, приходящийся на Rh, обнаружен при гидрировании этилена в газовой фазе и при гидрировании коричной кислоты в жидкой фазе.

В действительности максимальная активность у родия, **возможно**, связана с энергетическими характеристиками, зависящими от строения электронных оболочек. Следовательно, для родия удается наблюдать удачное сочетание геометрических и энергетических свойств, которое отвечает его высокой каталитической активности, но трудно изучить эти зависимости раздельно, так как нельзя изменять одно из свойств металла, сохраняя постоянным другое. Принимая расстояние Rh—Rh за оптимальное для гидрирования связи C=C, был осуществлен расчет оптимального расстояния для гидрирования карбонильной связи C=O, у которой длина связи меньше, чем у C=C.

Из металлов, нерастворимых в кислотах, оптимальным для этой реакции оказался рутений ( $d = 2,65 \cdot 10^{-8}$  см). Адсорбционный потенциал Ru для этой реакции ближе всего к оптимальному значению по сравнению с другими катализаторами гидрирования.

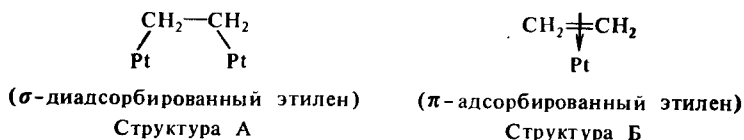
**Примечание.** Для ацетилена по сравнению с этиленом длина связи между атомами C меньше, а валентный угол больше. Поэтому оптимальный параметр увеличивается до  $3,2 \cdot 10^{-8}$ — $3,4 \cdot 10^{-8}$  см. В отличие от этилена адсорбция и активация ацетилена на Ni будет осуществляться не на элементах решетки с параметром  $d_2 = 2,49 \cdot 10^{-8}$  см, а на гранях с параметром  $d_1 = 3,5 \cdot 10^{-8}$  см.

Правильность выводов мультиплетной теории была подтверждена квантовомеханическими расчетами активации водорода — простейшей реакции на поверхности. Оптимальным расстоянием для активированной адсорбции водорода на угле является межатомное расстояние  $d = 3,6 \cdot 10^{-8}$  см. С учетом того, что длина связи Ni—C может достигать  $1,9 \cdot 10^{-8}$  см, возможна активация водорода при межатомных расстояниях Me—Me  $4 \cdot 10^{-8}$  см. При больших расстояниях энергия взаимодействия адсорбента с водородом будет мала, а при малых расстояниях возникают перекрестные силы отталкива-



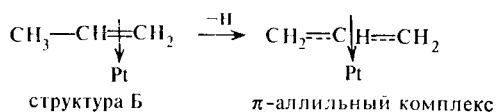
ния между атомами водорода, что резко увеличивает энергию активации процесса. С учетом оптимальных расстояний для активации водорода в мультиплетной теории делается вывод, что на поверхности гидрирующих катализаторов имеются два рода активных центров. Одни из них активируют водород (водородная поверхность катализаторов), другие — углеводород (углеводородная поверхность катализаторов). При оптимальной кристаллической структуре наложение реагирующих молекул на поверхность должно осуществляться с минимальной деформацией межатомных расстояний и валентных углов. Отсюда следует, что разные кристаллические грани одного и того же твердого тела могут обладать неодинаковой каталитической активностью, что и наблюдается на опыте.

$\pi$ -Комплексный механизм гидрирования олефинов в гетерогенном катализе представляется более вероятным. Однако, учитывая необходимость активации водорода, реакция должна осуществляться на дублете атомов катализатора. Допускается наличие в ходе реакции гидрирования двух возможных адсорбированных структур этилена:



Эти обе формы могут возникать только на поверхности, хотя бы частично заполненной водородом. Адсорбция на поверхности, свободной от водорода, сопровождается деструкцией молекулы. Учитывая наличие комплексных соединений олефинов с ионами переходных металлов, допускается большая вероятность структуры Б. Здесь при отдаче  $\pi$ -электронов в направлении металла незаполненные  $5d^6 6s 6p^2$ -орбитали платины перекрываются со свободными  $\pi$ - $2p$ -связывающими орбиталями этилена; обратный переход заряда проявляется в перекрывании заполненных  $5dsp$ -гибридных орбиталей металла с незаполненными  $\pi$ - $2p$ -разрыхляющимися орбиталями этилена.

Для более сложных олефинов следует различать уже две возможные формы  $\pi$ -адсорбированных олефинов: структуру Б и адсорбированное соединение  $\pi$ -аллильного типа:

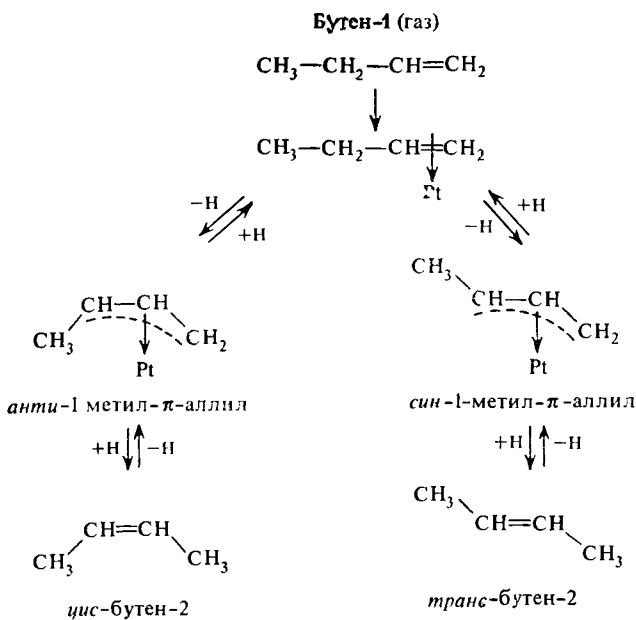


(По-видимому, отщепление атома водорода от метильного радикала осуществляется с участием второго атома платины, т. е. это дублетная реакция.)

Начиная с бутилена, сложные π-аллильные комплексы способны существовать в *син*- и *анти*-конформациях, которые располагаются на поверхности в соответствии со схемой

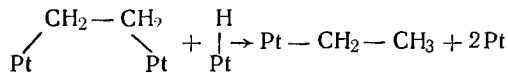


Образование подобных структур позволяет объяснить перемещение двойной связи по цепи олефина и цис-транс-изомеризацию олефиновых углеводородов при гидрировании:



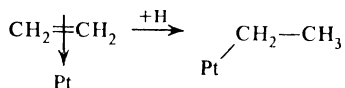
Перемещение двойной связи по цепи олефинов объясняется также образованием на поверхности полугидрированных форм.

Гидрирование адсорбированного олефина в насыщенный углеводород происходит в основном в две стадии через промежуточное образование так называемой «полугидрированной формы», т. е. соответствующего алкильного радикала. Для σ-адсорбированных олефинов образование полугидрированной формы протекает в один этап:

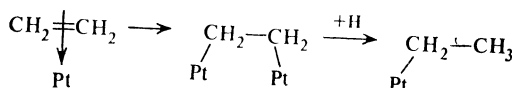


Для  $\pi$ -адсорбированных олефинов допустимы два возможных механизма образования полугидрированных форм:

1) непосредственно из  $\pi$ -адсорбированного олефина



2) через промежуточное образование структуры А



При принятии  $\pi$ -комплексного механизма гидрирования олефинов и ацетиленов наиболее важным критерием являются представления о минимальных изменениях структуры гидрируемых молекул (аналогия с принципом сохранения валентного угла). Структурные соотношения для катализа необходимы, но недостаточны. Баландиным показано, что между катализатором и реагирующей молекулой, подобно структурному, должно существовать энергетическое соответствие, позволяющее определять энергию образования и разложения промежуточных мультиплетных комплексов.

Таким образом, к центральной теории в катализе вопросу подбора катализаторов мультиплетная теория позволяет подойти с двух сторон: с точки зрения структурного соответствия и с точки зрения энергетических расчетов. Как возможный катализатор дегидрирования циклогексана медь удовлетворяет всем требованиям структурного соответствия. Медь кристаллизуется в гранцентрированной кубической решетке, атомный диаметр ее ( $2,56 \cdot 10^{-8}$  см) лежит в интервале атомных диаметров таких активных катализаторов дегидрирования, как платина ( $2,77 \cdot 10^{-8}$  см) и никель ( $2,49 \cdot 10^{-8}$  см). Между тем медь чрезвычайно малоактивный катализатор дегидрирования циклогексана. Малая активность меди связана с тем, что энергия связи медь — углерод низка. Это приводит к значительному потенциальному барьеру реакции и низкой скорости процесса.

#### 4. Энергетическое соответствие в катализе

Энергетическая часть мультиплетной теории рассматривает вопросы о соотношении энергий связей между атомами индексной группы и энергий связей атомов индексной группы с атомами катализатора. Эти соотношения наиболее четко проявляются, если сравнить между собой энергии связей атомов А и В в молекуле АВ, когда она находится в газе, с энергией той же связи, когда молекула адсорбирована на поверхности катализатора своими атомами А и В. Обозначим через  $Q_{AB}$  энергию связи АВ в газе и через  $Q_{A-K}$  и  $Q_{B-K}$  энергии связей А—К и В—К между атомами А и В и катализатором К. Согласно мультиплетной теории энергия

$Q_{A, B, K}$ , которую нужно затратить для того, чтобы разорвать связь А—В на атомы, адсорбированные катализатором, будет снижаться в присутствии катализатора в результате образования новых связей  $Q_{AK}$  и  $Q_{BK}$ . В соответствии с этим определением Баландин вводит термохимическое уравнение

$$2AB + 2K = A[K] + B[K] - Q_{AB, K}, \quad (a)$$

где  $A[K]$  и  $B[K]$  — атомы А и В, адсорбированные на катализаторе.

С другой стороны, используются термохимические уравнения:

$$AB = A + B - Q_{AB}$$

$$A + K = A[K] + Q_{AK}$$

$$B + K = B[K] + Q_{BK}$$

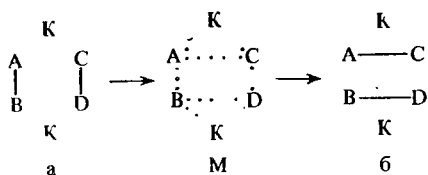
сумма которых дает

$$A - B + 2K = A[K] + B[K] - Q_{AB} + Q_{AK} + Q_{BK} \quad (б)$$

Из уравнений (а) и (б) следует

$$Q_{AB, K} = -Q_{AB} + Q_{AK} + Q_{BK}. \quad (IV.2)$$

Таким образом, по сравнению с газом связь на катализаторе будет ослаблена, если  $Q_{AB} > Q_{AK} + Q_{BK}$ . Если же  $Q_{AB} < Q_{AK} + Q_{BK}$ , то при адсорбции связь А—В совсем разорвется. Это позволяет рассчитать для дублетной реакции типа



теплоты образования и разложения мультиплетного комплекса М и показать условия, определяющие энергетическое соответствие между реагирующими веществами и катализатором.

В соответствии с уравнением (IV.2) теплота образования мультиплетного комплекса  $Q'$  определится соотношением

$$Q' = -Q_{AB} - Q_{CD} + (Q_{AK} + Q_{BK} + Q_{CK} + Q_{DK}). \quad (IV.3)$$

Соответственно для теплоты разложения мультиплетного комплекса  $Q''$  можно записать:

$$Q'' = Q_{AC} + Q_{BD} - (Q_{AK} + Q_{BK} + Q_{CK} + Q_{DK}). \quad (IV.4)$$

В уравнение (IV.4) энергии связей реагирующих атомов с катализатором войдут с отрицательным знаком, поскольку здесь образуются новые связи А—С и В—D и рвутся связи с атомами катализатора.

Уравнения (IV.3) и (IV.4) носят приближенный характер, так как они записаны для полного разрыва связей с образованием радикалов, прикрепленных к атомам катализатора. В действительности в мультиплетной теории принимается, что полный разрыв связей осуществляется редко и в основном происходит деформация связей. Этот момент уточняется далее в теории введением определенных соотношений между величинами  $Q'$  и  $Q''$  и экспериментальными значениями энергии активации реакции. Приближены эти уравнения и потому, что они записаны или для отдельного мультиплета, или для однородной поверхности, поскольку величины  $Q_{AK}$ ,  $Q_{BK}$ , ... приняты постоянными.

Уравнения (IV.3) и (IV.4) дают основания говорить о наличии некоторой оптимальной энергии связи для данной реакции. Действительно, если  $Q_{AK}$ ,  $Q_{BK}$ , ... будут слишком малы, то стадия, отвечающая  $Q'$ , будет осуществляться с отрицательным тепловым эффектом, с большим энергетическим барьером. Напротив, если  $Q_{AK}$ ,  $Q_{BK}$ , ... будут слишком велики, то первая стадия станет экзотермической, зато вторая, где энергии связи с катализатором входят с отрицательным знаком, станет эндотермической и лимитирующей. Необходимы оптимальные энергии связи, определяющие экзотермичность или слабую эндотермичность обеих стадий процесса.

Следовательно, величины  $Q'$  и  $Q''$  определяют собой высоту энергетического барьера реакции, ее энергию активации, в зависимости от того, какая из них будет иметь более низкое или более отрицательное значение. Если  $Q'$  меньше, чем  $Q''$ , то реакция будет лимитироваться стадией образования мультиплетного комплекса, адсорбционной стадией процесса; и мультиплетный комплекс будет чаще распадаться на исходные вещества, чем на продукты реакции. Если же  $Q''$  будет меньше, чем  $Q'$ , то лимитирующей стадией реакции станет процесс разложения мультиплетного комплекса, реакционная стадия процесса.

Для установления оптимальных энергетических соотношений в исследуемом процессе Баландин на основе уравнений (IV.3) и (IV.4), вводит ряд новых обозначений:

$$U = -Q_{AB} - Q_{CD} + Q_{AC} + Q_{BD}, \quad (IV.5)$$

$$S = Q_{AB} + Q_{CD} + Q_{AC} + Q_{BD}, \quad (IV.6)$$

$$q = Q_{AK} + Q_{BK} + Q_{CK} + Q_{DK}, \quad (IV.7)$$

где  $U$  — тепловой эффект реакции;  $S$  — сумма энергий образующихся и разрывающихся связей;  $q$  — адсорбционный потенциал катализатора. В соответствии с принятыми обозначениями уравнения (IV.3) и (IV.5) могут быть записаны в виде

$$Q' = -Q_{AB} - Q_{CD} + q, \quad (IV.8)$$

$$Q'' = Q_{AC} + Q_{BD} - q. \quad (IV.9)$$

Минимальная энергия активации и, следовательно, наибольшая оптимальная активность катализатора отвечает условию  $Q' = Q''$ .

Предположим, что сумма  $Q' + Q'' = -20$ . Минимальной энергии активации отвечает условие  $Q' = Q'' = -10$ . При любом ином соотношении  $Q'$  и  $Q''$ , например  $Q' = -9$  и  $Q'' = -11$ , потенциальный барьер реакции увеличивается, одна из рассматриваемых стадий — реакция — становится лимитирующей и скорость реакции снижается. При выполнении условия  $Q' = Q''$  для оптимального в заданной реакции катализатора сложением уравнений (IV.8) и (IV.9) получим

$$2Q = -Q_{AB} - Q_{CD} + Q_{AC} + Q_{BD} = U, \quad (IV.10)$$

откуда

$$Q = U/2. \quad (IV.11)$$

С другой стороны, приравнивая правые части уравнений (IV.8) и (IV.9), получаем

$$2q = Q_{AB} + Q_{CD} + Q_{AC} + Q_{BD} = S \quad (IV.12)$$

и

$$q = S/2. \quad (IV.13)$$

Итак, между катализатором и реагирующим веществом существует энергетическое соответствие. Принцип энергетического соответствия состоит в том, что при подборе активного катализатора для эндотермической реакции нужно, чтобы адсорбционный потенциал катализатора  $q$  по возможности приближался к половине суммы энергий, образующихся и разрывающихся связей  $S/2$ . Для самого активного катализатора энергетический барьер равен половине теплового эффекта катализируемой реакции. Принцип энергетического соответствия заключается в том, что с максимальной скоростью катализируемая реакция будет осуществляться при некоторых, строго оптимальных для заданной реакции энергиях связи реагирующих атомов с катализатором. Условия (IV.11) и (IV.13) зависят только от природы реакции, но не от природы катализатора, поэтому  $U$  и  $S$  согласно (IV.5) и (IV.6) зависят только от природы реагирующих молекул.

Таким образом, оптимальные условия процесса определяются только природой проводимой реакции и согласно мультиплетной теории не зависят от природы катализатора. При каком условии это может выполняться, если  $q = Q_{AK} + Q_{BK} + Q_{CK} + Q_{DK}$ , т. е. адсорбционный потенциал представляет собой сумму энергий связи реагирующих атомов с катализатором, которая должна зависеть от природы катализатора  $K$ ? Это возможно, если на разных катализаторах реакция осуществляется при одних и тех же оптимальных энергиях связи и катализаторы будут различаться только числом активных участков.

Выражения (IV.11) и (IV.13) являются характеристикой оптимальных мест поверхности катализатора и должны быть отнесены к отдельным ее участкам (мультиплетам). Оптимальным должен быть такой катализатор, на единице поверхности которого находится наибольшее количество оптимальных участков, для которых выполняется условие (IV.11) и (IV.13).

Если брать катализаторы с разной величиной  $q$  или если  $q$  меняется в результате неоднородности поверхности, то  $Q'$  и  $Q''$  как функции  $q$  дадут «вулканообразные» кривые (рис. 10). По существу, это две пересекающиеся прямые, показывающие изменение функции  $Q$  от переменной  $q$ . Теплота образования мультиплетного комплекса  $Q'$  как функция  $q$  представляет собой прямую линию ( $q$  входит в уравнение в первой степени), возрастающую (так как  $q$  положительно) и идущую под углом  $45^\circ$  к оси абсцисс (коэффициент перед  $q$  равен единице). Теплота разложения мультиплетного комплекса  $Q''$  представляет собой аналогичную, но убывающую функцию от  $q$ . Прямые пересекаются между собой в точке  $Z$  ( $Q' = Q''$ ) с координатами:

$$q_0 = S/2; \quad Q_0 = U/2.$$

На рис. 10 вулканообразные кривые  $I$  — для эндотермических и  $II$  — для экзотермических реакций. Фиксация  $q$  определяет секущую  $GF$ , точка пересечения  $H$  которой с ломаной линией и задает высоту энергетического барьера для данной реакции и данного катализатора.

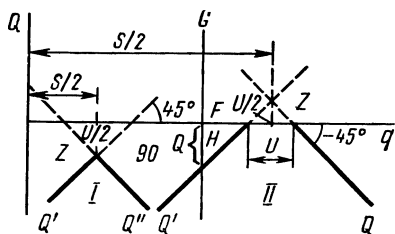


Рис. 10. Вулканообразные кривые по Баландину

От природы катализатора (и молекулы) зависит адсорбционный потенциал катализатора  $q$  в заданной реакции. Тем самым удается разделить энергетические величины на зависящие и на не зависящие от природы катализатора. Отсюда сразу получается, что в катализе энергетический барьер по абсолютной величине может быть ниже теплоты эндотермической реакции, а именно, когда он находится в пределах  $U/2 < Q < U$ .

Для экзотермических реакций  $Q_{\text{мин}}$  соответствует не одному значению  $q$ , а нескольким значениям, лежащим в интервале  $U$ . Поэтому для экзотермической реакции у наиболее активного катализатора адсорбционный потенциал отличается от половины энергии реагирующих связей не более чем на половину теплоты реакции:

$$\left| q - \frac{S}{2} \right| \leq U/2. \quad (\text{IV.14})$$

В этой области нет энергетического барьера. На основе энергетического соответствия, выраженного вулканообразными кривыми, становится возможным подбор оптимальных катализаторов.

Переход от одного катализатора или активного центра к другому для одной и той же реакции означает параллельное перенесение секущей  $GF$  и сохранение той же ломаной. Изменение адсорбционной способности может увеличивать, уменьшать или оставлять неизменной скорость реакции в зависимости от того, в

какой области такое изменение происходит. Действительно, перемещение секущей  $GF$  на рис. 10 слева направо постепенно увеличивает адсорбционный потенциал  $q$ . Сначала  $Q$  убывает, т. е. скорость каталитической реакции растёт, затем скорость достигает максимума; при дальнейшем увеличении  $q$  величина  $Q$  начинает увеличиваться и скорость реакции падает.

Таким образом, каталитическая активность как функция адсорбционной способности проходит через максимум, и поэтому сильная адсорбция не способствует катализу. С максимальной скоростью каталитическая реакция будет осуществляться при некоторых оптимальных значениях адсорбционной связи.

В уравнениях (IV.3) и (IV.4) значения энергий связей атомов индексной группы с катализатором ( $Q_{AK...}$  и др.) принимаются в расчете на полный разрыв связей атомов в молекуле. Поскольку полного разрыва связей в молекуле не происходит, а они только деформируются, то для зависимости теплоты образования (или разложения) промежуточного мультиплетного комплекса  $Q$  от энергии активации реакции  $E$  Баландиным была предложена формула

$$E = -3/4Q, \quad (IV.15)$$

где  $E$  — экспериментально определяемая энергия активации. Формула (IV.15) была применена для эндотермических реакций дегидрогенизации и дегидратации. Коэффициент  $3/4$  показывает, что происходит деформация связей, а не их полный разрыв.

Баландин допускает возможность обобщения уравнения (IV.15), в связи с чем оно может быть записано в форме

$$E = A - \gamma Q, \quad (IV.16)$$

где  $A$  — некоторая постоянная величина. При этом возможно распространение на гетерогенный катализ уравнения, выведенного Семеновым для реакций между свободными радикалами и молекулами.

Используя уравнение (IV.15), можно по экспериментальному значению энергии активации реакции  $E$  рассчитать величину  $Q$  для заданного катализатора в исследуемой реакции и определить положение секущей  $GF$  на вулканообразной кривой. Если найденная таким путем  $Q$  близка к  $U/2$ , т. е. линия  $GF$  пересекает прямую  $Q'$  в точке, близкой к максимуму, то увеличение активности катализатора может быть незначительным. Если же величина  $Q \ll U/2$  или  $Q \gg U/2$ , то это означает, что имеются возможности улучшить катализатор в результате изменения его физического состояния или внесения примесей.

Проблема подбора катализаторов состоит в нахождении катализаторов для данной реакции и нахождении реакций, возможных на данном катализаторе. Вторая задача хорошо решается мультиплетной теорией.

Несмотря на приближенный характер уравнений (IV.3) и (IV.4), при помощи их можно рассчитать энергетические барьеры



для разных реакций на одном и том же катализаторе и определить кинетическую последовательность протекания этих реакций. Для подобных расчетов необходимо знать энергии связей  $Q$  в реагирующих молекулах и энергии связей реагирующих атомов с атомами катализатора. Энергии связей между некоторыми атомами приведены в табл. 1. По данным табл. 1 можно рассчитать последовательность реакций гидрогенолиза над никелем и гидрирования различных соединений.

Таблица 1

Энергии связи  $Q_{AB}$  и  $Q_{A-Ni}$

Атом	$Q$ , кДж/моль								
	C	N	O	S	H	Cl	Br	F	C=C*
C	345								264
N	304	315							310
O	357	222	146						385
S	247	481	(268)	293					
H	413	390	462	367	436				
Cl	324	184	217	272	431	242			
Br	284	—	264	234	365	—	193		
F	393	—	—	305	—	—	—	155	
Ni	58	192	203	176	230	280	226	410	

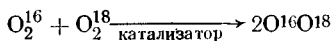
\*  $-C-Ni=192$ .

Таковы основные положения мультиплетной теории, в которой неразрывно связаны принципы структурного и энергетического соответствия. При рассмотрении реакции гидрирования этилена Кобзев также исходит из двухстадийной схемы реакции, идущей через «адсорбционную» и «реакционную» стадии. С увеличением теплового эффекта адсорбционной стадии скорость ее должна возрастать, а скорость реакционной стадии уменьшаться. Поэтому реакции гидрирования этилена должно отвечать некоторое оптимальное значение теплоты образования поверхностного соединения.

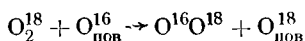
Иногда для предварительного подбора оптимального катализатора возможны расчеты с использованием термодинамических величин для объемных, а не поверхностных соединений.

Согласно мультиплетной теории скорость реакции однозначно определяется энергией активации, в то время как огромное влияние на скорость реакции должна оказывать энтропия активации, которая может сильно отличаться для разных реакций. Поэтому мультиплетная теория полностью применима для сравнения скоростей близких по типу реакций, например гидрогенизации олефинов на данном катализаторе, или для относительной активности разных катализаторов близкой природы для одной реакции. Значительно труднее предсказать избирательность катализатора по отношению к реакциям с различной структурой активного комплекса, а следовательно, и разным значениям энтропии.

В гетерогенном катализе в целом, и в реакциях окисления в частности, основная трудность заключается в оценке энергии промежуточного взаимодействия реагирующих веществ с катализатором. В связи с этим предполагается, что в пределах данной группы катализаторов изменение энергии активного комплекса в основном определяется изменением энергии одной из связей, разрывающихся или возникающих при превращении активного комплекса. Для реакций окисления это вернее всего связь кислород — катализатор. Для оценки энергий связи кислорода на поверхности были использованы две реакции изотопного обмена: 1) реакция гомомолекулярного обмена



2) реакция обмена молекулярного кислорода с кислородом окисла — гетерообмен:



Для ряда окислов переходных металлов кислород на поверхности катализатора оказывается существенно неоднородным в отношении обмена. Различие энергии связи кислорода на поверхности наблюдается у окислов, отличающихся сравнительно высокой каталитической активностью. При этом наиболее подвижный кислород может занимать лишь небольшую долю поверхности.

На окислах с равновесным содержанием кислорода простейшая каталитическая реакция, какой является изотопный обмен в молекулярном кислороде, протекает с участием кислорода окисла. Скорости гомомолекулярного и гетерообмена для окислов с равновесным содержанием кислорода совпадают. Для окислов  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  каталитическая активность в реакции гомомолекулярного обмена изменяется в весьма широком интервале (на 8 порядков), а энергии активации различаются более чем на 120 кДж/моль. Таким образом, каталитическая активность в отношении гомомолекулярного изотопного обмена кислорода может служить характеристикой энергии связи и реакционной способности кислорода. Это подтверждается на примере реакций окисления водорода, метана и разложения  $\text{NO}$ . Активность исследованных окислов во всех этих реакциях менялась симбатно активности катализаторов в реакции гомомолекулярного обмена.

Если образование активного комплекса лимитирующей стадией реакции окисления включает образование или разрыв связи кислород — катализатор, то для ряда катализаторов можно ожидать линейную зависимость между энергиями активации реакций окисления и изменением энергии этой связи. Следствием этого должна быть симбатность в изменении каталитической активности в реакциях окисления и гомомолекулярного обмена кислорода.

Таким образом, энергия связи кислорода на поверхности катализатора является одним из существенных факторов, определяющих активность окислов в реакциях окисления. Скорость же изотопно-

го обмена в молекулярном кислороде может служить удобной количественной характеристикой реакционной способности кислорода на поверхности. Применение различных методов исследования позволило оценить величины энергий связей кислорода с поверхностью окислов и изменение этих величин в зависимости от степени заполнения поверхности. Энергии связи кислорода на поверхности окислов колеблются от 71 до 240,3 кДж/моль.

Для  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$  начальные энергии связи кислорода невелики, но они быстро возрастают по мере удаления кислорода из окисла. Для окисей хрома и железа начальные энергии связи кислорода выше, но сравнительно мало меняются при удалении кислорода. Для пентаоксида ванадия и окиси цинка энергии связи кислорода значительно выше. Для всех окислов энергии связи кислорода монотонно возрастают с увеличением количества удаленного кислорода, приближаясь к теплоте диссоциации при образовании новой фазы.

Сопоставление каталитической активности изученных окислов с энергиями активации наиболее надежно для реакции гомомолекулярного обмена кислорода, окисления водорода и метана.

Зависимость между энергиями активации реакций окисления метана и водорода и энергиями связи кислорода отвечает уравнению

$$E = E_0 + \alpha q. \quad (\text{IV.17})$$

Положительное значение  $\alpha$  (0,9; 0,5 и 0,3) свидетельствует о том, что лимитирующий этап всех этих реакций связан с разрывом связи кислород — катализатор. Коэффициент  $\alpha$  зависит от полноты разрыва этой связи в активном комплексе.

Каталитическая активность окислов металлов IV периода уменьшается в следующей последовательности:  $\text{Co}_3\text{O}_4 > \text{CuO} \geq \text{NiO} \geq \text{MnO}_2 > \text{Cr}_2\text{O}_3 > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{ZnO} > \text{V}_2\text{O}_5 > \text{TiO}_2$ , совпадающей в основном с последовательностью увеличения энергий связи кислорода на поверхности окисла. Корреляция между каталитической активностью и энергией связи кислорода справедлива не только для окислов, но и для более сложных соединений например шпинелей, солей типа ванадатов, молибдатов, смешанных окислов. В более общей форме оптимальные энергии связи в гетерогенном катализе можно рассчитать на основе соотношения линейности

$$E = E_0 \pm \alpha q, \quad (\text{IV.18})$$

где  $E_0$  и  $\alpha$  — постоянные коэффициенты для данного типа реакций, причем  $0 < \alpha < 1$ . Физический смысл соотношения (IV.18) для каталитических реакций сводится к тому, что в активных комплексах энергии химических связей с катализатором составляют некоторую долю от энергии соответствующих связей, образующихся и разрывающихся на этой стадии реакции. Поэтому знак «+» в уравнении (IV.18) отвечает связям разрывающимся, а знак «—» — связям, образующимся на данной стадии. Необходимо также учитывать оптимальные энергии связей с поверхностью продуктов реакции и их возможное влияние на скорость реакции.

В процессах окисления существует выбор между двумя возможными механизмами — стадийным и слитным. Реакции, осуществляющиеся по стадийному механизму, идут путем попеременного восстановления и окисления катализаторов, с непосредственным участием в процессе кислорода окисла. Одним из доказательств в пользу стадийного механизма является совпадение скоростей гомо- и гетеромолекулярного обмена кислорода. Второй путь проверки правильности стадийного механизма процесса связан с непосредственным определением скорости восстановления окисла водородом и последующим измерением скорости окисления восстановленного образца. Сопоставление этих скоростей со скоростью суммарного процесса окисления водорода на данном катализаторе позволяет однозначно решать вопрос о реализации того или иного механизма.

Как правило, высокотемпературным процессам соответствует стадийный механизм. При низких температурах более вероятно слитный механизм. Если скорость процесса окисления на несколько порядков превышает наблюдаемые скорости окисления и восстановления катализаторов, допускается возможность захвата катализатором свободной энергии реакции с реализацией энергетического механизма активации. Таким образом механизм каталитического окисления органических соединений или водорода, предложенный Г. К. Боресковым, находится в согласии с основными принципами мультиплетной теории, которая была создана для реакций гидрирования, дегидрирования и дегидратации. В реакциях окисления на первый план выдвигается энергетическое соответствие.

## 5. Методы определения энергий связей с катализатором

Величины энергий связи в реагирующих молекулах обычно получают из термодимических или оптических данных, в основном для большинства молекул эти данные известны. Сложнее решается вопрос об определении энергий связи реагирующих атомов с атомами катализатора.

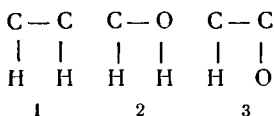
Выводы мультиплетной теории позволили развить и теоретически обосновать ряд кинетических методов определения энергий связи различных реагирующих атомов с поверхностью катализаторов. Методы эти основаны на определении энергий активации нескольких независимых реакций, и в этом смысле получаемые результаты недостаточно однозначны, так как возможные ошибки в определяемых энергиях связи достигают 29 кДж.

Существуют два важных преимущества кинетических методов. Во-первых, эти методы дают значения энергий связи для участков поверхности, непосредственно участвующих в реакции, дают характеристики реакционноспособных участков поверхности, исключая адсорбционные участки, не участвующие в процессе. Во-вторых, исключая водород, энергии связи  $Q_{C-K}$ ,  $Q_{O-K}$ ,  $Q_{N-K}$  и т. д. относятся не просто к атомам углерода, кислорода или азота, а к соответствующим радикалоподобным поверхностным формам  $K-C-R$ ,  $K-O-R$ ,  $K-N-R$  и т. д. Для подобных поверхностных образова-

ний никакие другие методы не позволяют определить необходимые энергии связей.

**Кинетический метод.** Для определения наиболее важных в органическом катализе энергий связи  $Q_{H-K}$ ,  $Q_{C-K}$  и  $Q_{O-K}$  необходимо составить три уравнения, включающие искомые энергии связи. В кинетическом методе эта проблема решается использованием трех различных реакций, индексы которых включают нужные энергии связи. Метод заключается в определении энергии активации  $E$  для реакций с разными индексными группами, содержащими нужную сумму атомов. Например, могут быть взяты реакции дегидрирования углеводорода (1), дегидрирования (2) и дегидратации (3) спирта.

Индексы этих реакций имеют вид



Высоты энергетических барьеров для данных реакций согласно уравнению (IV.3) могут быть записаны в следующем виде:

$$\left. \begin{aligned}
 Q'_1 &= -2Q_{C-H} + 2Q_{C-K} + 2Q_{H-K} \\
 Q'_2 &= -Q_{C-H} - Q_{O-H} + Q_{C-K} + Q_{O-K} + 2Q_{H-K} \\
 Q'_3 &= -Q_{C-H} - Q_{C-O} + 2Q_{C-K} + Q_{O-K} + Q_{H-K}
 \end{aligned} \right\} \quad (\text{IV.19})$$

Энергии связи в молекулах имеют значения (кДж/моль):  $Q_{C-H} = 404,6$ ;  $Q_{O-H} = 453,0$ ;  $Q_{C-O} = 350,5$ ;  $Q_{C=O} = 377,2$  (первая реагирующая связь в кетонах);  $Q_{C-C} = 338,6$ ;  $Q_{C=C} = 259,1$  (первая реагирующая связь);  $Q_{H-H} = 427,2$ . Решая три независимые уравнения (IV.19) с тремя неизвестными и подставляя известные значения энергий связей в молекулах, получим выражения для энергий связи с катализатором:

$$\begin{aligned}
 Q_{H-K} &= 1/2 (1/2Q'_1 + Q'_2 - Q'_3) + 259; \\
 Q_{C-K} &= 1/2 (1/2Q'_1 - Q'_2 + Q'_3) + 154; \\
 Q_{O-K} &= 1/2 (-3/2Q'_1 + Q'_2 + Q'_3) + 203.
 \end{aligned} \quad (\text{IV.20})$$

Из экспериментальных значений  $E_1$ ,  $E_2$ ,  $E_3$  можно по уравнению (IV.15) определить  $Q_1$ ,  $Q_2$ ,  $Q_3$  и рассчитать искомые энергии связи.

В табл. 2 приведены энергии связи, определенные кинетическим методом, для некоторых катализаторов.

В среднем значения энергий связей с разными окислами оказываются сравнимыми с соответствующими энергиями связей для металлического никеля, полученными другими методами.

Реагирующие атомы молекул на окислах связаны не с кислородом, а с ионами металла окисла. Это подтверждается заметными различиями энергий связи при переходе от одного окисла к друго-

Энергии связей  $Q_{A-K}$  с окисными катализаторами

Катализатор	$Q$ , кДж/моль		
	H-K	C-K	O-K
TiO <sub>2</sub>	247	126	188
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	236	111	182
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	255	94	204
MnO	212	112	162
ZnO	203	96	258
MoO <sub>3-x</sub>	253	119	182
WO <sub>3-x</sub>	222	116	179
ThO <sub>2</sub>	235	74	204
Ni*	230	58	203

\* По термохимическим данным.

му; напротив, при замене окисла на сульфид энергии связи меняются сравнительно мало, например, для MoO<sub>3-x</sub> и для MoS<sub>2</sub>  $Q_{H-K} = 251,3$  и  $247,2$ ;  $Q_{C-K} = 113,5$  и  $109,8$ ;  $Q_{O-K} = 175,8$  и  $215,2$  кДж соответственно.

Постулаты, лежащие в основе кинетического метода, являются достаточно обоснованными; некоторые из них в дальнейшем подлежат уточнению.

Величины, получаемые при помощи данного метода, являются некоторыми усредненными характеристиками поверхности катализатора, связанными с энергиями активации реакций. Поэтому их нельзя относить к отдельным участкам поверхности.

Кинетический метод в описанной форме применим в основном к окисным катализаторам, так как требует проведения трех реакций на одном катализаторе, а на металлах реакция дегидратации спирта осуществляется трудно.

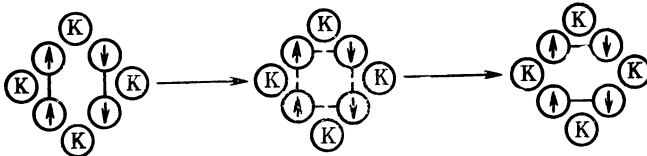
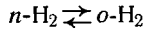


Рис. 11. Мультиплетная схема пара-орто-конверсии водорода

**Вариант кинетического метода.** В качестве основной реакции выбирается реакция пара-орто-конверсии водорода, протекающая на большинстве металлических катализаторов:



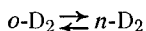
В индекс этой реакции входят атомы только одной природы:



Поэтому одной реакции достаточно, чтобы определить энергию связи водорода с катализатором, если известна энергия активации  $E_1$ . Исходя из схемы пара-орто-конверсии (рис. 11) для энергетического барьера реакции можно записать:

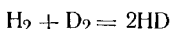
$$Q'_1 = -2Q_{H-H}^{\text{пара}} + 4Q_{H-K}. \quad (\text{IV. 21})$$

Наряду с этим используются реакции орто-пара-конверсии дейтерия:



$$Q'_2 = -2Q_{\text{D-D}}^{\text{орто}} - 4Q_{\text{D-K}} \quad (\text{IV.22})$$

и дейтеро-обмена



$$Q'_3 = -Q_{\text{H-H}} - Q_{\text{D-D}} + 2Q_{\text{H-K}} + 2Q_{\text{D-K}}. \quad (\text{IV.23})$$

Из уравнений (IV.21), (IV.22) и (IV.23) при известных энергиях активации реакций  $E_1$ ,  $E_2$  и  $E_3$  получаем

$$Q_{\text{H-K}} = \frac{1}{2} Q_{\text{H-H}}^{\text{пара}} - \frac{1}{3} E_1 \quad (\text{IV.24})$$

и

$$Q_{\text{D-K}} = \frac{1}{2} (Q_{\text{D-D}} + Q_{\text{H-H}} - Q_{\text{H-H}}^{\text{пара}}) - \frac{1}{3} (2E_3 - E_1). \quad (\text{IV.25})$$

$[Q_{\text{H-K}}$  заменяется на эквивалентное выражение  $(\frac{1}{2}Q_{\text{H-H}}^{\text{пара}} - \frac{1}{3}E_1)$ ]. Таким способом удастся рассчитать не только значение  $Q_{\text{H-K}}$ , но и значение  $Q_{\text{D-K}}$ , что позволяет в дальнейшем при вычислении энергий связей других атомов использовать не только реакции гидрирования и гидрогенолиза, но и реакции дейтеро-обмена разных классов органических соединений. Последнее возможно при предположении, что величины  $Q_{\text{H-K}}$  и  $Q_{\text{D-K}}$  сохраняют свое значение и в других реакциях, поскольку при образовании промежуточных поверхностных соединений, содержащих  $\text{H}_{\text{адс}}$  и  $\text{D}_{\text{адс}}$ , происходит отрыв этих атомов от исходных соединений.

Энергии связей водорода с металлическими катализаторами (Ni, Pt, Pd) имеют значения около 205,0 кДж/моль, если процесс лимитируется стадией адсорбции, и 225,7 кДж/моль — стадией десорбции. Энергии связей дейтерия немного выше. Прямые калориметрические и электрохимические измерения дают более высокие значения.

Так как полученные энергии связей  $Q_{\text{H-K}}$  и  $Q_{\text{D-K}}$  близки для разных металлов, то и рассчитанные по ним энергии связей  $Q_{\text{C-K}}$ ,  $Q_{\text{O-K}}$  тоже близко совпадают на разных металлах.

Энергии связи с катализатором для обратимых реакций можно рассчитать по уравнению

$$E = A + (1 - \gamma)Q, \quad (\text{IV.26})$$

где постоянная  $A$  вычисляется сравнением с адсорбционными данными для средних заполнений поверхности никелевого катализатора. В результате были получены уравнения

$$E = 13,3 - 1/2Q \quad (\text{IV.27})$$

или

$$E = 16,6 - 3/4Q, \quad (\text{IV.28})$$

если лимитирующей стадией является образование поверхностного соединения.

Если лимитирующей стадией является разложение поверхностного соединения, уравнения приобретают вид

$$E = 13,3 + 1/2Q \quad (\text{IV.29})$$

и

$$E = 16,6 + 1/4Q. \quad (\text{IV.30})$$

В табл. 3 приведены энергии связей, рассчитанных для некоторых металлических катализаторов.

Таблица 3

Энергии связей промежуточных поверхностных соединений с металлическими катализаторами

Катализатор	Q, кДж/моль									
	H-K	D-K	C-K	=C-K	≡C-K	ΔC-K	AgC-K	O-K	N-K	
Ni	245	242	65	121	179	138	153	234	115	
Fe	242	246	—	122	—	129	—	235	146	
Pt	246	249	57	121	166	145	202	160	118	
Pd	252	251	—	118	166	142	—	197	120	
Cu	233	230	—	89	—	—	—	—	139	

Примечание. Значки слева у символов C (—; =; ≡; Δ и Ag) обозначают углерод в соединениях с одинарной связью, с олефиновой связью, с ацетиленовой связью, в диклопропане и бензоле.

Как видно из табл. 3, изменение природы металлических катализаторов мало влияет на соответствующие энергии связей (кроме кислорода и бензола), несмотря на различие активности этих катализаторов. Энергии связи  $Q_{H-K}$  на разных металлах можно получить из данных по адсорбционному равновесию водорода при помощи соотношения

$$Q_{H-K} = \frac{1}{2}(Q_{H-H} + Q), \quad (\text{IV.31})$$

где  $Q$  — теплота адсорбции. Для  $Q_{H-K}$  на разных металлах получены значения, лежащие в пределах от 236 до 280 кДж/моль. Однако эти величины характеризуют места поверхности, доступные не только для реакции, но и для адсорбции. В то же время энергии, полученные кинетическим методом, характеризуют средние значения энергий связи реакционноспособных мест поверхности, т. е. активных участков, на которых происходит не только адсорбция, но и реакция. Наличие небольших изменений средних энергий связей на реакционноспособных участках при переходе от одного катализатора к другому обусловлено тем, что реакция на неоднородных поверхностях на разных катализаторах происходит только на некоторой доле поверхности, обладающей оптимальными для данной реакции величинами энергий связи. Поэтому кинетические энергии связи на разных катализаторах должны быть близки. Различие же в активности катализаторов должно определяться разной долей оптимальных участков.



Этот вывод имеет фундаментальное значение для теории катализа. Он позволяет утверждать, что независимо от характера исходной неоднородности поверхности, определенной адсорбционными методами, участвующая в реакции поверхность катализатора в достаточной степени однородна. Скорость реакции максимальна на участках, характеризующихся узким интервалом значений  $Q + \Delta Q$ . Поскольку энергии связей определяют высоту потенциального барьера, скорость реакции будет резко падать ( $\sim$  в  $10^4$  раз) в соответствии с законом  $e^{-E/RT}$  при изменении  $Q_{A-K}$  на 21 кДж/моль.

Дальнейшее уточнение развитых представлений в мультиплетной теории связано с учетом влияния атомов катализатора, соседних с активным центром, и с учетом влияния заместителей на энергию связи атомов в реакционном индексе. Баландин исходит из представления о том, что скорость каталитической реакции определяется свойствами некоторого промежуточного состояния. Строение его сложное, и в нем можно выделить пять основных каталитических слоев:

	V диффузионный слой
Газ	IV слой заместителей
	III слой реагирующих атомов (индексная группа)
	II слой активных центров
Катализатор	I внутренний слой катализатора (носитель и примеси)

Слои I и II относятся к твердому катализатору, остальные слои — к газовой (или жидкой) фазе. Между слоями II и III происходит межфазовая граница. Главными для реакции являются слои II и III — активных центров катализатора и реагирующих атомов молекул, соприкасающихся с катализатором. Геометрические и энергетические факторы в мультиплетной теории относятся к этим слоям.

Атомы слоя IV — заместители — в реакции не участвуют, но влияют, и иногда очень сильно, на скорость реакции в слое III. Это влияние сказывается на энергии связи, иногда внося лишь небольшую поправку, а иногда и сильно изменяя ее значение. Аналогичным влиянию заместителей является влияние атомов катализатора в слое I, не входящих в активный центр. Слой I является сложным. К нему относятся как глубинные атомы решетки кристаллического катализатора, так и атомы, соседние с активным центром; атомы основного вещества катализатора разной степени неопределенности, вызываемой разным положением на поверхности, разным числом соседей, и атомы добавок, образующих твердый раствор или отдельную фазу. К ним можно отнести и влияние носителей. Все эти соседние атомы вследствие деформации влияют на активный центр и на энергию связи его с атомами катализируемых молекул.

Влияние атомов слоя I на величину адсорбционного потенциала указывает на то, что энергия связи внутри кристалла испытывает

со стороны влияние соседних атомов. Сумма всех энергий связи в индексе реакции, атомов А, В, С, D с катализатором есть нормальный адсорбционный потенциал  $q_0$ . Влияние соседних атомов связано с положением активного центра на неоднородной поверхности. Таким образом,

$$q = q_0 + \lambda, \quad (IV.32)$$

где  $\lambda$  — энергия сублимации, учитывающая степень неопределенности активных центров;  $q_0$  зависит только от химической природы катализатора;  $\lambda$  зависит от способа приготовления катализатора, следовательно, величина  $q$  также будет зависеть от способа приготовления катализатора. При увеличении адсорбционного потенциала катализатора от  $q_1$  до  $q_2$  ( $q_1 < q_2$ ) в результате изменения способа его приготовления изменяется скорость реакции (рис. 12). Отрезок  $OW = q_1$ , а  $OW' = q_2$ . Оптимальному увеличению  $q_1$  соответствует отрезок  $RF$ :

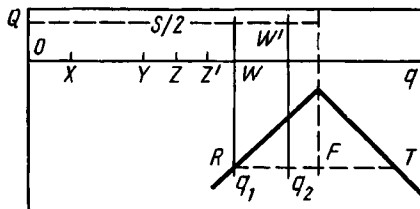


Рис. 12. Вулканообразная кривая для смешанных катализаторов

$$RF = S/2 - q_1. \quad (IV.33)$$

Таким образом, если  $q_1 < S/2$ , то замена  $q_1$  на  $q_2$  ведет к уменьшению энергетического барьера  $d|E|/dq < 0$  и к увеличению скорости реакции, если  $q_1 < q_2 < S/2 - q_1$ . Скорость реакции максимальна при  $q_2 = S/2$ . Данные закономерности справедливы как для замены несмешанного катализатора на смешанный, так и для изменения способа приготовления. Если  $q_1 < S/2$ , то при переходе от второго катализатора к первому скорость реакции возрастает, когда

$$\Delta\lambda < S/2 - q_1, \quad (IV.34)$$

являясь максимальной при

$$\Delta\lambda = S/2 - q_1. \quad (IV.35)$$

Для катализаторов одинакового фазового состава способ приготовления может изменять  $\lambda$  на 81 кДж/моль.

Заместители довольно сильно влияют на энергии связей  $Q_{AB}$ . Так, для связи  $C=O$   $Q_{C=O} = 694, 704$  и  $716$  кДж/моль соответственно для  $HCNO, RCNO$  и  $R_2CO$ . Однако для катализа это не играет большой роли, так как влияние заместителей входит аналогичным образом как в  $Q_{AB}$ , так и в  $Q_{AK}$ , а эти величины входят в уравнение (IV.3) и (IV.4) с разными знаками. Поэтому в катализе влияние заместителей в значительной мере компенсируется.

Если через  $a$  обозначить поправку в энергии связи  $Q_{AB}$  при наличии заместителя при атоме А и через  $a'$  — соответствующую поправку к энергии связи  $Q_{AK}$ , то изменение природы заместителя

при атоме А будет влиять на скорость реакции в соответствии с уравнением

$$\delta Q' = -\delta a + \delta a'. \quad (IV.36)$$

Отсюда следует, что скорость реакции будет уменьшаться, если

$$\delta Q' < 0 \text{ и } \delta a > \delta a'. \quad (IV.37)$$

Если энергия связи А—В под влиянием заместителя увеличивается больше, чем энергия связи А—К, то энергетический барьер реакции возрастает и скорость реакции уменьшается. Так как величины  $a$  и  $a'$  зависят не только от природы радикала, но и от природы катализатора, то при переходе от одного катализатора к другому неравенства (IV.37) могут нарушиться. Это позволяет объяснить ряд существующих правил, устанавливающих влияние числа и строения заместителей на скорость каталитических реакций, и их изменение под влиянием природы катализатора.

Значительно влияет на скорость реакции энергия сопряжения в реагирующей молекуле. Обычно если реакция сопровождается потерей энергии сопряжения, то скорость реакции понижается. Напротив, возникновение сопряжения в продуктах реакции повышает скорость процесса.

Для веществ 1 и 2 при прочих равных условиях справедливо соотношение

$$\lg(k_2/k_1) = a(\sigma_1 - \sigma_2) - b, \quad (IV.38)$$

где  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$  — энергии сопряжения в молекулах веществ 1 и 2;  $a$  и  $b$  — константы.

Существенное значение имеет не только величина энергии связи А—К, но и ее природа (ионный характер, многоцентровые связи и т. п.), особенно для окисных и металлических катализаторов. Это обуславливает разные механизмы одних и тех же реакций.

Повышение температуры незначительно влияет на величину энергии связи  $Q_{A-B}$  исходной молекулы. Так, энергия связи  $Q_{H-H}$  при 0К и 298 К имеет значение 431,6 и 435,5 кДж/моль, соответственно. В то же время на энергию связи  $Q_{A-K}$  заметно влияет температура, особенно для металлов, обладающих высокой теплоемкостью. Это существенно изменяет площадь работающей поверхности катализатора, т. е. изменяется предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса.

В настоящее время соотношения энергетических параметров в процессах окислительно-восстановительного и кислотно-основного катализа далеко еще не ясны.

Таким образом, мультиплетная теория обладает большой предсказательной силой. Выводы ее позволяют очертить круг возможных катализаторов для процессов гидрирования, дегидрирования, гидрогенолиза. Примером может служить предсказанная мультиплетной теорией каталитическая активность рения, на основе которого созданы наиболее эффективные катализаторы переработки нефтяных фракций для получения высокооктановых моторных топ-

лив (рений — форминг). Другой пример — предсказанная мультиплетной теорией возможность дегидрирования парафиновых углеводородов на окиси хрома. Промышленное получение бутадиена из бутана и бутиленов, изопрена из изопентана осуществляется с применением катализаторов на основе окиси хрома.

При расчете энергетических характеристик кинетическими методами полученные энергии связей с катализатором действительны только для некоторых реакций. Кроме того, при энергетических расчетах используются усредненные энергии связей, единые для всех реакционных участков поверхности. В реакциях гидрирования, например, одна и та же энергия связи  $Q_{H-K}$  используется при расчетах независимо от природы и структуры гидрируемого соединения. Между тем при расчете энергии связи водорода с поверхностью катализатора необходимо пользоваться не средними величинами энергий, а их значениями, соответствующими смещению потенциала катализатора при гидрировании.

Электрохимический потенциал катализатора при гидрировании характеризует в первом приближении степень заполнения поверхности катализатора водородом и энергию связи водорода с поверхностью. Для непредельных соединений различного типа требуется адсорбированный водород, различающийся своими энергетическими характеристиками. Для катализаторов гидрирования необходимо установить возможный интервал дифференциальных теплот адсорбции водорода на заданном катализаторе при достаточно широкой степени заполнения поверхности водородом. Пределы изменений энергий связи водорода позволяют достаточно четко установить пригодность катализатора для гидрирования тех или иных типов непредельных соединений.

Значительно сложнее вопрос о поведении различных органических соединений на поверхности катализатора. Схемы мультиплетной теории и основанные на них методы расчета энергий связи развиты исходя из предположения об образовании ковалентных связей. Между тем в практику катализа все шире внедряются представления о поверхностных соединениях координационного или кластерного типов. Величины энергий связи реагирующих атомов при этом будут определяться природой химической связи. Поэтому требуются широкие исследования для уточнения энергий связей различных реагирующих атомов с поверхностью катализатора. Тем не менее совместное влияние двух факторов — геометрического и энергетического, с лежащим в их основе электронным строением твердых тел и реагирующих молекул, сохранит свое значение. Возможно только их истолкование на новой основе.

## 6. Некоторые кинетические закономерности

Не меньшую известность, чем создание структурных и энергетических принципов мультиплетной теории, приобрели фундаментальные исследования Баландина в области исследований кинетики каталитических реакций. Используя представления о водородной и

углеводородной частях поверхности катализатора, адсорбция на которых подчиняется изотерме Лэнгмюра, Баландин вывел общее уравнение каталитической гидрогенизации

$$v_h = kS' \frac{b'B}{1 + b'B + c'C + h'H + l'L} S \frac{hH}{1 + bB + cC + hH + lL}, \quad (\text{IV.39})$$

которое позволило охватить громадный экспериментальный материал по кинетике реакций гидрирования, позволило объяснить наблюдавшийся в начале реакции нулевой, а в конце — первый порядок. Получила объяснение зависимость скорости и порядка реакций гидрирования от давления и температуры.

Для количественной характеристики реакций избирательной гидрогенизации Баландин ввел понятие о показателе избирательности и указал на его связь с изменением свободной энергии в ходе реакции. Особое значение приобретает теория Баландина для истолкования закономерностей, получаемых для гидрогенизации смесей двух веществ. При простейших допущениях о соотношении адсорбционных коэффициентов реагирующих веществ теория позволяет вывести уравнения, определяющие степень селективности и ее зависимость от условий процесса и природы катализатора. Для установления показателя избирательности при гидрировании смеси двух веществ по сравнению с уравнением (IV.39) необходимо учесть наличие в системе второго вещества и продукта его гидрирования и, кроме того, необходимо выразить скорость реакции к некоторому моменту времени  $t$ .

Показатель избирательности  $\alpha$  определяется соотношением

$$\alpha = k_2 b'_2 / k_1 b'_1, \quad (\text{IV.40})$$

где  $k_2/k_1$  — соотношение констант скоростей реакции;  $b'_2/b'_1$  — соотношение адсорбционных коэффициентов гидрируемых веществ на углеводородной поверхности. Таким образом, показатель избирательности зависит как от кинетических характеристик процесса  $k_2/k_1$ , определяемых энергетическим соответствием, так и от термодинамических характеристик  $b'_2/b'_1$ , обусловленных структурным соответствием.

Теория позволяет ожидать, что разные катализаторы с различной скоростью проводят гидрирование и обладают различной адсорбционной способностью, т. е.  $\alpha$  зависит от природы катализатора.

Ни одна из ранее предложенных теорий каталитической гидрогенизации не претендовала и не могла претендовать на такой полный охват самых различных и, на первый взгляд, разрозненных фактов. В теории гидрогенизации Баландина предполагается, что различные непредельные соединения гидрируются на одних и тех же активных центрах. Такое предположение вряд ли справедливо для соединений с различными связями. Недостаточно учитывается в рассматриваемой теории и возможное влияние природы растворителя в условиях жидкофазного гидрирования.

При рассмотрении механизма процессов гидрирования в жидкой фазе необходимо учитывать, что наличие растворителя осложняет кинетику процесса. В мультиплетной теории влияние растворителя учитывается в связи с его адсорбционной способностью. Наряду с этим необходимо отметить ряд других факторов, которые могут влиять на характер процесса. Первая группа этих факторов, определяемая возможным взаимодействием между растворителем и реагирующими веществами или промежуточным комплексом, учитывается теорией абсолютных скоростей реакций. Важнейшим фактором, связывающим влияние растворителя со скоростью реакции, является сольватация реагирующих веществ или активированного комплекса или образование водородной связи.

Изменение энергии активации при сольватации активированного комплекса приведено на рис. 13. Максимум потенциального барьера при сольватации активированного комплекса снижается на  $\Delta H$  — теплоту сольватации. Энергия активации  $E_2$  для сольватированного комплекса ниже  $E_1$  — энергии активации в отсутствие сольватации. Если отсутствует влияние других факторов, сольватация активированного комплекса должна приводить к увеличению скорости реакции.

Противоположное влияние на скорость реакции должна оказывать сольватация исходных веществ. При этом потенциальная энергия исходных веществ понижается на величину теплоты сольватации  $\Delta H$ , а энергия активации повышается. Сольватация или образование водородной связи могут влиять и на избирательность гидрирования.

Для неполярных органических растворителей можно предполагать одинаковый механизм процесса и близкие скорости активации водорода. При этом оказывается достаточно постоянным значение  $\alpha$ . Для уксусной кислоты возможна ассоциация с коричной кислотой через водородную связь, что существенно изменяет и скорость реакции, и избирательность гидрирования.

Рассмотренные положения, совершенно очевидные в химической кинетике, получают весьма своеобразное преломление в гетерогенном катализе, в частности в реакциях гидрирования. Здесь влияние сольватации будет проявляться, в первую очередь, в связи с адсорбционной способностью гидрируемых веществ. Для слабо адсорби-

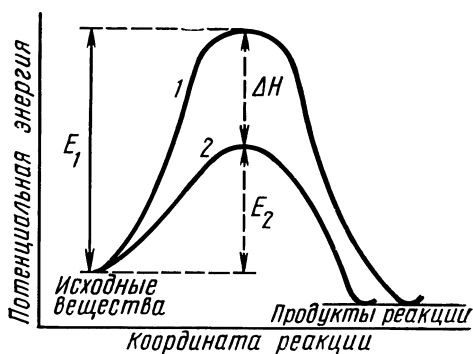


Рис. 13. Изменение потенциальной энергии системы для сольватации активированного комплекса реакции:

1 — энергетический барьер реакции при отсутствии сольватации активированного комплекса; 2 — энергетический барьер при сольватации активированного комплекса

рующихся соединений (олефиновые углеводороды), концентрация которых на поверхности мала, более прочное удержание их в растворе вследствие сольватации будет в еще большей степени уменьшать плотность адсорбции на поверхности и снижать скорость реакции.

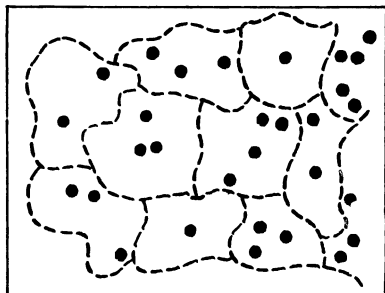
Напротив, для таких прочно адсорбирующихся соединений, как нитросоединения, ацетиленовые углеводороды и т. п., вытесняющих водород с поверхности, эффект сольватации будет уменьшать их поверхностную концентрацию, улучшать активацию водорода и, как следствие этого, увеличивать скорость реакции в полном противоречии с выводами теории абсолютных скоростей реакций. С точки зрения потенциальных профилей реакции (рис. 13) сольватация продуктов реакции не должна менять высоту энергетического барьера и, следовательно, скорость процесса. Между тем блокировка поверхности продуктами реакции — одна из основных причин изменения скорости реакции и ее порядка. Сольватация продуктов реакции, облегчающая их десорбцию с поверхности, может весьма существенно влиять на скорость процесса.

Вторая группа факторов, влияющая на скорость и направление процесса, связана с ролью гидродинамических факторов — скоростью перемешивания, вязкостью растворителя и т. п., что определяет возможность осуществления процесса в диффузионной или кинетической областях. В диффузионной области скорость реакции зависит от скорости перемешивания реакционной среды.

В кинетической области лимитирующими стадиями становятся адсорбционные или химические стадии реакции. В соответствии с этим скорость реакции не зависит от интенсивности перемешивания и наблюдается иная зависимость от количества катализатора и температуры и т. д.

Разграничение диффузионной и кинетической областей и теоретический анализ процессов гидрирования имеет большое значение для промышленных процессов.

# ГЛАВА 5



Теория  
Н.И.Кобозева

## 1. Теория активных ансамблей

Теория активных ансамблей была сформулирована Н. И. Кобозевым в 1938 г. В ней впервые был поставлен вопрос о том, что состав и свойства активных центров металлических катализаторов можно установить не только рассмотрением элементов структуры кристалла, но и изучением каталитической активности отдельных атомов или их группировок, нанесенных на поверхность каталитически инертного носителя и не входящих в кристаллическую решетку.

В теории активных ансамблей активный центр рассматривается, как докристаллическое образование из нескольких атомов,  $n$ -атомный «ансамбль», закрепленный на поверхности носителя адсорбционными силами. Неустойчивые к ассоциации атомы активной фазы катализатора Кобозев предложил стабилизировать на поверхности адсорбента, т. е. получать на каталитически не активном носителе слой металла в атомарно-дисперсном, а не в кристаллическом состоянии. Такие катализаторы были названы адсорбционными.

Физико-химические и каталитические свойства докристаллических систем представляют интерес, так как они относятся к системам, переходным от молекулярного к кристаллическому состоянию,



являются своеобразным переходом от гомогенного и ферментативного к гетерогенному катализу. Для получения такого типа катализаторов необходимо использовать очень разбавленные растворы солей металлов и вести их приготовление в мягких условиях сушки и восстановления. Изучение каталитической активности адсорбционных катализаторов в зависимости от степени заполнения поверхности  $\alpha^*$  активным веществом открыло ряд своеобразных закономерностей. Общая  $A$  и удельная  $a = A/\alpha$  активности проходят через максимумы при очень небольшой степени заполнения, хотя

следовало ожидать непрерывного роста активности с увеличением количества наносимого металла. Всякая реальная поверхность носителя характеризуется блочным, мозаичным строением, в результате чего на поверхности возможно возникновение изолированных областей миграции, отделенных друг от друга энергетическими или геометрическими барьерами (рис. 14). Это могут быть как реальные ячейки, например грани элементарных кристаллов, так и области носителя, прилегающие к центрам адсорбции с повышенным адсорбционным потенциа-

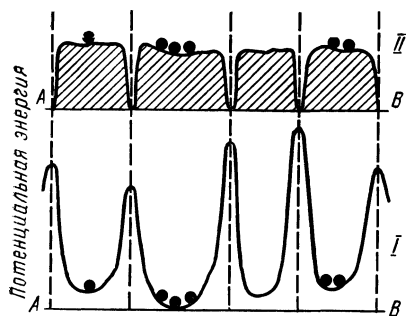


Рис. 14. Энергетические (I) и геометрические (II) барьеры на поверхности носителя

лом, характерные для энергетически неоднородной поверхности. Трещины и другие нарушения поверхности, дефекты кристаллов, нарушение стехиометрического состава также могут служить причиной возникновения областей миграции. Для образования активных центров в виде скопления  $n$ -атомов безразлично, каковы происхождение и природа этих неоднородностей или мозаики. Важно, что при формировании слоя металла поверхность носителя допускает свободную миграцию частиц только на ограниченных площадях — областях миграции. Эти поверхностные нарушения являются препятствием для свободного движения атомов катализатора по носителю, образуя потенциальные ямы, где должны скапливаться нанесенные атомы, попавшие в одну миграционную ячейку.

Таким образом, поверхность носителя представляет собой совокупность замкнутых областей миграции. Подтверждением этих представлений явились экспериментальные данные по спеканию адсорбционных катализаторов. Скорость дезактивации катализаторов подчиняется уравнению первого порядка по концентрации активных ансамблей на поверхности. Следовательно, активные ансамбли на поверхности не зависят друг от друга и не взаимодей-

\* Степень заполнения  $\alpha$  определяется как отношение нанесенного количества металла к тому, которое образовало бы монокаталитический слой на данном носителе.

вуют между собой. Размер областей миграции, особенно на пористых носителях, значительно превышает радиус действия молекулярных сил (в десятки раз). Поэтому вполне допустимо, что попадания отдельных атомов катализатора в одну и ту же область миграции являются независимыми событиями, распределение активной фазы по поверхности носителя подчиняется закону случайности. Если активная фаза достаточно равномерно наносится на поверхность носителя, то количество атомов, сосредоточенных в данной области миграции, будет изменяться с изменением степени

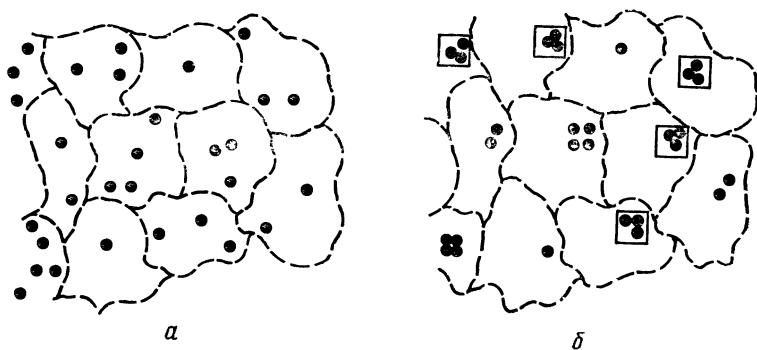


Рис. 15. Распределение атомов катализатора по областям миграции (а) и их ассоциация в ансамбли внутри областей миграции (б) (в квадраты заключены активные ансамбли  $Me_3$ )

заполнения. Поэтому на поверхности будут области миграции, содержащие различные количества атомов активной фазы (рис. 15, а). Атомы активной фазы, попавшие в одну область миграции, в результате поверхностного движения внутри миграционной ячейки и относительно высокой энергии связи  $Me-Me$  ассоциируются в один  $n$ -атомный ансамбль (рис. 15, б). Носителем каталитической активности — активными центрами каталитического процесса — для каждой данной реакции являются ансамбли, состоящие из определенного числа атомов. Кобозев пришел к выводу, что количество атомов, необходимое для создания активного ансамбля, зависит от механизма процесса и от типа превращаемой связи. Теория активных ансамблей может быть сведена к трем основным положениям:

1. Носителем каталитической активности служит атомная (докристаллическая) фаза катализатора; поверхность носителя выполняет, как правило, роль инертной подложки.

2. Для каждого процесса активным центром является группировка (ансамбль) из определенного числа  $n$  атомов катализатора.

3. Атомы катализатора, попавшие по закону случайности в одну область миграции, скатываются в потенциальную яму и ассоциируют там в  $n$ -атомный ансамбль.

Теория активных ансамблей не отвергает специфического влияния носителя на активность катализатора. При постепенном увеличении концентрации активной фазы на поверхности носителя растет вероятность образования многоатомных ансамблей и уменьшается число областей миграций, содержащих один атом. Поэтому для реакций, осуществляющихся на единичном ансамбле, удельная активность катализаторов максимальна при наименьших степенях заполнения и резко падает с увеличением степени заполнения.

Если удельная активность с ростом  $\alpha$  проходит через максимум, то ансамбль состоит из двух, трех или более атомов. Так как при больших заполнениях удельная активность понижается, то активный ансамбль не может содержать большое число атомов.

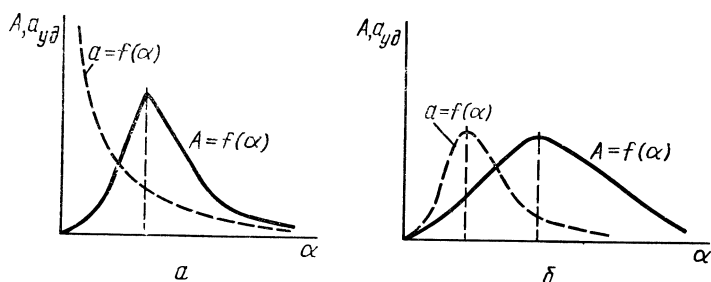


Рис. 16. Зависимость общей и удельной (*а, б*) каталитической активности от степени заполнения поверхности катализатора

Если активными для заданного процесса будут ансамбли, состоящие из двух атомов, то только при вполне определенной степени заполнения наибольшее число областей миграции будет содержать по два атома активной фазы. При этой степени заполнения удельная активность пройдет через максимум. Дальнейшее увеличение количества активной фазы будет приводить к переходу двухатомных ансамблей в трехатомные, в связи с чем удельная активность катализатора будет снижаться. Таким образом, всякий катализатор на носителе достигает максимальной удельной активности тогда, когда по закону случайности на поверхности образуется наибольшее количество активных ансамблей нужного строения. Зависимость каталитической активности от степени заполнения можно классифицировать по двум основным типам.

*I тип.* Кривая общей активности  $A$  имеет один максимум. Кривая удельной активности  $a_{уд}$  экспоненциально совпадает со степенью заполнения, асимптотически приближаясь к оси активности (ординате) (рис. 16). Активным является ансамбль из одного атома катализатора. Такого типа кривые наблюдались для процессов окисления, катализа гремучего газа и разложения перекиси водорода. Кривые типа I, приведенные на рис. 16, *а*, особенно характерны для нанесения на поверхность ионов, каждый из которых может являться активным центром.

*II тип.* Кривые общей и удельной активности имеют максимумы, причем максимум удельной активности лежит в более разведенных слоях (рис. 16, б), чем максимум общей активности. Кривая общей активности часто стремится к насыщению и достигает некоторого предела, после чего общая активность не зависит от степени заполнения. Удельная активность проходит через максимум при некоторой степени заполнения. Этого типа зависимостью описываются процессы гидрирования олефиновых, ацетиленовых и ароматических углеводородов и дегидрирование циклоалканов на различных адсорбционных катализаторах. Максимумы кривых общей и удельной активностей лежат в области сильных разведений  $\sim 10^{-3}$ — $10^{-2}$  моноатомарного слоя катализатора на носителе и только в этой области заполнения в полной мере применимы последующие выводы теории активных ансамблей.

Кобозев не ограничился качественной стороной вопроса, и на основе применения математического аппарата закона случайности показал возможность количественного расчета числа атомов в активном ансамбле, величины области миграции и активности единичного ансамбля, исходя из зависимости удельной активности от степени заполнения. Введем следующие обозначения:  $S$  — поверхность носителя,  $\text{см}^2/\text{г}$ ;  $\Delta$  — площадь области миграции,  $\text{см}^2$ . На  $1 \text{ см}^2$  число областей миграции носителя будет

$$g = 1/\Delta, \quad (\text{V.1})$$

а полное их число на всей поверхности будет

$$Z_0 = Sg = S/\Delta. \quad (\text{V.2})$$

Обозначим среднюю концентрацию наносимых на носитель атомов катализаторов через  $C$  атом/ $\text{см}^2$ . Тогда степень заполнения площади поверхности атомами будет

$$a = C\sigma, \quad (\text{V.3})$$

где  $\sigma$  — площадь одного атома.

Примем, что все  $n$  атомов катализатора, попавшие в одну область миграции, ассоциируются в один  $n$ -атомный ансамбль. Тогда вычисление числа ансамблей, состоящих из  $n$ -атомов, сводится к более общей задаче: нахождению распределения атомов катализатора по областям миграции на поверхности носителя. Такая задача в общей теории вероятности решена в виде закона Пуассона, по которому вероятность события, что в некоторой области сосредоточится  $n$  молекул при их среднем содержании  $\gamma$  (отвечающему равномерному распределению по поверхности), определяется уравнением

$$W_n = \gamma^n e^{-\gamma}/n! \quad (\text{V.4})$$

Уравнение (V.4) необходимо преобразовать применительно к нанесению атомов катализатора на поверхность носителя. Для этого необходимо выразить  $\gamma$  через величины, характеризующие

свойства исследуемых катализаторов, площади миграции  $\Delta$  и  $\alpha$ . Среднее число атомов  $\gamma$  на этой площади  $\Delta$  будет

$$\gamma = C\Delta, \quad (\text{V.5})$$

где  $C$  — среднее количество атомов на  $1 \text{ см}^2$ . На  $1 \text{ см}^2$  количество областей миграции равно  $1/\Delta$ . Отсюда  $\gamma = C/(1/\Delta) = C\Delta$ . Из уравнения (V.3) получаем

$$C = \alpha/\sigma \quad (\text{V.6})$$

и, подставляя значение  $C$  в уравнение (V.5), имеем

$$\gamma = \alpha(\Delta/\sigma). \quad (\text{V.7})$$

Введем обозначение:  $P = \Delta/\sigma$ , где  $P$  — область миграции в атомных площадях.

В результате окончательно получаем

$$\gamma = \alpha P \quad (\text{V.8})$$

и

$$W_n = P^n \alpha^n e^{-\alpha P} / n!. \quad (\text{V.9})$$

Чтобы определить общее число  $Z_n$  областей миграции, содержащих  $n$  атомов, т. е. число образовавшихся  $n$  атомных ансамблей, нужно вероятность  $W$  умножить на полное число областей миграции:

$$Z_n = \frac{S}{\Delta} \frac{P^n \alpha^n e^{-\alpha P}}{n!}. \quad (\text{V.10})$$

Если обозначить каталитическую активность одного ансамбля, содержащего  $n$  атомов, через  $r_n$ , то для общей каталитической активности  $A$ , обусловленной существованием  $Z_n$  ансамблей из  $n$  атомов, получим

$$A_n = r_n \frac{S}{\Delta} \frac{P^n \alpha^n e^{-\alpha P}}{n!}. \quad (\text{V.11})$$

Если эти ансамбли из  $n$  атомов являются единственно каталитически активными, то уравнение (V.11) будет выражать активность всего слоя атомов, т. е. всего катализатора. Таким образом, общая активность катализатора равна

$$A = r \frac{S}{\Delta} \frac{P^n \alpha^n e^{-\alpha P}}{n!}. \quad (\text{V.12})$$

Отсюда удельная каталитическая активность  $a$ , рассчитанная на определенную степень заполнения, будет

$$a = \frac{A}{\alpha} = r \frac{S}{\Delta} \frac{P^n \alpha^{n-1} e^{-\alpha P}}{n!}. \quad (\text{V.13})$$

Уравнения (V.12) и (V.13) являются основными в теории активных ансамблей. Дифференцируя (V.12) по  $\alpha$ , получим

$$\frac{dA}{d\alpha} = r \frac{S}{\Delta} \frac{P^n \alpha^{n-1} e^{-\alpha P}}{n!} (n - \alpha P). \quad (\text{V.14})$$

Уравнение (V.14) обращается в нуль при условии

$$n - \alpha_{\text{макс}}^A P = 0, \quad (\text{V.15})$$

где  $\alpha_{\text{макс}}^A$  — степень заполнения, отвечающая максимуму общей активности, и

$$\alpha_{\text{макс}}^A P = n. \quad (\text{V.16})$$

Аналогично

$$\frac{da}{d\alpha} = r \frac{S}{\Delta} \frac{P^n \alpha^{n-2}}{n!} e^{-\alpha P} [(n-1) - \alpha P] \quad (\text{V.17})$$

и

$$\alpha_{\text{макс}}^a P = n - 1. \quad (\text{V.18})$$

Следовательно, положения максимумов определяются условиями

$$\alpha_{\text{макс}}^A = \frac{n}{P} \quad \text{и} \quad \alpha_{\text{макс}}^a = \frac{n-1}{P}. \quad (\text{V.19})$$

Разделив  $\alpha_{\text{макс}}^A$  на  $\alpha_{\text{макс}}^a$ , получаем

$$\alpha_{\text{макс}}^A / \alpha_{\text{макс}}^a = n / (n-1), \quad (\text{V.20})$$

откуда

$$n = \frac{\alpha_{\text{макс}}^A}{\alpha_{\text{макс}}^A - \alpha_{\text{макс}}^a}, \quad (\text{V.21})$$

а  $P$  находится по соотношению

$$P = 1 / (\alpha_{\text{макс}}^A - \alpha_{\text{макс}}^a). \quad (\text{V.22})$$

Таким образом, для определения числа атомов в активном центре  $n$  и величины  $P$  нужно знать только положение максимумов общей и удельной активности. Так же определяется число областей миграции  $Z_0$ , а затем рассчитывается активность отдельного ансамбля. Зная удельную поверхность носителя  $S$ , можно определить и площадь области миграции  $\Delta$  или  $P$ .

**Пример.** Для синтеза аммиака на катализаторе  $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$  максимумы на кривых находятся при  $\alpha_{\text{макс}}^A = 0,003$  и  $\alpha_{\text{макс}}^a = 0,002$ , откуда

$$n = \frac{0,003}{0,003 - 0,002} = 3; \quad P = \frac{1}{0,003 - 0,002} = 1000.$$

Поскольку площадь, занимаемая одним атомом железа, равна  $6,26 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$ , площадь области миграции составит

$$\Delta = P \sigma_{\text{Fe}} = 1000 \cdot 6,26 \cdot 10^{-16} = 62,6 \cdot 10^{-14} \text{ см}^2,$$

или по линейным размерам

$$L_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \sqrt{\Delta} \approx 8 \cdot 10^{-7} \text{ см},$$

что хорошо согласуется с данными для блочного строения кристаллов.

Удельная поверхность алюмогеля, применявшегося в качестве носителя,  $250 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ , откуда

$$Z_0 = \frac{S}{\Delta} = \frac{250 \cdot 104}{6,26 \cdot 10^{-13}} = 4 \cdot 10^{18}.$$

Зная  $n$ ,  $P$ ,  $S$  и используя опытные значения  $a$  при различных  $\alpha$ , можно по формуле

$$r_{\text{Fe}_3} = a n! e^{\alpha P} / S (\alpha P)^{n-1}$$

рассчитать активность одного активного ансамбля. Активность одного центра сохраняется постоянной при изменении степени заполнения более чем в 11 раз.

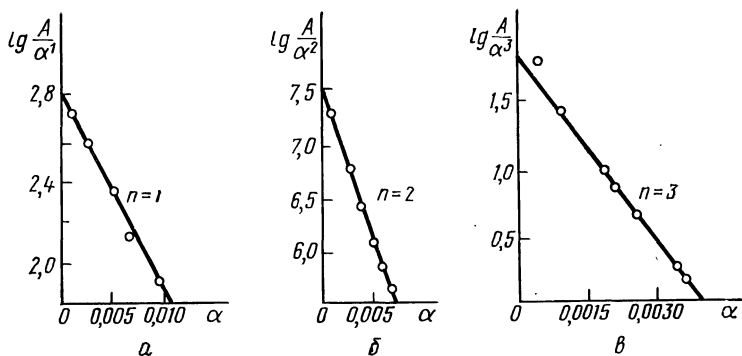


Рис. 17. Зависимость  $\lg(A/\alpha^n)$  от  $\alpha$  для различных катализаторов и процессов:

*a* — разложение  $\text{H}_2\text{O}_2$  на  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ; *б* — гидрирование этилена на  $\text{Pt}/\text{SiO}_2$ ; *в* — синтез аммиака на  $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$

При  $n > 1$  основные характеристики каталитического процесса можно получить из уравнения (V.12), логарифмирование которого после преобразования дает:

$$\lg \frac{A}{\alpha^n} = \lg \frac{r_n Z_0}{n!} P^n - \frac{P}{2,3} \alpha. \quad (\text{V.23})$$

В координатах  $\lg \frac{A}{\alpha^n} - \alpha$  уравнение (V.23) дает прямую линию (рис. 17).

Значение  $n$  сразу может быть получено как показатель степени при  $\alpha$ . Тангенс угла наклона этой прямой равен  $P/2,3$ , что позволяет определить величину  $P$ . Для синтеза аммиака

$$P = (2,3 \cdot 1,87) / 0,0041 = 1030,$$

что практически совпадает с расчетом по удельной активности. Таким образом, простым путем по экспериментальным значениям  $A$ ,  $a$  и  $\alpha$  могут быть определены все основные характеристики катализатора: 1) состав активного центра, 2) его активность, 3) мозаичное строение носителя

В результате появляется возможность количественной проверки основных положений теории. Исследуя один и тот же процесс на разных носителях, можно показать, что состав активного центра не зависит от природы наносимой активной фазы ( $\text{Pt}$ ,  $\text{Pd}$ ,  $\text{Ni}$ ). Применяя один носитель при различных исследуемых процессах,

можно показать неизменность области миграции  $P$ . Из этих данных можно составить представление о величинах области миграции на разных носителях, т. е. судить о характере поверхности носителя.

Выводы теории подтверждаются следующими фактами:

1. Постоянные значения  $n$  и области миграции Кобозев рассматривает как одно из важных доказательств правильности исходных положений теории. Для адсорбционных катализаторов с малой концентрацией активной фазы ( $\alpha = 10^{-2} - 10^{-3}$ ) наблюдается проявление максимальной каталитической активности при большом разведении слоя.

2. Для гидрогенизации всех видов углерод — углеродной связи активным является двухатомный ансамбль платины. Этому процессу отвечает кривая удельной активности, приведенная на рис. 16, б. Но если наносить на поверхность молекулы, в которых содержатся уже два атома платины, т. е. готовый платиновый ансамбль, то кривая активности должна совпадать с кривой, характерной для одноатомного ансамбля (рис. 16, а).

3. Распределение атомов катализатора и молекул яда по миграционным ячейкам подчиняется общим законам. Активность катализатора пропорциональна общему числу миграционных ячеек на поверхности  $Z_0$ , отравляемость же катализатора обратно пропорциональна этой величине:

$$A = A_0 e^{-C/Z_0} \quad (V.24)$$

или

$$\lg \frac{A}{A_0} = -\frac{1}{2,3} \frac{C}{Z_0}, \quad (V.25)$$

где  $C$  — концентрация яда;  $A_0$  — активность неотравленного катализатора;  $Z_0$  — общее число миграционных ячеек на поверхности катализатора.

Как следует из (V.24), отравление должно происходить по экспоненциальному закону, т. е. первые порции яда должны действовать наиболее сильно. Этот вывод теории активных ансамблей не однозначен. Часто активность катализаторов, например гидрирования, линейно меняется с концентрацией введенного яда. Экспоненциальная зависимость активности катализатора от концентрации яда может быть и следствием проявления определенного типа неоднородности кристаллической поверхности.

4. Реализация атомарно-дисперсного состояния металла фиксируется при нанесении палладия на различные носители (уголь, силикагель, сульфат бария, карбонат кальция). Скорость гидрирования резко возрастает при появлении на поверхности кристаллической фазы палладия. Это объясняется тем, что при определенной степени заполнения поверхности в катализаторе появляется растворенный водород, который более активен при гидрировании соединений с тройными связями и нитросоединений. При этом меняется не только состав активного центра, но и форма активного водорода. Таким образом, кинетический метод позволяет уловить начало



появления кристаллического палладия, а вместе с тем и растворенного водорода более надежно, чем любой из физических методов.

Одно из основных положений теории ансамблей — это зависимость состава активного ансамбля от природы реагирующей молекулы. Так, для гидрирования непредельных углерод — углеродных связей в качестве универсального активного центра принимается активный ансамбль, состоящий из двух атомов.

При гидрировании ряда алкенов  $C_2H_4$ — $C_5H_{10}$  на разведенных слоях платины начиная с амилена скорость гидрирования заметно снижается, а максимум активности смещается в сторону более концентрированных слоев, т. е. с амилена начинается явное усложнение активного центра. Так, от этилена к амилену константа гидрогенизации  $r$  падает, а число атомов в ансамбле растет:

Алкен	этилен	бутилен	амилен
$r$ ( $150^\circ$ )	$0,29 \cdot 10^{-16}$	$0,20 \cdot 10^{-16}$	$0,11 \cdot 10^{-16}$
Границы $n$	1,7—2,2	2,0—2,2	2,2—3,3

Это объясняется тем, что молекулы начиная с  $C_5$  из-за стерических препятствий трудно размещаются на двухатомном ансамбле (рис. 18). Состав активного центра должен определяться не только механизмом реакции, но и структурой реагирующих молекул.

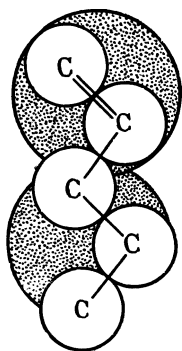


Рис. 18. Размещение молекулы амилена на двухатомном платиновом ансамбле

Сравнение активности отдельного центра (величины  $r$ ) для данного катализатора и данной реакции на разных носителях показывает, что активность металлических ансамблей для некоторых реакций мало зависит от природы носителя. Однако для других процессов в редких случаях она меняется в 6—7 раз. Таким образом, металлический ансамбль представляет активную структуру, определяемую свойствами самих металлических атомов: их взаимодействием друг с другом и с субстратом (реагентом) и их связью с носителем.

Значительно сложнее решается вопрос о применимости теории активных ансамблей в области концентрированных слоев активной фазы  $\alpha > 10^{-2}$ . Здесь выводы теории неоднозначны и далеко не всегда применимы. В более концентрированных слоях активными становятся более сложные центры — семи- и даже двенадцатиатомные. Это не влияет на основные выводы теории активных ансамблей, являющейся теорией разведенных докристаллических адсорбционных катализаторов. Согласно развитым представлениям двухатомный ансамбль может быть расположен на металлической подложке.

Выявлено отчетливое различие между металлами, с одной стороны, и носителями типа оксидов, солей, активированных углей и органических веществ, с другой стороны. Для металлических носителей границами областей миграции кристаллов служат локаль-

ные поверхностные нарушения кристаллической решетки (микротрещины, дефекты и т. п.). Это создает большое число поверхностных областей, между которыми возможен энергетический обмен. Возрастание активности центров гидрирования по мере их усложнения трактуется Кобозевым как результат частичной рекуперации кристаллической решеткой носителя энергии химической реакции.

## 2. Некоторые общие закономерности кристаллических и докристаллических катализаторов

Атомная фаза обладает наибольшей валентной ненасыщенностью, наибольшей поверхностной энергией и может проявлять высокую каталитическую активность, если по термодинамическим условиям ее образование и существование возможно в условиях катализа.

Основная трудность в решении проблемы заключалась в разработке методов определения поверхности металла, нанесенного на носитель. Раздельное определение поверхности металла и носителя стало возможным с использованием хемосорбции окиси углерода и водорода. Некоторая неопределенность в получаемых результатах может быть связана с адсорбцией окиси углерода в двух

формах — линейной  $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{C} \\ || \\ \text{K} \end{array}$  и мостиковой  $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{K} \quad \text{K} \end{array}$ , занимающих

различную площадь на поверхности, причем соотношение этих форм меняется в зависимости от природы металла. Для водорода возможно существование на поверхности атомарных и молекулярных форм.

Если исходить из представлений, что атомы активного центра проявляют определенную валентность, связанную с электронным состоянием атома, то активный центр следует рассматривать как совокупность атомов, проявляющих индивидуальную валентность на фоне коллективных свойств кристалла. С этой точки зрения активные центры можно рассматривать как атомные ансамбли, свойства которых зависят от коллективных свойств кристалла. От природы носителя зависит вероятность образования атомов в нужном валентном состоянии и их число, что будет определять как активность, так и селективность катализаторов.

Важно подчеркнуть, что теория активных ансамблей развита применительно к адсорбционным катализаторам со степенями заполнения поверхности носителя металлом, не превышающими  $10^{-2}$ — $10^{-3}$ .

В катализаторах риформинга содержание платины колеблется в пределах 0,1—1%, а площадь поверхности носителя — окиси алюминия — составляет 150—300 м<sup>2</sup>/г. Платина в этих катализаторах находится в виде крайне мелких кристаллов или кластеров размером порядка  $10^{-7}$  см и меньше. Степень заполнения окиси

алюминия платиной составляет около 0,5%, т. е. на полтора порядка выше по сравнению с адсорбционными катализаторами.

Разработаны новые методы приготовления катализаторов с кристаллитами размером порядка  $10^{-7}$  см и ниже. Такие катализаторы обладают рядом своеобразных свойств, и удельная активность их зависит от размера кристаллов. На таких нанесенных катализаторах металл находится в виде агрегатов, или кластеров, содержащих 10—20 или больше атомов металла. Однако с уменьшением степени дисперсности соотношение  $H/Me$  приближается или равно 1 и, следовательно, каждый нанесенный атом металла доступен для хемосорбции водорода.

Применение металлоорганических соединений переходных элементов позволило осуществить специфический синтез нанесенных металлических катализаторов. Изменение концентрации наносимого соединения и температуры восстановления катализатора позволило получить катализаторы предельно возможной степени дисперсности. Эти катализаторы на  $SiO_2$  и  $Al_2O_3$  содержат частицы металла размером  $30 \cdot 10^{-8}$ — $10^{-7}$  см и ниже. Тем не менее это поверхностные агрегаты металлов, содержащие несколько десятков атомов.

Интерес представляют катализаторы, содержащие два переходных элемента. Эти катализаторы получены совместным нанесением металлоорганических соединений элементов VIII и VI групп. Предлагаемые для этих катализаторов модели поверхностных состояний нанесенных компонентов весьма близки к постулируемым ансамблям Кобозева: они включают два-три атома восстановленного металла VIII группы и два-три атома или иона с низшей степенью окисления элемента VI группы.

Между катализаторами, рассматриваемыми в теории активных ансамблей Кобозева, и правильно сформированными кристаллическими катализаторами с частицами от  $40 \cdot 10^{-8}$  см и выше находится обширная группа нанесенных металлических катализаторов с размером частиц  $30 \cdot 10^{-8}$ — $10^{-7}$  см и ниже. Для подобных катализаторов уменьшение дисперсности приводит к заметному изменению степени координации поверхностных атомов металла, что вызывает, в свою очередь, для поверхностно-адсорбированных молекул реагирующих веществ перераспределение по энергиям связи. Следствием этого является значительное изменение селективности в зависимости от степени дисперсности.

Теория активных ансамблей Кобозева неоднократно рассматривалась как своеобразный переход от гетерогенного к гомогенному катализу, особенно когда в качестве активного ансамбля функционирует отдельный атом металла или ион на поверхности носителя. И в этом направлении возросло внимание к теории Кобозева в связи с применением так называемых иммобилизованных гомогенных катализаторов или катализаторов, содержащих поверхностные закрепленные комплексы переходных металлов.

Комплексные гомогенные катализаторы в растворах проявляют высокую активность и специфичность. Важным преимуществом

гомогенных катализаторов является возможность осуществления каталитических процессов при низких температурах. Для гомогенных катализаторов широко используются представления координационной химии, что значительно продвинуло вперед развитие теории гомогенного катализа. Аналогичные «координационные» механизмы были предложены также и для многих процессов на традиционных твердых катализаторах, что значительно сблизило представления о механизмах процессов в гомогенном и гетерогенном катализе.

Вместе с тем гомогенные катализаторы трудно применять в промышленных процессах: они практически неотделимы от продуктов реакции и растворителя и характеризуются малой термостабильностью.

Для повышения стойкости гомогенных катализаторов, увеличения их активности и термостабильности широко используется закрепление гомогенных комплексных катализаторов на поверхности твердых неорганических или гелеобразных носителей. Аналогичный прием используется и в ферментативном катализе.

Полезно применение теории ансамблей и к обменным цеолитам, у которых ионы натрия или водорода в процессе обменной адсорбции замещаются на строго дозированное количество ионов переходных элементов.

Гетерогенные катализаторы включают как необходимый компонент какую-либо поверхность — или собственную кристаллическую фазу, или носитель. Теория активных ансамблей позволила разобраться, в какой степени и какие именно процессы являются чувствительными к действию носителя.

При сопоставлении неорганических и ферментативных катализаторов Кобозев выделил группу ионных и органических катализаторов, введя для них понятие «ферментониды» (ферментоподобные). Сами по себе эти катализаторы проявляют в растворах весьма низкую активность и не могут идти ни в какое сравнение с обычными гетерогенными катализаторами. Однако нанесение подобных катализаторов на носитель может и уничтожать, и повышать активность в десятки, сотни и тысячи раз. Носитель является не только фиксатором ансамблей, но и существенным участником создания активной структуры. Для подобных систем влияние природы и структуры носителя на свойства катализаторов является уже не исключением, а правилом.

В основе рассматриваемых процессов лежит общее явление «утяжеление», или «усложнение», активного элемента присоединением сложных химических групп или адсорбирующих поверхностей. Это явление называется аггравацией.

Высокая активность сложных катализаторов достигается, как правило, за счет снижения энергии активации процесса, и эффект аггравации имеет энергетическую природу. Катализатор, участвуя в акте химического превращения, может воспринять часть энергии реакции, и если процесс термической дезактивации протекает медленно, то в последующем акте катализатор уже будет энерге-

тически возбужден, за счет чего может быть снижена энергия активации процесса.

Вторая особенность сложноструктурных катализаторов заключается в том, что энергия возбуждения, полученная тем или иным путем одной частью активной структуры, не передается равномерно по всем цепям атомов. Существуют особые цепи атомов, способные легко передавать (транслировать) энергию возбуждения. По таким трансляционным путям энергия может передаваться от носителя к активной группе и способствовать преодолению активационного барьера. Использование энергии одной реакции для возбуждения другой представляет важнейший каталитический механизм.

Выдвинутое Кобозевым положение об эффекте аггравации приобрело самостоятельное значение, и оно дополняет интерпретацию каталитических актов с позиций любой другой теории, в том числе мультиплетной.

### **3. Валентный и энергетический механизмы активации в катализе**

По своим физико-химическим характеристикам ферменты ничем особенно не отличаются от других катализаторов и долгое время их резко выделяло только одно свойство — высокая химическая специфичность, настройка на определенное превращение определенных субстратов. Но по мере того как совершенствовалась техника получения ферментов в чистом виде, выяснялась природа их активных групп, появилась возможность определения истинной активности ферментов в виде числа молекул субстрата, превращаемых при определенных условиях одной активной группой фермента в единицу времени.

Ферменты отличаются от неорганических катализаторов колоссальной активностью, которая вместе с химической специфичностью составляет главную особенность ферментативного катализа. Абсолютная активность ферментов достигает огромных величин, которые на несколько порядков превышают даже самые производительные неорганические катализаторы.

Высокое термодинамическое сродство к субстрату является существенным, но не определяющим свойством фермента. Установление механизма распада перекиси водорода дало возможность найти для разных катализаторов истинные значения энергии активации  $E$  и предэкспоненциального множителя  $k_0$ . Огромная активность каталазы и других ферментов целиком обуславливается сильным снижением энергии активации по сравнению с другими типами катализаторов: ни один из неорганических катализаторов не способен проводить распад  $H_2O_2$  с активационным барьером ниже 46 кДж (платаина), каталаза же проводит его при вдвое меньшей высоте энергетического барьера 23 кДж.

Итак, сверхвысокая активность ферментов связана с необычайно легким прохождением субстрата в контакте с молекулой фер-

мента через активационный барьер. Значительную роль играет и их вторичная структура, свойственная сложным молекулам белковой природы. Очень большое значение имеет и подвижность элементов фермента в процессе адсорбции и последующего превращения элементов.

Активные места ферментов и реагирующие вещества образуют цепочки или циклы («цепи перераспределения связей»), по которым в результате перемещения протонов и электронов синхронно происходит изменение кратности связей, что и обуславливает высокую компенсацию энергии разрыва старых связей и резкое снижение энергии активации реакции. Фермент строго ориентирует молекулы реагентов вдоль координаты реакции, что повышает число эффективных столкновений приблизительно в 1000 раз. Молекулы реагирующих веществ под действием ферментов переходят в наиболее реакционноспособные формы, чаще всего ионные, что еще в 1000 раз увеличивает скорость реакции. Чтобы реагирующее вещество перешло в наиболее реакционноспособное состояние, необходим дополнительный резерв энергии. Одним из источников этой дополнительной энергии является многоточечная адсорбция реагирующей молекулы на ферменте с использованием части энергии адсорбции на перестройку молекулы. Второй возможный путь повышения энергоемкости системы указан Кобозевым — это реализация в катализе энергетического механизма активации. Кобозев подчеркивает, что катализ рассматривается как обмен связями или электронами, происходящий в условиях статистического и энергетического равновесия с внешней средой. Эта «валентная форма» катализа считается столь универсальной, что обычно даже не ставится вопрос о существовании какой-либо другой его формы. А между тем эта другая форма катализа существует и весьма широко представлена в виде биологического ферментативного катализа, охватывающего огромную область каталитических превращений в живом веществе. Валентный механизм каталитического действия нельзя признать вполне общим и должна существовать иная, весьма мощная форма каталитической активации, реализующаяся в биокатализе.

Вопрос о различии и сходстве гетерогенных неорганических и гетерогенных биологических катализаторов имеет принципиальное значение, так как именно здесь наиболее типично выражена, с одной стороны, обычная «валентная», а с другой — особая энергетическая форма катализа. Энергетическая природа активации проявляется в зависимости абсолютной активности катализаторов, т. е. числа превращающихся молекул субстрата на одну активную группу в 1 с, от теплового эффекта реакции  $Q_{\text{реак}}$  (рис. 19). Линейная зависимость между логарифмом абсолютной активности и тепловым эффектом реакции отвечает показательной функции между степенью активации и тепловым эффектом реакции, причем эти функции приобращают вид для ферментов:

$$a_{\text{ферм}} = a_0 e^{\gamma Q_{\text{реак}}} = a_0 e^{0,23 Q_{\text{реак}}}, \quad (\text{V. 26})$$

где  $a_0$  — валентная активность центра;  $e^{0,23}$  — энергетическая автоактивация центра;

и для металлов:

$$a = a_0 e^{\gamma(Q_{\text{реак}} - q)} = a_0 e^{0,10(Q_{\text{реак}} - q)}, \quad (\text{V.27})$$

где  $a_0$  колеблется от 0,5 до 2;  $\gamma$  — коэффициент возврата энергии на автоактивацию центра;  $q$  — порог активации, равный для металлов  $\sim 90$  кДж.

В отличие от ферментов для металлов имеется некоторая минимальная величина теплового эффекта  $q$ , при которой энергетическая активация центра кристаллической решеткой не происходит.

Из уравнений (V.26) и (V.27) следует, что для реакций с тепловым эффектом, близким к нулю, или для таких систем, где степень возврата энергии реакции близка к нулю, удельная ферментная активность сравнима с активностью самых обычных неорганических катализаторов, в том числе и адсорбционных. Это следует из того, что прямая I (рис. 19) вблизи  $Q_{\text{реак}} = 0$  пересекается с полосой III для атомных адсорбционных катализаторов. Это количественное сближение сложного ферментного катализатора с элементарным неорганическим катализатором при изменении энергетических параметров реакции вплотную подводит к вопросу: является ли описанная энергетическая, т. е. невалентная, активация ферментов их исключительной особенностью или она в какой-то мере присуща простым каталитическим системам — атомным ансамблям и неорганическим кристаллическим катализаторам.

Если обратиться к активности ансамблей на индифферентных носителях (полоса III на рис. 19), то зависимость активности от теплового эффекта исчезает и имеется практически горизонтальная полоса, заключающая точки для различных процессов и различных носителей. Изменение активности для катализаторов на таких носителях, как  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_2$ , асбест,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , уголь, лежит в пределах одного порядка. Среди этого типа носителей трудно даже указать какой-либо активный ансамбль, выделяющийся по своему действию. Однако картина резко меняется, если перейти к металлическим носителям, под которыми понимается кристаллическая решетка самого катализатора. Комбинация активного ансамбля с кристаллической решеткой катализатора резко увеличивает активность ансамбля. Активация ансамбля его собст-

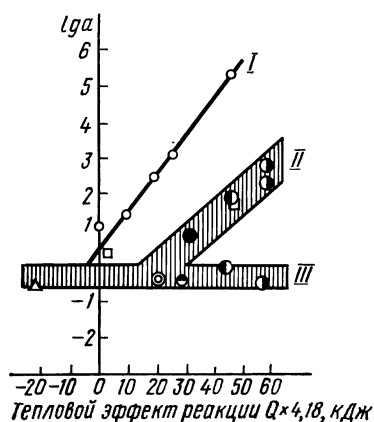


Рис. 19. Зависимость абсолютной активности от теплового эффекта реакции:

I — ферменты; II — металлические катализаторы; III — адсорбционные катализаторы на носителях

венной решеткой растет с тепловым эффектом реакции по тому же экспоненциальному закону, что и активность ферментов, и для реакций с большими тепловыми эффектами достигает высоких значений (рис. 19, полоса II).

Таким образом, даже для простейших неорганических катализаторов, взятых в кристаллическом виде, существует не только валентный механизм, но смешанный валентно-энергетический. Это существенно расширяет первоначальное представление о безразличном отношении атомных металлических ансамблей к носителям, на которых они адсорбированы. Представления теории активных ансамблей остаются вполне справедливыми для инертных носителей типа окислов, углей, но не для собственной кристаллической решетки. Для кристаллической решетки самого катализатора энергетический катализ или автоактивация превращаются в ярко выраженный каталитический эффект, способный при достаточно экзотермических реакциях повысить эффективность активных центров в десятки и сотни раз. Даже если допустить, что активны все атомы поверхности платиновой черни при разложении  $H_2O_2$ , рассчитанная активность в 20—40 раз меньше экспериментальной. Главную роль играет повышение производительности каждого активного центра за счет выделяющейся энергии реакции. Вместе с тем не исключается возможность, что некоторые более слабо связанные атомы решетки сами приобретают каталитическую активность в результате энергетического возбуждения.

Сопоставление уравнений энергетической автоактивации ферментов и неорганических катализаторов показывает, что все они могут быть выражены в виде следующего общего закона активации катализаторов:

$$a_{\text{ферм., гет.кат}} = e^{\gamma(Q_{\text{реак}} - q)} = e^{\eta \gamma Q_{\text{реак}}}, \quad (V. 28)$$

где  $(Q_{\text{реак}} - q)$  — энергия, захваченная молекулярным агграватором, белковым носителем или кристаллической решеткой катализатора;  $q$  — порог энергетической автоактивации;  $\gamma$  — коэффициент возврата энергии к активному центру;  $\eta = \frac{Q_{\text{реак}} - q}{Q_{\text{реак}}}$  — степень захвата (рекуперации) энергии реакции катализатором или носителем (для  $Q_{\text{реак}} > q$ ). Фермент и гетерогенный катализатор различаются коэффициентами  $\eta$  (табл. 4).

Особенностью ферментов, которая выделяет их среди остальных катализаторов и сообщает им столь высокую активность, является практически полная рекуперация энергии реакции ( $\eta \approx 1$ ,  $q \approx 0$ ), т. е. способность почти полностью передавать энергию реакции через агграватор и активную группу. Поэтому достаточно небольшое тепловое эффекта, чтобы началась энергетическая автоактивация фермента. Для металлических же катализаторов вследствие наличия порога автоактивации ( $q = 80$  кДж) степень захвата энергии составляет  $0 \div 0,6$  и, следовательно, в лучшем случае до 40% энергии теряется бесполезно. Что касается степени подпитки или воз-



Сопоставление характеристик ферментов и гетерогенных катализаторов

Тип катализатора	Порог энергетической активации $q$ , кДж	Степень рекуперации энергии $\eta$ , %	Коэффициент возврата энергии $\gamma$	Полная активность	
				валентная активность I центра $\phi$ , молекул/с	энергетическая активация центра
Ферменты	0	1	0,23	1—2	$e^{0,23Q_{\text{реак}}}$
Неорганический					
для $Q_{\text{реак}} < 83,6$ кДж	83,6	0	0,16	0,5—1,5	1
для $Q_{\text{реак}} > 83,6$ кДж	83,6	0—0,6	0,16	1	$e^{0,16(Q_{\text{реак}} - q)}$

врата энергии  $\gamma$ , то она имеет близкий порядок у ферментов и гетерогенных катализаторов и, следовательно, не ею определяется их различие. Поэтому возможность радикального повышения активности обычных катализаторов нужно искать именно в увеличении  $\eta$ , т. е. полноты рекуперации энергии. Например, для катализаторов синтеза аммиака увеличение  $\eta$  от 0 до 1 позволило бы поднять их активность приблизительно в 200 раз. Увеличение же степени возврата энергии  $\gamma$  до ферментного уровня (от 0,16 до 0,23) приводит к росту активности всего лишь в несколько раз. Хотя гетерогенный катализатор и фермент работают по общему валентно-энергетическому механизму, но структура фермента представляет значительно более совершенный аппарат для рекуперации энергии, чем кристаллическая решетка. Поглощение энергии реакции ферментом, ее перемещение по связям, отдача во внешнюю среду и частичный возврат к активной группе — все эти стадии ферментного катализа зависят не только от сложности белковой молекулы, что является общим условием, но и от ее структуры. В этом отношении структурная проблема биокатализа сливается с энергетической. Как всякий катализатор, атомный ансамбль, состоящий из 2—3 атомов, постоянно получает и отдает энергию реакции, но в отличие от ферментов, он не обладает молекулярным аппаратом для удержания сколько-нибудь заметного ее количества — она мгновенно растекается по многим степеням свободы носителя и теряется для катализа. Поэтому активные центры неорганических катализаторов работают в основном за счет собственной энергии, связанной с их валентной ненасыщенностью. Активные же группы ферментов, хотя по своему энергетическому уровню лежат значительно ниже этих центров (это обычные химические молекулы), но зато постоянно «подпитываются» энергией реакции, захваченной агграватором. Такой способ активации обладает огромной эффективностью, недоступимой для обычных валентно-активных катализаторов. Положение меняется при переходе к активным центрам, связанным с собственной кристаллической решеткой, в первую очередь, к металлам. Активный центр, связанный с кристаллической решеткой, осу-

ществляет первичный реакционный акт превращения субстрата по обычному валентному механизму. При этом на активном центре выделяется энергия реакции, которая переводит этот центр в повышенное активное состояние. Благодаря повышению его производительности на нем начинает выделяться все больше и больше энергии. Избыток этой энергии захватывается решеткой, возбуждая соседние атомы. Это возбужденное состояние решетки начинает эстафетно, например в виде экситонов, передаваться от атома к атому и доходит до ближайшего активного центра, который им возбуждается и, в свою очередь, еще больше усиливает процесс автоактивации. При весьма большой интенсивности процесса он может привести к разупорядочению поверхностных атомов решетки и к появлению новых активных центров.

В результате на поверхности катализатора возникает «энергетическая лавина», или «энергетическая цепь», обрывом которой является переход энергии в окружающую среду через тепловые колебания решетки или электронные толчки.

Необязательно при этом ожидать снижения измеряемой энергии активации, так как первый иницирующий акт начинается на нормальном активном центре и поэтому требует нормальной энергии активации  $E_0$ . Энергетическая же цепь увеличивает предэкспоненциальный множитель  $k_0$  соответственно своей длине, т. е. число активированных центров за счет энергетической лавины:

$$a = k_0^0 e^{\gamma(Q_{\text{реак}} - q)} e^{-E_0/RT}. \quad (\text{V.29})$$

Вследствие полной рекуперации энергии ферментами длина «энергетической цепи» у них, т. е. производительность одного центра, выражаемая членом  $e^{\gamma Q_{\text{реак}}}$ , велика, достигая приблизительно 50 000 актов, в то время как для наиболее активных препаратов платины эта цепь составляет всего около 70 актов.

Итак, ставится вопрос о реализации в катализе общего для некоторых классов катализаторов энергетического механизма активации, связанного хотя бы с частичной рекуперацией энергии в системе и с возможностью заметного увеличения активности гетерогенных катализаторов в результате снижения энергетического порога активации. Катализаторы, использующие механизм рекуперации и передачи энергии реакции, действуют уже как системные катализаторы, для которых носитель представляет неиндифферентную подложку, но входит в общую каталитически действующую систему через функцию энергетического обмена. Задача состоит в том, чтобы создать на основе активных центров и достаточно термостабильных макромолекул, например соответствующих полимеров, систему с большой степенью рекуперации энергии  $\eta$  и ее отдачей  $\gamma$ .

Этот эффект должен особенно проявиться при сопоставлении активности поликристаллического катализатора, например платиновой черни, и разведенных адсорбционных катализаторов, у которых активные ансамбли настолько разъединены носителем (расстояния порядка нескольких десятков ангстрем), что передача

энергии от одного центра к другому практически исключена, если только носитель не обладает особо высокой энергетической проводимостью и малым рассеянием энергии. С другой стороны, в распоряжении адсорбционных катализаторов имеется большая поверхность носителя со значительным числом дефектов, благодаря чему сам захват энергии у таких катализаторов может превышать эту способность у платиновой черни. Поэтому сочетание захвата и передачи энергии на адсорбционных катализаторах является особенно эффективным при достаточном выделении энергии. На этом пути и возникают реальные возможности установления влияния природы носителя на свойства катализаторов. Так, удельная активность кристаллических и адсорбционных катализаторов для умеренно экзотермических процессов гидрирования гексена-1 ( $Q_{\text{реак}}=125$  кДж/моль) и разложения перекиси водорода ( $Q_{\text{реак}}=192$  кДж/моль) и для сильно экзотермического процесса окисления этилового спирта ( $Q_{\text{реак}}=489$  кДж/моль) существенно отличается. Для процессов с небольшими тепловыми эффектами активность платиновой черни в 3—5 раз выше активности адсорбционных катализаторов. При окислении этилового спирта наблюдается очень резкий подъем активности (в 140 раз) одного атома платины при переходе от разведенных слоев платины на силикагеле к платиновой черни. Это показывает, что пространственное разъединение ансамблей на носителях сильно препятствует передаче энергии при процессах ее рекуперации.

На существование такой связи указывает и окисление этилового спирта на катализаторах  $\text{Pt}/\text{SiO}_2$  и  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Для катализатора  $\text{Pt}/\text{SiO}_2$  характерен совершенно необычный ход удельной активности с ростом  $\alpha$ , а именно ее сильное и непрерывное возрастание вплоть до концентрированных слоев платины. При малых  $\alpha$  удельные активности платины на  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  близки, но для  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  нет последующего быстрого роста активности с заполнением. Этот аномальный ход удельной активности  $\text{Pt}/\text{SiO}_2$  отсутствует также для среднеэкзотермической реакции разложения перекиси водорода: удельные активности обоих катализаторов близки. Это можно объяснить структурой использованных носителей. Область миграции на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  значительно больше, чем у  $\text{SiO}_2$  (256 атомных площадей против 48), и, следовательно, активные центры на  $\text{SiO}_2$  ( $22 \cdot 10^{-8}$  см) значительно сближены по сравнению с  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $51 \cdot 10^{-8}$  см). Такая более плотная упаковка активных центров должна облегчить обмен энергией и эффект рекуперации энергии на поверхности  $\text{SiO}_2$ . Наряду с этим остается влияние и самой природы носителя.

Эффект передачи энергии должен зависеть от природы носителя. Так, при использовании металлического кадмия в качестве носителя активность ансамбля платины при разложении перекиси водорода примерно в 10 раз превышает его активность на других носителях. Это позволяет считать, что возможен подбор носителей с повышенной рекуперацией и энергопроводимостью по экситонному или другому механизму. Следует считаться по меньшей мере с дву-

мя механизмами захвата и передачи энергии через кристаллический и белковый носитель — с экситонным механизмом и резонансным. Таким образом, катализаторы и ферменты работают по одному и тому же валентно-энергетическому механизму.

Для адсорбционных катализаторов  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  показано, что на одном атоме активной фазы  $\text{Pt}$  или  $\text{Pd}$  адсорбируется до 5 атомов водорода. Это позволяет рассматривать активный центр как некоторую область поверхности, включающую десятки атомов, связанных по типу кластеров. Атомы активной фазы, внедряющиеся в носитель, возбуждают соседние атомы носителя и создают новые центры адсорбции. В результате появляется возможность рассматривать активный центр как совокупность многих атомов, функции которых в определенной степени разграничены. Если одни из этих атомов непосредственно осуществляют акт реакции, то роль остальных атомов, включенных в активный центр, сводится к предварительной адсорбции и частичной активации реагирующих веществ с последующей миграцией их на атомы, осуществляющие реакцию.

Внесение «инертного» носителя (окись алюминия, силикагель) в систему, содержащую катализатор (платина, палладий, никель), с образованием механической смеси может вызывать значительное увеличение скорости гидрирования для хорошо адсорбирующихся непредельных соединений и на катализаторах, содержащих адсорбированный водород (рис. 20). Для палладия и соединений, плохо адсорбирующихся (гексен), введение носителя не сказывается на скорости. Это подтверждает разделение функций отдельных участков поверхности и значительное влияние объемных слоев катализатора на состояние поверхности.

Для носителя заданной химической природы большое влияние на активность должна оказывать пористость носителя. Существенно, что активность катализатора на единицу поверхности (удельная активность) в реакциях гидрирования бензола, дегидрирования циклогексана и дегидроциклизации *n*-гексана сильно зависит от пористости носителя. Селективность действия катализаторов меняется с изменением природы носителя в столь широких пределах, что это практически исключает представления об инертности носителя в каталитических процессах.

Баладин связывает специфичность ферментов со структурными факторами, с наличием строгой симметрии между реагирующей молекулой и молекулой фермента, обусловленной необходимостью

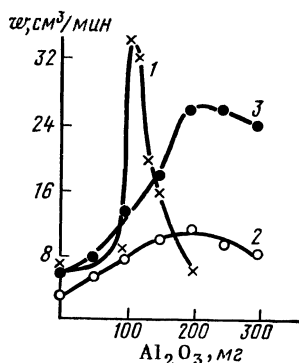
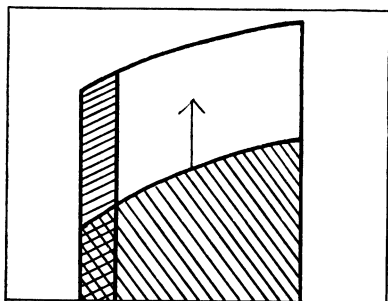


Рис. 20. Зависимость скорости гидрирования нитробензола, диметилэтинилкарбинола (ДМЭК) от количества окиси алюминия:

1 — нитробензол; 2 — тройная связь ДМЭК; 3 — двойная связь ДМЭК

наложения на катализатор не только атомов индексной группы, но атомов и зарамочных заместителей. Если учесть, что свойства ансамблей не зависят от природы носителя, то селективность действия катализаторов явно не находит объяснения в теории Кобозева. При рассмотрении вопроса о возможном влиянии природы носителя на характеристики катализаторов необходимо учитывать большой комплекс их свойств; активность, селективность, стабильность, способность к регенерации, механическую прочность, прочность сцепления металла с поверхностью носителя. При таком подходе к проблеме трудно говорить о независимости свойств катализаторов от природы носителя.

# ГЛАВА 6



## Влияние химического состава и структуры катализаторов на их каталитические свойства

Рассматривая общее направление развития теории катализа, можно выделить два главных, тесно связанных друг с другом направления: 1) создание теории каталитического процесса, объясняющей механизм действия катализатора и через него причину каталитической активности; 2) создание теории, объясняющей свойства и структуру активных центров катализатора, создание теории приготовления катализатора.

Гетерогенный катализ осуществляется через целый ряд элементарных процессов, среди которых определяющее значение имеет взаимодействие реагентов с катализатором и между собой. Центральным для теории катализа является вопрос о характере взаимодействия между катализатором и реагентами и роли этого взаимодействия в реакции. Современное развитие теории позволяет выделить две взаимосвязанные проблемы взаимодействия в катализе: воздействие реакционной среды на катализатор и воздействие катализатора на реакционную среду. Решение последней про-

блемы должно дать ответы по крайней мере на два вопроса. Во-первых, в чем заключается причина различной активности катализаторов разного химического состава в заданной реакции? Во-вторых, чем объяснить разницу в активности катализаторов одного и того же химического состава, но различными методами приготовления? Прежде всего необходимо установить связь между каталитическими свойствами элементов, входящих в состав катализаторов, и их положением в периодической системе элементов Д. И. Менделеева. В гетерогенном катализе это осложняется возможным захватом примесей катализатором в процессе его приготовления или в связи с введением добавок в катализатор. Эти примеси или добавки, введенные в катализатор в ничтожных количествах, могут изменять его активность. Влияние примесей связано с возможностью их концентрации на поверхности катализатора, в результате чего наблюдается заметное изменение химического состава поверхности при относительно малом изменении суммарного химического состава катализатора. Химические составы поверхности и объема катализатора могут существенно различаться.

В результате возникает еще одна проблема, требующая разрешения,— сочетание свойств поверхности катализаторов с их химическими свойствами. Решение всех вопросов опять-таки связано с взаимным влиянием физических и химических свойств катализаторов, и эти вопросы далеко не в одинаковой степени решаются в существующих теориях катализа.

## **1. Химическая теория активной поверхности**

### **С. З. Рогинского**

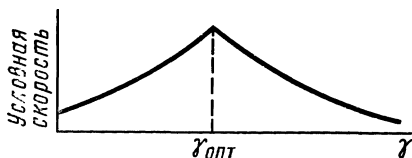
В настоящее время в катализе не решен вопрос о природе активной поверхности. Экспериментальное подтверждение неоднородности поверхности катализаторов в то же время доказывает наличие на поверхности участков различной активности. Рогинский считает, что всякого рода физическая неоднородность поверхности неустойчива в условиях катализа: физические нарушения кристаллической решетки неустойчивы во времени и особенно под воздействием температуры. Неустойчивость физической неоднородности особенно проявляется на пленках чистых металлов, конденсированных из вакуума на поверхности и охлажденных до температуры жидкого воздуха. Такого типа пленки характеризуются высокой дисперсностью, их физические свойства свидетельствуют о значительной неупорядоченности структуры.

В то же время чистые и высокодисперсные пленки с сильно нарушенной структурой решетки исключительно мало устойчивы при нагревании: уже при температуре жидкого воздуха начинается их рекристаллизация, а при комнатной температуре пленка, нанесенная на подходящую кристаллическую грань, быстро становится монокристаллической. В противоположность этому устойчивость химических нарушений проявляется, например, в том, что полное обезгаживание металлов может быть достигнуто только в высоком

вакууме в результате длительной откачки при температурах, близких к температуре плавления кристаллического тела. Еще сложнее удаление нелетучих примесей, для которых нагревание с откачкой неприменимо.

Положительное действие оказывает переход от чистых однокомпонентных катализаторов к многокомпонентным. Смешанные и промотированные катализаторы для самых разнообразных групп контактов и для различных процессов оказываются более совершенными, чем простые контакты. Есть все основания считать, что особенности сложных контактов часто связаны с образованием границ раздела между твердыми фазами различного химического со-

Рис. 21. Зависимость скорости гидрирования этилена от содержания газовых примесей в металле



става и с внедрением примесей в поверхностный слой твердого тела в месте соприкосновения фаз. Представление о значительной устойчивости химических нарушений хорошо согласуется с тем фактом, что технические катализаторы способны в течение длительного времени работать при высоких температурах.

Рогинский выдвинул предположение, что при генезисе простых контактов может происходить активация катализатора примесями, аналогичная активации, которая искусственно осуществляется в сложных системах вводимыми добавками. Разные кристаллы и разные части поверхности могут иметь различный химический микросостав и различную активность, в результате получают неоднородные поверхности. В катализе будут проявлять себя кристаллы или участки, случайно получившие оптимальное содержание примесей. К тому же эффекту приводит и ослабление действия добавки с расстоянием. Примеси могут отравлять катализатор, а источником промотирующих и отравляющих примесей может быть сама каталитическая реакция.

Именно химическая теория активной поверхности, а не термодинамическая характеристика активных контактов как тел, обладающих избыточной свободной энергией (теория пересыщения), составляет основу взглядов Рогинского на природу активной поверхности.

Чистые, специально обезгаженные металлы (в том числе тонкие металлические пленки, нанесенные на стекло), каталитически совершенно неактивны по отношению к гидрированию этилена в присутствии никеля, меди, железа, платины, палладия и вольфрама. Пленки тех же металлов с точно дозированным количеством газовой примеси своеобразно изменяют каталитическую активность: в зависимости от содержания захваченной примеси (рис. 21) активность пленок проходит через резкий максимум. Основным меняющимся параметром является атомная доля  $\gamma$ , равная  $\gamma = N_x/N_a$ ,



Таблица 5

Значения  $\gamma_{\text{опт}}$  для некоторых систем

Система	$\gamma_{\text{опт}}$	Увеличение скорости реакции
Ni (H)	1/100	1000
Ni (O)	1/1000	500
Ni (N)	1/100	—
W (H)	1/200	60
W (O)	1/500	300
W (N)	1/170	200

где  $N_x$  — общее число атомов примеси;  $N_a$  — общее число атомов металла, образующих решетку. В табл. 5 приведены значения  $\gamma$  для некоторых металлов и различных газов.

Активность проявляют металлические пленки, захватывающие водород, кислород и азот в момент конденсации. Отсутствие захвата газа и эффекта промотирования для аргона указывает на существенную роль химических

сил, связывающих добавку с решеткой.

При высокой абсолютной и удельной активности промотированные газы слои отличаются малой устойчивостью. Для большинства из них наблюдается снижение активности при повторном проведении реакции. Это снижение частично обусловлено отравлением продуктами реакции. Наряду с этим наблюдается дезактивация, связанная с перестройкой слоя. В частности, слои вольфрама, промотированные азотом, необратимо утрачивают активность уже при кратковременном нагревании в вакууме.

Для технических контактов активизирующее действие могут иметь только те примеси, убыль которых непрерывно пополняется реакцией, или примеси, прочно удерживаемые твердым телом.

Таким образом, Рогинский высказывает мысль, что абсолютно чистых катализаторов не может быть. Во всяких, даже самых чистых реактивах, используемых при приготовлении катализаторов, могут быть примеси других веществ. При осаждении и восстановлении катализатора эти примеси в той или иной степени сохраняются. Далее возможен захват микродобавок из растворов при приготовлении вследствие высокой адсорбционной способности поверхности катализатора. Этот захват микродобавок, в пределах неизбежных при генезисе, способен сильно изменять каталитические свойства твердого тела.

Совокупность этих представлений приводит Рогинского к выводу, что активные центры — это, в первую очередь, участки или зоны поверхности, отличающиеся от остальной поверхности по химическому составу, или участки, примыкающие к объемным зонам необычного состава. С этой точки зрения, подчеркивает Рогинский, понятие химически стандартной поверхности представляется столь же абстрактным, как понятие идеально твердого тела или идеального газа.

С точки зрения теории химической неоднородности поверхности наиболее резкое действие на катализатор должны оказывать химически активные вещества, и в первую очередь контактные яды, которые наиболее эффективно химически взаимодействуют с решеткой катализатора. Должно существовать оптимальное промотирующее действие при малых количествах примеси. В качестве доба-

вок использовали соединения фосфора, сурьмы, мышьяка, свинца, олова и т. д., которые обычно классифицируются как контактные яды. При воздействии фосфина  $\text{PH}_3$  на хромит меди в реакции разложения перекиси водорода активность катализатора проходит через максимум, соответствующий 1,8% фосфина (рис. 22). При малых концентрациях фосфина он оказывает активирующее действие, а при больших — отравляющее действие. Аналогичные результаты были получены при действии металлоорганических соединений Sn, Sb, Pb на катализаторы MgO, NiO в реакциях разложения  $\text{H}_2\text{O}_2$ , окисления водорода, окисления изооктана, разложения метилового спирта. Положение максимума мало зависит от температуры, но существенно меняется для различных реакций. Так, например, для окисления водорода максимум отвечает содержанию олова 0,5%. Таким образом, одни и те же добавки в зависимости от их концентрации в катализаторе могут или увеличивать его активность (промоторы), или уменьшать ее (контактные яды).

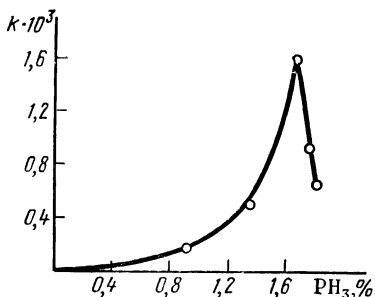


Рис. 22. Зависимость активности хромита меди от количества введенного фосфина

## 2. Промотирование и отравление катализаторов

По общепринятым представлениям, положительное (промотирующее) и отрицательное (отравляющее) действия добавок на катализатор легко различимы друг от друга и основаны на принципиально отличном механизме. В основе отравления лежит блокировка части поверхности катализатора ядами. В результате блокированная часть поверхности устраняется от участия в процессе. При этом на поверхности не создаются никакие новые участки, а часть поверхности, оставшаяся неотравленной, работает с теми же показателями, что и до отравления. С этой точки зрения нетрудно сформулировать характерные особенности, которые должны проявляться при отравлении однородной поверхности.

**А. Отравление блокировкой однородной поверхности.** Отравление блокировкой однородной поверхности в кинетической области равноценно простому уменьшению абсолютной величины поверхности или уменьшению количества катализатора.

1. Механизм реакции и соотношение между скоростями параллельных и последовательных стадий, из которых складывается суммарный каталитический процесс, не должны изменяться. Отравление не должно вызывать изменения в составе продуктов реакций.

2. Основные кинетические характеристики процесса не должны меняться.

3. Энергия активации процесса  $E_C$ , определяемая при постоянном заполнении поверхности ядом, должна совпадать с аналогичной величиной для процесса, протекающего на неотравленном катализаторе.

При отравлении блокировкой изменяющейся величиной является общая активность катализатора или константа скорости реакции. Зависимость активности от количества адсорбированного яда должна быть линейной и для однородной поверхности выражаться уравнением

$$A = A_0(1 - \alpha C), \quad (\text{VI.1})$$

где  $A_0$  — исходная активность катализатора;  $A$  — активность катализатора при количестве адсорбированного яда  $C$ ;  $\alpha$  — коэффициент отравления (часть поверхности, пораженная ядом).

Энергия активации при отравлении однородной поверхности не изменяется, поэтому уменьшение активности должно целиком определяться предэкспоненциальным множителем

$$k_0 = k_c e^{E/RT}, \quad (\text{VI.2})$$

где  $k_c$  — константа скорости реакции в присутствии катализатора, заблокированного количеством яда  $C$  при температуре  $T$ .

Предэкспоненциальный множитель пропорционален общей площади поверхности катализатора или числу активных центров на поверхности катализатора.

Константу скорости реакции следует относить к площади поверхности катализатора, а процесс отравления рассматривать как уменьшение числа активных участков на единице поверхности катализатора. Общие закономерности в отравлении блокировкой однородной поверхности при этом сохраняются.

При обратимости отравления однородной поверхности зависимость скорости каталитической реакции от концентрации яда должна следовать уравнению Лэнгмюра

$$w_C = w_0 / (1 + \pi / b_C)^n, \quad (\text{VI.3})$$

где  $\pi$  — парциальное давление контактного яда;  $b_C$  — адсорбционный коэффициент контактного яда;  $n$  — порядок реакции. Степень отравления зависит от температуры:

$$b_C = b_0 e^{Q_C/RT}, \quad (\text{VI.4})$$

где  $Q_C$  — теплота адсорбции яда.

Пропорциональное уменьшение активности катализатора с концентрацией яда является признаком однородности поверхности и трудно объяснимо для неоднородных поверхностей.

**Б. Отравление блокировкой неоднородной поверхности.** При общности механизмов отравления на однородных и неоднородных поверхностях новым для неоднородных поверхностей является возможность неравноценности заблокированных и свободных от яда

участков. В результате этого появляются новые закономерности, характерные для отравления широко неоднородных поверхностей. Исчезает обязательная для однородной поверхности однозначная связь между количеством блокирующего яда и активностью катализатора. В качестве существенного параметра возникает зависимость активности от характера размещения яда на поверхности катализатора. Располагаясь по-разному на поверхности, одно и то же количество яда может по-разному влиять на активность.

Во-первых, яд распределяется на поверхности независимо от энергии активации участков. При анализе процессов отравления на неоднородных поверхностях Рогинский исходит из функции распределения активных участков  $\rho(E)$  по энергиям активации реакции  $E$  (рис. 23). Реакция осуществляется на участках с наименьшей энергией активации (двойная штриховка на рис. 23). Характер распределения яда на поверхности отражается контролирующей полосой  $mn$ , определяющей долю отравленных участков.

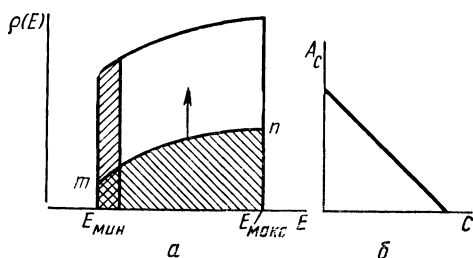


Рис. 23. Отравление блокировкой катализатора с неоднородной поверхностью:

а — яд равномерно распределяется по участкам всех типов (область отравления заштрихована);  
б — изменение общей активности катализатора от концентрации яда

При произвольном распределении яда по поверхности активных участков мало, и количество яда, попавшего на эти участки, также мало. Напротив, неактивных участков много, соответственно на эти участки попадает большое количество яда. Контролирующая полоса при увеличении количества яда перемещается снизу вверх. Тогда количество активных центров, участвующих в реакции, меняется пропорционально количеству нанесенного яда. Единственным результатом отравления будет снижение в  $(1-\alpha C)$  раз числа участков любого типа без изменения энергии активации, порядка реакции и прочих особенностей процесса. Вследствие этого будет наблюдаться пропорциональное уменьшение активности с концентрацией яда и, таким образом, неоднородные поверхности будут имитировать однородные.

Пропорциональное уменьшение активности от концентрации яда возможно и при послойном отравлении катализатора. Результатом подобного отравления будет уменьшение количества работающего катализатора без изменения всех остальных характеристик процесса. Следовательно, независимо от того, каков характер распределения участков неоднородной поверхности по активности, отравление катализатора будет подобным отравлению однородных поверхностей.

Во-вторых, микроскопическая блокировка начинается с наименее активных участков, в то время как реакция осуществляется

на наиболее активных участках с наименьшей энергией активации. Контролирующая полоса  $mn$  на рис. 24 перемещается справа налево. При этом активность катализатора до некоторого предела не будет зависеть от концентрации яда, и только при достижении некоторой критической концентрации яда будет наблюдаться резкое отравление катализатора и соответственно изменение энергии активации. Для этого необходимо, чтобы теплоты адсорбции яда и реагирующих веществ были различны для одного и того же участка.

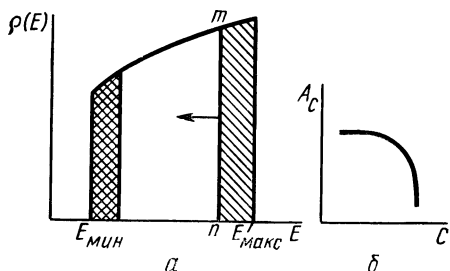


Рис. 24. Отравление блокировкой неоднородной поверхности:

*a* — яд концентрируется на наименее активных участках с  $E_{\text{макс}}$ ; *б* — изменение общей активности с концентрацией яда

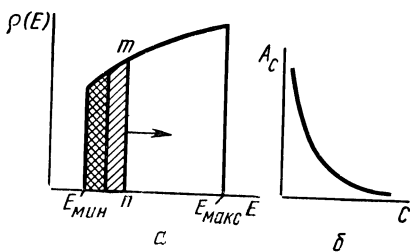


Рис. 25. Отравление блокировкой неоднородной поверхности:

*a* — отравление начинается с наиболее активных участков при  $E_{\text{мин}}$ ; *б* — изменение активности с концентрацией яда

В-третьих, при отравлении яд заполняет поверхность, начиная с самых активных участков. Контролирующая полоса  $mn$  на рис. 25 перемещается слева направо. Первые порции яда действуют наиболее сильно. Изменение активности от количества яда определяется функцией распределения активных участков на поверхности. Энергия активации плавно изменяется со степенью заполнения поверхности.

При отравлении неоднородных поверхностей энергия активации реакции меняется и зависит от характера распределения яда по поверхности.

При отравлении неоднородных поверхностей появляются новые типы функций (степенная, экспоненциальная и т. д.), выражающих изменение активности контакта от количества поглощенного яда.

Таковы основные характерные особенности отравления однородных и неоднородных поверхностей, причем для объяснения наблюдаемых явлений достаточно единственного предположения о механизме процесса — блокировке поверхности.

Применение теории активных ансамблей к отравлению катализаторов приводит к экспоненциальной зависимости активности катализатора от концентрации яда. Если учесть вероятность попадания яда не только на реакционные, но и на адсорбционные центры поверхности, то линейный закон должен соблюдаться лишь при

малых количествах яда, а наиболее типичным и общим является экспоненциальное изменение активности катализатора от количества нанесенного яда  $C$ :

$$A = A_0 e^{-\beta C/Z_0}, \quad (\text{VI.5})$$

где  $\beta$  — коэффициент, учитывающий распределение яда между адсорбционными и реакционными центрами поверхности.

Для активирующего (промотирующего) действия добавок допускается ряд возможных механизмов. Во-первых, промотирование связывают с появлением на поверхности новых форм, например с появлением границ раздела между кристаллами катализатора и промотора или с образованием поверхностного сплава промотора с катализатором. При этом величина поверхности не изменяется. Это отвечает тому, что число активных центров на поверхности не изменяется, но создаются активные центры нового типа, на которых реакция идет с меньшей энергией активации. Механизм действия добавки связан со снижением энергии активации, с изменением качества существовавших на поверхности активных центров.

Во-вторых, промотору приписывается способность влиять на кинетику процесса приготовления, обеспечивая образование более дисперсных или более дефектных твердых тел. Основное влияние добавки обусловлено изменением числа активных центров, увеличением поверхности без значительного изменения свойств активных центров и энергии активации реакции. Механизм действия добавки проявляется в увеличении предэкспоненциального множителя.

В-третьих, промотирующие добавки рассматриваются как стабилизаторы, предохраняющие катализатор от рекристаллизации.

Таким образом промотирование всегда вызывает повышение каталитической активности в любых условиях проведения реакции. Это обусловлено или появлением новых активных участков, или повышением активности всех (или части) существовавших участков. При подобной трактовке между промотированием и отравлением нет ничего общего.

### **3. Модифицирование катализаторов. Компенсационный эффект**

Рогинский пришел к заключению, что принципиальной разницы между ядами и промоторами нет. Одни и те же вещества в малых количествах действуют как промоторы, в больших — как яды. Влияние добавок, вводимых в катализатор, наиболее существенно проявилось при изучении зависимости активности катализаторов от температуры. При этом было установлено, что первостепенное значение приобретает изменение предэкспоненциального множителя  $k_0$  в зависимости от концентрации введенной добавки и температуры.

Введение примеси влияет на энергию активации, причем наиболее активные контакты имеют самую высокую энергию активации. Чтобы такое явление было возможным, в том же направле-

нии должен изменяться предэкспоненциальный множитель  $k_0$ . Изменения  $k_0$  действительно велики, достигая 10 порядков, без изменения удельной поверхности катализатора. Изменение  $k_0$  строго симбатно с изменением  $E$ . В результате рост  $E$  компенсируется увеличением  $k_0$  так, что самой высокой энергии активации отвечает наибольшая скорость реакции. При исследовании влияния различных количеств добавок к окисным катализаторам для реакций окисления в широком температурном интервале (200—500°С) Рогинский сделал ряд новых принципиальных выводов. Симбатность  $E$  и  $k_0$  определяет различное действие введенной добавки с изменением температуры. Один и тот же препарат оказывается отравленным при одних температурах и промотированным при других температурах. Поскольку значение  $e^{-E/RT}$  падает с ростом температуры, роль предэкспоненциального множителя тем больше, чем выше температура.

Термин «отравление» предлагается теперь применять только к уменьшению активности, вызванному блокировкой части поверхности. Этому соответствует уменьшение множителя  $k_0$  при постоянном  $E$ . Термин «промотирование» применяют, когда добавка увеличивает число активных центров, что приводит к росту  $k_0$ , или создает новые активные центры с более низкими энергиями активации. Наконец, для совместного изменения величин  $E$  и  $k_0$  независимо от того, будет ли добавка снижать или повышать энергию активации, предлагается термин «модифицирование». Модифицирование — более общее явление, включает в себя и промотирование, и отравление катализаторов.

Иногда при изменениях энергии активации не наблюдается соответствующего изменения скорости реакции. Это несоответствие обусловлено одновременным изменением предэкспоненциального множителя и энергии активации. Такое явление обычно называют компенсационным эффектом. Компенсационный эффект сводится к тому, что предэкспоненциальный множитель константы скорости представляет собой некоторую функцию от энергии активации, т. е.

$$k_0 = k'_0 f(E). \quad (\text{VI.6})$$

Если

$$f(E) = e^{bE}, \quad (\text{VI.7})$$

то зависимость между предэкспоненциальным множителем и энергией активации чаще всего описывают уравнением

$$\lg k_0 = a + bE, \quad (\text{VI.8})$$

где  $a$  и  $b$  — некоторые коэффициенты, характерные для данных катализаторов и химической реакции. Компенсационный эффект может быть обусловлен тем, что с ростом числа активных центров увеличивается взаимодействие между ними. Это приводит к изменению энергии активации.

Возбуждения атомов твердого тела при коллективном взаимодействии в системе происходит за счет энергии соседних участков.

Если такое возбуждение достаточно эффективно, компенсационный эффект в гетерогенных каталитических реакциях становится универсальным. Проявление компенсационного эффекта при катализе на полупроводниках связано с зависимостью положения уровня Ферми от температуры.

В гетерогенном катализе для объяснения компенсационного эффекта в основном используются представления об изменении тех или иных свойств твердых тел. Компенсационный эффект — явление более широкое, свойственное не только гетерогенному катализу. Этот эффект характерен для процессов гомогенного катализа, электродных реакций, для реакций радикалов с молекулами в газовой фазе, для химических реакций в растворах, для процессов диффузии.

О наличии компенсационного эффекта иногда судят по небольшим изменениям энергии активации, что вряд ли обоснованно.

Предэкспоненциальный множитель линейно связан с энергией активации реакции на основании уравнения Аррениуса

$$\lg k_0 = \lg k + (E/2,3RT). \quad (\text{VI.9})$$

О компенсационном эффекте судят по величинам  $E$  и  $k_0$ , определенным совместно.

Если изменение энергии активации невелико, трудно судить о компенсационном эффекте. При объяснении природы компенсационного эффекта в катализе не учитывается изменение самого предэкспоненциального множителя с температурой. При использовании уравнения Аррениуса для расчета  $E$  и  $k_0$  обе эти величины принимаются в первом приближении независимыми от температуры. Для широкого интервала температур это приближение не оправдывается.

**Классификация каталитических процессов и возможный механизм действия добавок.** Модифицирующие добавки можно классифицировать на основе представлений о механизме каталитических процессов. Многообразные каталитические процессы можно разделить на два основных класса: электронные (окислительно-восстановительные) и ионные (кислотно-щелочные) процессы.

Для процессов кислотно-щелочного типа активными катализаторами являются, в первую очередь, протонные и апротонные кислоты, соли, щелочи. Первичная активация молекулы для этих процессов заключается в поглощении ею протона или какой-нибудь другой электрофильной группы, причем присоединение осуществляется по месту свободной электронной пары. Результатом подобного воздействия будет поляризация активируемой молекулы. Всякая добавка, обладающая усиленными кислотными свойствами или образующая, реагируя с катализатором, новые соединения или группы с повышенными кислотными свойствами, будет создавать центры с повышенной активностью. Примером добавок такого типа могут служить протонные кислоты (например,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в процессах гидратации,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  в процессах полимеризации,  $\text{HCl}$  в реакциях изомеризации).



Для апротонных кислотоподобных веществ важным типом добавок являются соединения с подвижным водородом (в частности, вода, например, в катализаторах крекинга). Эти соединения при взаимодействии с катализатором образуют поверхностные протонные группы. Для сульфидов металлов подобное действие оказывает сероводород. Наиболее распространенными катализаторами являются протонные кислоты, основным действующим агентом в которых служит протон. Под влиянием протона в реагирующей молекуле создаются поляризованные активные формы, в частности ионы карбония.

Если активация реагирующих молекул катализатором начинается с отрыва протона или подобной ему группы, каталитическая активность растет с увеличением щелочности поверхности. В подобных процессах активируют все добавки, обладающие сильной щелочностью или образующие щелочные группы при взаимодействии с катализатором.

Для процессов окислительно-восстановительного типа в целом или для их отдельных стадий существенны переходы электронов от катализатора или к катализатору. Поэтому активными добавками должны быть в первую очередь вещества, обладающие резко выраженными донорными или акцепторными свойствами. Это атомы или кристаллы металлов, атомы кислорода, серы, мышьяка и т. п. или посторонние ионы переменной степени окисления, резко отличные от атомов основной решетки по своему заряду и сродству к электронам (например,  $\text{Fe}^{3+}$  в решетках  $\text{MgO}$  и  $\text{CdO}$ ,  $\text{Li}^+$  в решетке  $\text{NiO}$  и т. п.).

Подобного типа добавки влияют на электронные свойства твердого тела и изменяют электронные уровни твердого тела.

#### 4. Теория пересыщения

В противоположность изложенной модельной химической теории теория пересыщения не конкретизирует природу и структуру активной поверхности, а, исходя из термодинамических понятий, выделяет в качестве типичных носителей особых свойств активной поверхности термодинамически неустойчивые состояния, обладающие избыточной свободной энергией. С этой точки зрения теория охватывает все типы особых активных структур, пики, ямы, ансамбли, слабые места решетки и т. п. и рассматривает в то же время химическую неоднородность как один из многих типов неравновесных состояний, имеющих кинетическое ростовое происхождение.

Мерой избыточной свободной энергии поверхности может служить ее пересыщение — изменение свободной энергии при переходе от заданного системе состояния к устойчивому, равновесному при данных условиях. Избыточная свободная энергия твердого тела непосредственно не используется и не проявляется в катализе. Она служит предпосылкой образования определенных структур, обладающих желательными свойствами, в том числе каталитическими. Являясь термодинамически неустойчивыми при одних условиях,

эти структуры при других условиях должны становиться устойчивыми, но это может не отразиться на их каталитических свойствах, так как поведение каждого отдельного атома катализатора не определяется такой интегральной категорией, как химический потенциал.

Величина пересыщения поверхности должна зависеть от метода или способа ее приготовления, скорости ее образования и от некоторых других условий, в которых происходило формирование поверхности. В соответствии с этим возможные типы пересыщений классифицируются в теории следующим образом: 1) дисперсионные пересыщения, связанные с возникновением больших удельных поверхностей; 2) фазовые пересыщения, обусловленные получением необычных нестойких фаз, наличием незавершенных фазовых переходов; 3) химические пересыщения, возникающие в условиях получения тел с необычным химическим составом, что чаще всего связано с захватом примесей.

Условия приготовления катализаторов позволяют в широких пределах менять величину пересыщения. При приготовлении окисных или металлических катализаторов пересыщение можно регулировать, изменяя давление выделяющегося газа или давление газа-восстановителя, а также температуру. Изменение свободной энергии может быть рассчитано по формуле

$$\Delta F = RT \ln(p'/p), \quad (\text{VI.10})$$

где  $p$  — давление газа, при котором осуществляется процесс;  $p'$  — равновесное давление при данной температуре. Величина  $p'$  зависит от температуры:

$$p' = p_0' e^{-Q/RT}, \quad (\text{VI.11})$$

где  $Q$  — теплота диссоциации.

Для получения активных пересыщенных структур приготовление катализаторов нужно проводить в условиях, далеких от равновесия. Удаление от равновесия не только делает возможным появление избыточной энергии в продуктах реакции, но и обеспечивает первичное возникновение соответствующих форм. Регулируя состав среды, можно влиять в желательном направлении на состав добавок, остающихся в катализаторе. Это, в свою очередь, определяет прочность захвата и устойчивость конечных структур.

Важное значение имеют концентрация и форма, в которой находится примесь. Существуют оптимумы по содержанию примеси, и избыток примеси, как правило, снижает активность. Поэтому возникает вывод о вероятности оптимума по концентрации примеси и оптимума по пересыщению. Эти две величины должны быть друг с другом связаны: чем выше пересыщение, тем меньше оптимальная концентрация примеси, меньше требования к химической активности формы, из которой она вводится. Напротив, внося в систему более активные вещества, можно снизить требования к пересыщению и перейти к веществам, способным модифицировать готовые контакты.

Теория пересыщения позволяет обосновать необходимость соблюдения целого ряда условий, важных для получения активных катализаторов: 1) целесообразно готовить катализатор быстро. Чем быстрее идет процесс, тем больше вероятность образования неравновесных состояний, тем больше пересыщение поверхности; 2) при восстановлении катализаторов в динамических условиях следует увеличивать скорость подачи газа-восстановителя для максимального удаления продуктов реакции и создания максимального пересыщения; 3) при эндотермических процессах приготовления катализаторов выгодно работать при высоких температурах (до области спекания катализаторов) с быстрым подъемом температуры; 4) если катализатор готовится по многостадийному процессу (осаждение, сушка, разложение, восстановление), то можно накапливать и суммировать пересыщение по стадиям; т. е. необходимо каждую стадию проводить так, чтобы пересыщение было максимальным.

Таким образом в теории пересыщения впервые дана количественная трактовка связи свободной энергии поверхности с ее активностью. Эту связь в некоторых случаях можно охарактеризовать количественно, рассчитав величину пересыщения при приготовлении катализаторов.

В органическом катализе активность катализатора во многих случаях определяется не только свободной энергией, но и структурным соответствием, и вполне возможно, что катализатор с меньшим пересыщением, но с более подходящими параметрами кристаллической решетки окажется более активным. Исходя из принципа энергетического соответствия необходимо ожидать определенного оптимума по пересыщению. Чем выше свободная энергия поверхности, тем прочнее связываются с ней реагирующие вещества, что должно изменить лимитирующую стадию процесса.

Стабильность пересыщенных систем часто бывает невелика. В ходе катализируемого процесса устанавливается некоторое стационарное состояние катализатора, определяемое природой проводимой реакции и условиями процесса. Стационарное состояние катализатор может достигнуть как со стороны высоких, так и низких пересыщений.

### **5. Удельная активность катализаторов и ее зависимость от химического состава и метода приготовления. Правило Борескова**

Представление о химической природе промежуточного взаимодействия в катализе впервые обосновано при разработке мультиплетной теории. Однако последующее развитие исследований о природе активной поверхности, успехи статистической теории неоднородных поверхностей отодвинули на второй план вопросы о природе промежуточного взаимодействия в катализе. Мало того, справедливая критика теории промежуточных соединений Сабатье, основанной на представлениях о фазовой, объемной природе промежу-

точных соединений, привела некоторых исследователей к отрицанию возможности химического взаимодействия при гетерогенном катализе. Представление о том, что каталитическая активность проявляется при особом состоянии вещества, в значительной мере определило направление теоретических работ по гетерогенному катализу в сторону поисков особых структур вещества, определяющих каталитическую активность, и методов создания этих структур. При всех этих предположениях считалось, что эти активные образования — активные центры — занимают лишь небольшую долю поверхности катализатора и концентрация их может меняться в широких пределах при изменении условий приготовления катализатора.

Боресковым подчеркнута определяющая роль промежуточного химического взаимодействия в гетерогенном катализе. Основные положения, высказанные Боресковым:

1. Изменение скорости химических реакций при гетерогенном катализе вызывается промежуточным поверхностным химическим взаимодействием реагирующих веществ с катализатором. Активность твердого катализатора в данной реакции определяется, в первую очередь, его химическими свойствами.

2. Каталитическая активность присуща нормальной поверхности кристаллических твердых тел и не связана с особым состоянием или особыми структурными элементами их поверхности.

3. Удельная каталитическая активность (активность единицы поверхности) катализаторов постоянного состава приблизительно одинакова. Основным фактором, определяющим удельную каталитическую активность, является химический состав и химическое строение катализатора.

4. Повышение активности единицы объема, характеризующей промышленную ценность катализатора, достигается увеличением работающей поверхности. Это может быть обеспечено увеличением внутренней поверхности и созданием оптимальной пористой структуры катализатора, обеспечивающей высокую степень использования его внутренней поверхности. При одновременном протекании нескольких реакций изменение пористой структуры позволяет в определенных пределах регулировать и избирательность действия катализаторов.

Для создания теории катализа необходимо прежде всего решить вопрос о характере взаимодействия между катализатором и реагирующими веществами. Природа этого взаимодействия проявляется в соответствии химических свойств катализатора со свойствами реагирующих веществ и в специфичности действия большинства катализаторов.

Недооценка роли химического взаимодействия в гетерогенном катализе, по мнению Борескова, проявляется в увлечении поисками особых каталитических активных структур (активных центров) при совершенно недостаточном изучении зависимости каталитической активности от химического состава катализатора и свойств поверхностных промежуточных соединений. В результате единство ката-

литического процесса как процесса, включающего взаимодействие реагирующих веществ с твердым катализатором, разрывается. Катализатор рассматривается лишь как геометрическое место протекания реакций, характеризующееся определенным потенциалом; воздействие реагирующих веществ на катализатор, приводящее к изменению его свойств, игнорируется.

Для развития теории приготовления катализаторов весьма важно знать, в каких пределах может изменяться удельная каталитическая активность катализатора постоянного состава, т. е. в какой мере зависит она от состояния вещества, от методов приготовления катализаторов. Ранее считалось, что в зависимости от условий приготовления, термической обработки и других факторов удельная каталитическая активность катализаторов постоянного состава может меняться в широких пределах.

Общая активность катализаторов, как отмечает Боресков, пропорциональна площади их работающей поверхности и может быть выражена как произведение площади этой поверхности на удельную каталитическую активность. В соответствии с этим при известной константе скорости реакции  $k$  удельная активность может быть рассчитана по уравнению

$$a_{уд} = k_i S. \quad (VI.12)$$

Если же определена общая скорость реакции  $\omega$ , то удельную активность вычисляют по уравнению

$$a_{уд} = \omega / S. \quad (VI.13)$$

В первоначальном варианте  $S$  рассматривалась как работающая площадь поверхности катализатора и принималось, что для массивных катализаторов она равна всей истинной площади поверхности катализатора. Для пористых катализаторов с развитой внутренней поверхностью работающая поверхность может составить лишь некоторую долю от всей внутренней площади поверхности вследствие диффузионных ограничений. В уравнение для расчета удельной активности вводится коэффициент  $\eta$ , учитывающий степень использования внутренней поверхности катализатора:

$$a_{уд} = \omega / \eta S. \quad (VI.14)$$

Доля работающей поверхности зависит от удельной активности, пористой структуры, размера зерен катализатора, температуры, состава реакционной среды и других факторов, определяющих скорость реакции. Площадь работающей поверхности катализатора определить трудно. Но даже при этих условиях использование удельной активности как специфической характеристики катализаторов заданного химического состава представляет большое значение для теории катализа. Если единственным фактором, определяющим величину удельной активности, является химический состав катализатора, то тем самым устанавливается определенная зависимость каталитической активности от положения элементов в периодической системе Д. И. Менделеева.

Независимость удельной активности от метода приготовления катализатора, структуры поверхности и степени дисперсности металла подтверждена в реакциях окисления водорода и  $\text{SO}_2$  на платиновых катализаторах.

При изменении площади поверхности и активности на 1 г катализатора на 5 порядков удельная активность на единицу поверхности меняется не более чем в 2—3 раза, удовлетворяя условию приблизительного постоянства удельной активности.

При гидрировании бензола на никелевых катализаторах, площади поверхности которых различались на два порядка, а степень дисперсности менялась от  $28 \cdot 10^{-16}$  до  $30 \cdot 10^{-8}$ — $35 \cdot 10^{-8}$  см, удельная активность для всех образцов, определенная при  $100^\circ \text{C}$ , практически постоянна и изменялась в 1,4 раза.

Таким образом, *удельная каталитическая активность сравнительно мало зависит от состояния поверхности и определяется в основном химическим составом катализатора и его химическим строением (правило Борескова)*. Однако этот вывод ограничивается, во-первых, различной активностью граней кристаллов. Во-вторых, существенные изменения состава катализатора происходят под воздействием реагирующих веществ.

Метод приготовления катализаторов оказывает существенное влияние на их активность, так как от метода приготовления зависят размер площади работающей поверхности, степень ее чистоты и глубина взаимодействия между компонентами катализатора. Применение метода ЭПР показало, что в качестве активного центра может выступать катион с определенным зарядом. Таким образом, активна лишь часть площади поверхности (иногда до 40—50%) и активные участки отличаются от остальной части поверхности химическим составом или зарядом. Для работающего в стационарном режиме катализатора число активных участков зависит только от химического состава и природы реакции. Следовательно, произошло сближение взглядов на природу активной поверхности.

Взаимодействие катализатора и реакционной системы обычно рассматривается односторонне, как воздействие катализатора на систему, тогда как воздействием системы на катализатор пренебрегают. Между тем нельзя ни кинетические зависимости отрывать от катализатора, ни свойства катализатора от состава реакционной среды и строго можно говорить лишь о каталитической активности, характерной для всей системы в целом, включающей катализатор и реакционную смесь.

Возможные изменения химического состава катализатора в процессе реакции можно разбить на три группы: 1) изменения химического состава, приводящие к фазовому превращению активного компонента катализатора (образование окислов металлов в реакциях окисления, сульфатов при окислении  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_3$ ); 2) изменения объемного состава катализатора, не сопровождающиеся фазовыми превращениями (растворение  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$  и т. п.); 3) изменения поверхностного слоя катализатора (изменение стехиометрического состава под воздействием реакционной среды). При этом воз-

действие реакционной среды на свойства катализатора может проявляться не только в реакции окисления и восстановления, при которых промежуточное поверхностное взаимодействие связано с электронными переходами; оно существенно и для реакции кислотно-основного взаимодействия. Если реакционная система находится в состоянии равновесия, то стационарный состав катализатора определяется условиями равновесия с любым компонентом реакционной системы. Если равновесие катализируемой реакции не достигнуто, стационарный состав катализатора может меняться в зависимости от соотношения скоростей процессов взаимодействия катализатора с отдельными компонентами реакционной среды. Стационарный состав катализатора определяется соотношением скоростей связывания или расщепления определенного компонента катализатора в результате взаимодействия с реагирующими веществами. Поэтому устанавливающееся соотношение должно зависеть от начального состава реакционной среды и степени превращения. В соответствии с изменением степени превращения реагирующих веществ стационарный состав катализатора, а следовательно, и его каталитические свойства могут существенно меняться. Если стационарный состав по отношению к равновесному определяется соотношением скоростей захвата и удаления определенного компонента катализатора, то скорость приближения к этому стационарному составу зависит от абсолютного значения скоростей этих процессов. Если процессы взаимодействия реакционной среды с катализатором не являются промежуточными стадиями катализа, их скорость может быть меньше скорости основного процесса. Поэтому время достижения стационарного состояния может быть в определенных условиях, например при низких температурах, значительным, и катализатор длительное время может сохранять свойства, отличные от стационарного состава. Это является одной из причин кажущегося изменения удельной каталитической активности катализаторов, приготовленных различными методами. Если скорость взаимодействия в системе невелика и за время проведения каталитического процесса не происходит заметного изменения состава катализатора, то удельная каталитическая активность зависит от условий предшествующей более жесткой обработки катализатора.

Химическое взаимодействие в полифазных системах стремится к состоянию равновесия. Равновесная реакция будет приводить в результате к изменению состава каждой фазы, а возможно и к изменению структуры твердой фазы. В результате установления равновесия начальный состав твердого катализатора будет модифицирован. Такая равновесная реакция происходит одновременно с общей каталитической реакцией. Если скорость равновесной реакции мала по отношению к скорости каталитической реакции, равновесие твердое тело — газ или твердое тело — жидкость не устанавливается, и химический потенциал реакционноспособной поверхности не зависит от природы и термодинамической активности частиц окружающей фазы. Тогда каталитическая активность поверхности определяется главным образом методом приготовления катализатора. Если

скорость равновесной реакции велика, достигается острое установление равновесия твердое тело — газ или твердое тело — жидкость. При этом активность поверхности изменяется и определяется природой и составом газовой или жидкой фазы. Имеет значение и скорость поверхностной диффузии адсорбированных частиц. При относительно низких температурах или высоких энергиях активации поверхностной диффузии поверхность остается практически неизменной.

Изменения стационарного состава катализаторов могут привести только к изменению площади работающей поверхности катализаторов, без изменения ее удельной активности. Катализатор сохраняет активность только до тех пор, пока существует неравновесное состояние между его фазами.

Итак, для получения надежных величин удельной активности условия эксперимента должны быть достаточно жестко лимитированы; необходимо исследовать катализаторы, длительно поработавшие, достигшие стационарного состава; исследования должны выполняться в изотермических условиях и в кинетической области. Последний фактор особенно важен для жидкофазных каталитических процессов. В жидкофазных реакциях, исключив влияние внешнедиффузионных ограничений, часто упускают из виду возможность протекания реакции во внутридиффузионной области. Для тонкопористых катализаторов это приводит к росту удельной активности с увеличением степени дисперсности катализаторов, если не учитывается степень использования внутренней поверхности катализаторов, если в уравнения для расчета удельной активности не вводится при этом коэффициент  $\eta$ .

Постоянства удельной активности следует ожидать только для реакций, достаточно легко осуществляемых. Это «структурно-нечувствительные» реакции, для которых несущественна неоднородность твердых тел. Неоднородность приобретает важное значение, когда проявляется влияние факторов стереоспецифичности. Так, например, при превращениях на платине неопентана реакция гидрогенолиза сопровождается изомеризацией в изопентан. Для изомеризации удельная активность приблизительно постоянна, а для гидрогенолиза она меняется на два порядка. В тех же пределах меняется селективность катализаторов. Гидрогенолиз осуществляется с участием трех атомов поверхности (триплетов), которые предпочтительно возникают на плоскости (III). Эта плоскость устойчива при всех температурах вплоть до температуры плавления. Таким образом, обнаружена «трудная» реакция, которая протекает через два типа промежуточных состояний.

Такой же затрудненной по специфическим факторам является реакция обмена алкилбензолов с дейтерием, изученная на платиновых катализаторах.

К структурно-чувствительным относятся реакции жидкофазного гетерогенного окисления спиртов и альдегидов, гидрогенолиз *n*-парафинов и ряд других. По-видимому, для реакций, протекающих одновременно по двум или нескольким направлениям, структура по-



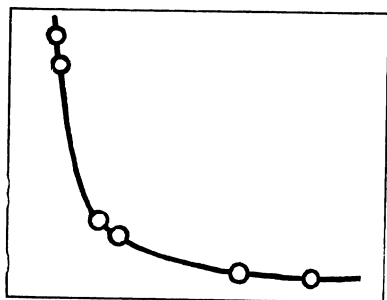
верхности может существенно влиять как на селективность процесса, так и на удельную активность катализаторов по одному из направлений реакции.

Структурная нечувствительность легких реакций связана с перестройкой поверхности под воздействием проводимой реакции. Если взаимодействие между реагентами и поверхностью достаточно сильно, возможна перестройка поверхности с образованием двухмерного слоя, образующего решетку, совпадающую с нижним ближайшим слоем; поверхностный слой атомов менее плотных граней перестраивается, имитируя более плотные грани. Реконструкция осуществляется в направлении уменьшения свободной поверхностной энергии и должна приводить к выравниванию поверхностных свойств всех граней.

Дальнейшее развитие теории катализа тесно связано с исследованием состояния катализатора во время реакции. Принципы структурного и энергетического соответствия, оставаясь решающими, должны относиться к системе катализатор — реагирующее вещество, сложившейся ко времени достижения стационарного состояния катализатора. Степень окисления поверхностных атомов катализатора, природа лигандов и состав промежуточного координационного комплекса определяют направление реакции и лимитирующие стадии. Решающую роль играют методы определения состояния катализатора и всей системы во время реакции. Одним из таких методов является измерение потенциала (или электропроводности) катализатора во время реакции. Легче всего это сделать в проводящих средах как в жидкой, так и в газовой фазе для гетерогенных и гомогенных катализаторов. В окислительно-восстановительных процессах структурным фактором являются не только размеры кристаллов и параметры решеток, но и кислотно-основные характеристики процессов. Всякая поверхность или комплексное соединение представляют собой кислоту или основание по отношению к реагирующему веществу, а это определяет направленность (ориентацию) и энергию взаимодействия вещества с катализатором. Для реакции каталитической гидрогенизации предложена классификация основных механизмов, основанная на степени воздействия реагирующего вещества на поверхность катализатора, заполненную водородом. В зависимости от природы гидрируемого вещества в реакции участвуют различные формы водорода. При этом поверхность во время реакции псевдооднородна, а энергия активации — величина постоянная и зависящая от потенциала поверхности (или раствора). Несмотря на локальный характер взаимодействия, поверхность в реакционном отношении однородна и скорость реакции подчиняется уравнению Лэнгмюра — Хиншельвуда, причем возможно как взаимное вытеснение адсорбирующихся веществ, так и синергизм, т. е. увеличение адсорбции водорода при адсорбции непредельного вещества. Таким образом, созданы основы теории каталитической гидрогенизации и возможность оптимизации катализаторов по объективным признакам. Эта теория является продолжением и развитием теории Баландина.

Необходимо разделять теорию катализа и теорию приготовления катализаторов. Теория катализа говорит о том, какой катализатор нужен (химический состав, дисперсность, пористость, кислотно-основные свойства), а теория приготовления катализаторов рассматривает методы приготовления катализаторов с заданными свойствами. При этом необходимо учитывать возможность захвата катионов, анионов и газов ( $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$  и др.) и направление генезиса катализаторов при реакции. Трудно сказать, что сложнее: предсказать катализатор или приготовить его.

# ГЛАВА 7



## Электронные факторы в катализе

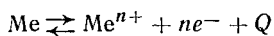
Гетерогенная каталитическая реакция, как всякая химическая реакция вообще, имеет в своей основе электронный механизм, поскольку превращения, вызываемые в реагирующей молекуле каталитической реакцией, определяются перемещением валентных электронов. Однако специфика взаимодействия в гетерогенном катализе проявляется в том, что обмен электронами между реагирующими связями осуществляется через катализатор с участием электронов катализатора. Электронное взаимодействие на поверхности определяет энергию и характер возникающей связи. Эти факторы во многом обуславливают скорость и направление катализируемой реакции.

С другой стороны, радиусы атомов и ионов определяются строением электронных оболочек. Поэтому геометрия кристалла и его поверхности определяется также электронными факторами. Понятен интерес к исследованиям электронных свойств катализаторов и установлению связи между электронным строением и каталитической способностью твердых тел.

### 1. Катализ металлами и сплавами

Впервые вопрос о связи электронных свойств твердого тела с его каталитической способностью поставил Л. В. Писаржевский. Нали-

чие в кристаллической решетке металла равновесного процесса, приводящего к ионизации



определяет зависимость каталитической активности от электронной структуры твердого тела.

В катализе твердыми телами (металлами, сплавами и т. п.) большую роль играют незавершенные *d*-электронные орбитали. Допускается непосредственное участие *d*-электронов или дырок в *d*-зоне в катализе и наряду с этим предполагается, что значимость *d*-электронов в первую очередь связана с образованием металлических фаз, устойчивых в условиях катализа.

Проблема электронной структуры переходных металлов далека от полного решения и в настоящее время при описании свойств металлов нельзя обойтись без применения как метода молекулярных орбиталей МО, так и метода валентных связей ВС, способствующих выяснению строения металлов в нескольких разных аспектах. Прочность связи в металлах и межатомные расстояния в них более удобно описываются методом ВС. Однако при этом утрачивается возможность описать явление электропроводности, изящная трактовка которого дается в методе МО. Наряду с этим величина энергии сублимации свидетельствует о том, что в связывании активное участие принимает большее число электронов, чем следует из простого метода МО. В этом отношении метод ВС обладает определенным (хотя и небольшим) преимуществом.

Электронное состояние переходных металлов определяет ряд их физических свойств (температуры плавления и кипения, межатомные расстояния, прочность или твердость кристаллической решетки и т. п.). Для металлов 4-го периода прочность решетки возрастает от К, Са и Ti, V, достигает максимума у хрома, затем падает у Mn и вновь несколько растет в ряду Fe→Co→Ni. При учете распределения *d*- и *s*-электронов в переходных металлах помимо указанных физических свойств большое значение придается магнитным свойствам. С современной точки зрения магнитные свойства металлов определяются *d*-электронами с неспаренными спинами. Соответствующие магнитные моменты насыщения  $\mu$  для металлов 4-го периода имеют значения: Cr 0,22; Mn 1,22; Fe 2,22; Co 1,71; Ni 0,6 (0,66).

У переходных металлов в образовании металлической связи участвуют *d*-электроны. Поэтому количество *d*-электронов на один атом в кристалле резко меняется по сравнению с изолированным атомом. Именно в этом заключается основная трудность установления зависимости каталитической активности переходных металлов от электронного строения. В зависимости от распределения *d*-электронов в кристалле меняются его электронные характеристики. Одно из возможных распределений *d*-электронов дано Л. Полингом. Получаемые методом Полинга электронные характеристики кристалла — число *d*-дырок на атом, вес *d*-состояний металла — наиболее широко используются в катализе.

Полинг предполагает, что образование связей в переходных металлах обусловлено электронами в  $d$ -,  $s$ - и  $p$ -состояниях, а не только электронами в  $s$ -состоянии. Одни лишь  $d$ -орбитали недостаточны для образования связи, и только гибридизация между  $d$ -,  $s$ - и  $p$ -орбиталями может привести к очень стабильным гибридным орбиталям. С этой точки зрения в IV периоде для образования связи пригодны одна  $4s$ -, три  $4p$ - и пять  $3d$ -орбиталей и при полном их использовании связь может осуществляться девятью орбиталями. Если бы для связи использовались все девять возможных орбиталей, то при переходе от К к Си следовало бы ожидать непрерывного увеличения прочности связи. Однако максимум прочности решетки достигается у хрома, а далее прочность уменьшается по направлению к никелю. Это привело Полинга к предположению, что только некоторые  $d$ -орбитали пригодны для образования металлической связи. С учетом магнитных свойств принимается, что для образования металлической связи из пяти  $d$ -орбиталей пригодны только 2,56. Остальные 2,44  $d$ -орбитали являются атомными орбиталями. Электроны на атомных  $d$ -орбиталях связаны с ядром атома и не участвуют в образовании металлической связи. Электроны связывающих  $d$ -орбиталей полностью отделены от атома и коллективизированы в системе электронов кристалла. В свою очередь, атомные  $d$ -орбитали, содержащие электроны с неспаренными спинами, обуславливают магнитные свойства металлов. Таким образом, Полинг различает связывающие  $d$ -электроны, которые участвуют в ковалентных связях между соседними атомами кристалла и обеспечивают силы сцепления в металле и атомные  $d$ -электроны, ответственные за парамагнетизм. Связывающие электроны описываются гибридными  $dsp$ -функциями, атомные же — просто  $d$ -функциями.

Числа 2,56 и 2,44 определены на основании магнитных моментов насыщения. Магнитный момент увеличивается от Cr (0,22), максимум достигается у сплавов Fe+Co (25% Co) и равен 2,44. По правилу Хундта первоначально электронные уровни заполняются электронами с параллельными спинами (неспаренными электронами) и число 2,44 характеризует максимально возможное число атомных  $d$ -орбиталей, на которых могут располагаться электроны с неспаренными спинами.

В этой связи Полинг считает, что от К до V число электронов на  $dsp$ -орбиталях, участвующих в металлической связи, увеличивается от 1 до 5, и ни один электрон не попадает на атомные  $d$ -орбитали. Этим объясняется постепенное возрастание прочности связи в ряду  $K \rightarrow Ca \rightarrow Sc \rightarrow Ti \rightarrow V$ . При переходе к Cr только 5,78 электрона на атом находятся на связывающих орбиталях, а остальные 0,22 электрона начинают заполнение атомных  $d$ -орбиталей, не участвующих в сцеплении. Весьма приближенно, учитывая постоянство атомных радиусов, число связывающих электронов остается неизменно равным 5,78 на атом от Cr к Ni. Распределение электронов приведено в табл. 6.

Таким образом, если по зонной теории дырки в  $d$ -зоне есть результат взаимодействия  $s$ - и  $d$ -электронов и их число определяется

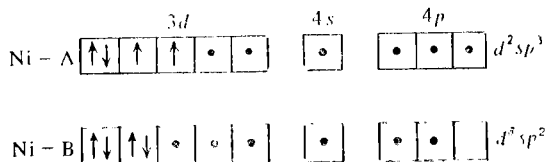
Электронное строение атомов переходных металлов  
4-го периода в кристалле (по Полингу)

Элементы	Число $s+d$ -электронов в атоме	Число электронов на $d$ -орбиталях изолированного атома	Число электронов на связывающих $dsp$ -орбиталях*	Число электронов на атомных $d$ -орбиталях (всего 4,88)		$\mu_B$
				+спин	—спин	
K	1	—	1	—	—	—
Ca	2	—	2	—	—	—
Sc	3	1	3	—	—	—
Ti	4	2	4	—	—	—
V	5	3	5	—	—	—
Cr	6	5	5,78	0,22	—	0,22
Mn	7	5	5,78	1,22	—	1,22
Fe	8	6	5,78	2,22	—	2,22
Co	9	7	5,78	2,44	0,78	1,66
Ni	10	8	5,78	2,44	1,78	0,66
Cu	11	10	—	2,44	2,44	нет

\* Число электронов на связывающих  $dsp$ -орбиталях характеризует валентность элемента в кристалле.

коллективными свойствами кристалла, то, по Полингу, дырки в атомных  $d$ -орбиталях — это свойство индивидуальных атомов, проявляющееся на фоне коллективных свойств кристалла. Этот момент недостаточно учитывается при рассмотрении влияния электронного строения металлов на их каталитическую активность.

$dsp$ -Гибридизация в переходных металлах осуществляется в результате возбуждения  $d$ - и  $s$ -электронов на свободные  $p$ -электронные уровни. Хотя разница в энергиях соответствующих электронных уровней невелика: для железа  $E_{3d} - E_{4s} = 117$  кДж/моль;  $E_{4p} - E_{3d} = 133$  кДж/моль,  $dsp$ -гибридизация сопровождается потерей энергии кристаллом. В связи с этим Полингом вводится представление о наличии резонанса между различными электронными структурами металла. Потеря энергии при гибридизации компенсируется за счет резонанса. Число возможных резонирующих структур очень быстро растет с увеличением числа взаимодействующих атомов. Однако при описании свойств металлов во внимание принимаются наиболее устойчивые  $dsp$ -орбитали, например  $d^3sp^2$  и  $d^2sp^3$  для кобальта и никеля. В соответствии с этим принимается, что кристалл никеля включает две структуры Ni—A и Ni—B в различных соотношениях:



где  $\uparrow\downarrow$  — электроны на атомных  $d$ -орбиталях;  $\bullet$  — электроны на связывающих  $dsp$ -орбиталях;  $\square$  — металлические орбитали, определяющие электропроводимость.

Структура Ni—А возникает в результате возбуждения двух  $d$ - и одного  $s$ -электронов на  $p$ -орбитали. Соответственно у Ni—В на  $p$ -орбитали возбуждены один  $d$ -электрон и один  $s$ -электрон. Магнитный момент насыщения, равный для Ni  $0,6 \text{ А} \cdot \text{м}^2$ , определяет статистические веса, с которыми структуры Ni—А и Ni—В представлены в кристалле: 30% Ni—А и 70% Ni—В. На каждые сто атомов никеля 30 атомов Ni—А дают 60 электронов с неспаренным спином, 70 атомов Ni—В не имеют ни одного электрона с неспаренным спином. В сумме на сто атомов никеля имеются 60 электронов с неспаренным спином, что дает 0,6 электрона на атом и определяет магнитный момент, равный  $0,6 \text{ А} \cdot \text{м}^2$ .

Развитые представления позволили Полингу ввести еще одну характеристику электронного строения металлов — процент  $d$ -характера металлической связи на один атом металла. У Ni—А шесть связывающих орбиталей включают два  $d$ -электрона, у Ni—В три  $d$ -электрона приходится на семь электронных орбиталей. В соответствии с этим процент  $d$ -характера никеля равен

$$30 \cdot 2/6 + 70 \cdot 3/7 = 39,5\%$$

Ниже приведены данные о весах  $d$ -состояний в элементах 1-, 2- и 3-го больших периодов (по Полингу)

Элемент . . . . .	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
Валентность . . . . .	3	4	5	(6,3)	(6,4)	5,78	6	6	5,5
Вес $d$ -уровней, % . .	20	27	35	39	40,1	39,7	39,5	40	36

Элемент . . . . .	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd
Валентность . . . . .	3	4	5	6	6	6	6	6
Вес $d$ -уровней, % . .	19	31	39	43	46	50	50	46

Элемент . . . . .	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt
Валентность . . . . .	3	4	5	6	6	6	6	6
Вес $d$ -уровней, % . .	19	29	39	43	46	49	49	44

Чем больше связывающих электронов попадает на  $d$ -орбитали, тем больше вес  $d$ -состояний в металлической связи. По Полингу, наиболее каталитически активные металлы восьмой группы имеют 0,5—0,6 дырок на атомных  $d$ -орбиталях.

Согласно теории Полинга,  $d$ -состояния контролируют величину межатомного расстояния. Так, если в металлическом кристалле  $R$  — радиус атома с одинарной связью;  $z$  — число электронов в нейтральном атоме, которые находятся за пределами оболочки, свойственной инертному газу;  $\delta$  — процент  $d$ -характера, то эти величины связаны между собой соотношением

$$R = 1,825 - 0,043z - (1,630 - 0,100z) \delta. \quad (\text{VII.1})$$

Поскольку коэффициенты при  $z$  малы, то значение  $R$  определяется главным образом величиной  $\delta$ .

Итак, имеются две основные характеристики, определяющие электронное состояние кристаллов металла — число дырок в  $d$ -зоне и процент  $d$ -характера металлической связи. Это характеристики коллективных свойств всей массы кристалла, отражающие, в основном, его объемные, но не поверхностные свойства.

Применительно к гетерогенному катализу предпринимались и предпринимаются попытки связать адсорбционные и каталитические свойства металлов или с числом дырок в  $d$ -зоне, или с процентом  $d$ -характера металлической связи.

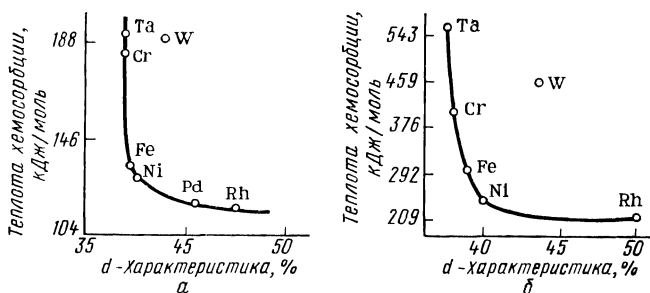


Рис. 26. Начальные теплоты хемосорбции водорода (а) и этилена (б) на металлических пленках (по Бику)

В процессах адсорбции при помощи этих представлений необходимо было объяснить природу адсорбционной связи и изменение активности при переходе от одного металла к другому. Прочная хемосорбция, по Даудену, может быть обусловлена частичным заполнением связывающих  $dsp$ -орбиталей и атомных  $d$ -орбиталей. Поэтому увеличение  $d$ -вакансий в металле должно вести к повышению прочности адсорбционных связей. Наличие  $d$ -вакансий у переходных металлов обеспечивает быструю и прочную хемосорбцию при низких температурах. У металлов, не имеющих  $d$ -вакансий ( $s$ - и  $p$ -металлов), адсорбционные связи, за некоторыми исключениями, оказываются слабыми, и их образование требует более высоких температур.

Природа хемосорбционной связи и ее прочность должны зависеть от природы металла и адсорбируемой молекулы. Зависимость между теплотой адсорбции и весом  $d$ -состояний удовлетворительно выполняется только для металлов восьмой группы. Что касается других переходных металлов, то о какой-либо зависимости этого типа трудно говорить: от Ta до Ni вес  $d$ -состояний практически не меняется (39 и 40 соответственно), а во время как теплота адсорбции падает больше, чем вдвое. Вольфрам вообще выпадает из указанной зависимости (рис. 26).



Другая точка зрения на природу хемосорбционной связи основана на предположении, что связь металл — адсорбат подобна связи металл — металл с использованием незанятых  $dsp$ -орбиталей. Прочность связи, например, водорода с металлом  $Q_{M-H}$  при подобном предположении может быть рассчитана как среднее арифметическое значение энергий связи металл — металл и водород — водород с поправкой на электроотрицательность компонентов системы:

$$Q_{M-H} = \frac{1}{2} (Q_{H-H} + Q_{M-M}) + 23,06 (\chi_M - \chi_H)^2, \quad (VII.2)$$

где  $Q_{M-M}$  — принимается равной  $1/6$  энергии сублимации, а значения электроотрицательностей  $\chi$  могут быть получены из измерений контактной разности потенциалов и работы выхода электрона. Поскольку поправка на электроотрицательность относительно невелика, из уравнения (VII.2) следует ожидать линейную зависимость между энергией связи  $Q_{M-H}$  и теплотой сублимации металла. Отмечается удовлетворительное совпадение рассчитанных и опытных значений  $Q_{M-H}$ . Теплоты хемосорбции для газов  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $NH_3$ ,  $CO$ ,  $C_2H_4$  и  $C_2H_2$  уменьшаются на металлах в следующем ряду:  $Ta > W$ ,  $Cr > Fe > Ni > Rh > Cu$ ,  $Au$ . По теплотам сублимации те же металлы располагаются в другой ряд:  $W > Ta > Rh > Ni > Fe > Cr > Au > Cu$ .

Зависимость теплот адсорбции от степени заполнения атомных  $d$ -орбиталей успешно выполняется для металлов восьмой группы.

Теплота сублимации и степень заполнения  $d$ -орбиталей являются мерой прочности когезионной связи металл — металл. Существуют два аспекта электронной структуры. Один из них определяет зависимость радиуса и плотности и обуславливает связь между  $d$ -вакансиями и хемосорбционными свойствами металлов восьмой группы, другой определяет величины теплот сублимации и температур плавления и, следовательно, хемосорбционное поведение иных металлов. Кислород хемосорбируется на всех изученных  $d$ -,  $s$ - и  $p$ -металлах, кроме золота. Предполагается, что у кислорода связь носит ионный характер и обусловлена участием в процессе  $s$ - и  $p$ -орбиталей. При хемосорбции азота активны только переходные металлы с числом дырок в атомной  $d$ -зоне, превышающим два:  $W$ ,  $Ta$ ,  $Mo$ ,  $Ti$ ,  $Zr$ ,  $Fe$ .

Если адсорбционная способность металлических катализаторов зависит от числа незаполненных  $d$ -уровней, то можно ожидать, что изменение заполнения  $d$ -зоны вследствие введения добавок или образования соответствующих сплавов будет приводить и к изменениям скорости реакции.

Теоретически наиболее обоснованным методом, подтверждающим прямое участие  $d$ -электронов в катализе, должен быть катализ на сплавах металлов восьмой группы с  $Cu$ ,  $Ag$ ,  $Au$ . Преимущество сплавов этого типа обусловлено тем, что при близких значениях атомных радиусов металлов образование твердых растворов

замещения между ними практически не меняет параметров кристаллической решетки. Поэтому изменение активности в зависимости от состава сплава может быть в основном связано с изменением электронной структуры.

Если рассматривать возможные изменения активности таких сплавов с точки зрения заполнения  $d$ -зоны, то должны наблюдаться довольно простые закономерности. Металлы восьмой группы (Pt, Pd, Ni) содержат в  $d$ -зоне в расчете на один атом  $\sim 0,6$  дырки. По мере прибавления металла Iб группы эти дырки постепенно заполняются вследствие перехода в  $d$ -зону внешнего  $s$ -электрона металла. В результате количество дырок в  $d$ -зоне должно линейно уменьшаться с увеличением процентного содержания Cu, Ag, Au. Также линейно должна изменяться каталитическая активность: при некоторой критической концентрации металла Iб группы  $d$ -зона полностью заполняется и в этой точке должно наблюдаться резкое изменение активности, увеличение энергии активации реакции и уменьшение магнитного момента насыщения до нуля.

Электронная теория металлов была использована главным образом для объяснения изменений каталитической активности сплавов в зависимости от их состава.

Расчеты на основе зонной теории для сплавов Ni—Cu показали, что заполнение  $d$ -зоны никеля электронами меди должно заканчиваться при атомном содержании Cu 37,5%. Действительно, если обозначить содержание никеля в сплаве через  $x$  и учесть, что на один атом никеля приходится 0,6 дырки в  $d$ -зоне, то общее число дырок в  $d$ -зоне будет равно  $0,6x$ . Содержание меди составит  $(100-x)$ , чему соответствует  $(100-x) \cdot 1$   $s$ -электронов. Решая равенство  $0,6x = (100-x) \cdot 1$ , получаем критическую концентрацию меди, соответствующую полному заполнению  $d$ -зоны никеля 37,5%. Таким образом, с точки зрения данной теории критическая концентрация металлов Cu, Ag, Au в сплавах должна составлять 37,5%, что противоречит практически полученной концентрации 60%.

Таким образом, для сплавов переходных металлов с металлами IВ группы необходимо учитывать не только степень заполнения  $d$ -зоны, но и плотность электронных состояний в различных зонах. Так, например, плотность состояний в  $d$ -зоне никеля приблизительно в 10 раз выше, чем в  $s$ -зоне, что должно обеспечить переход около 90%  $s$ -электронов меди в  $d$ -зону никеля. Вследствие разности плотности состояний не все  $s$ -электроны металла IВ группы способны переходить в  $d$ -зону, и поэтому ее заполнение должно наблюдаться при более высоких критических концентрациях, чем это следует из простейших расчетов.

С другой стороны, вследствие разных коэффициентов диффузии компонентов в сплаве состав поверхности значительно отличается от теоретически ожидаемого. Так, для системы никель—медь при любом соотношении никеля и меди на поверхности образуются две фазы: сплав, богатый медью (приблизительно 60% меди и 40% никеля), и свободные никель или медь. Химический состав поверхности может значительно отличаться от состава объема, и это, по-ви-

димому, основная причина, определяющая расхождение экспериментальных и теоретических данных.

Еще сложнее влияние электронных факторов в бинарных сплавах переходных металлов. Для сплавов никеля с металлами переходных групп в реакциях гидрирования наблюдается, как правило, один максимум активности при определенной концентрации добавляемого к никелю металла. Положение максимума несколько меняется в зависимости от природы проводимой реакции. В бинарных сплавах Pd—Ru и Pt—Ru наблюдаются два максимума активности: первый в области больших концентраций Pd или Pt, второй при больших концентрациях Ru. Качественную зависимость активности от числа неспаренных электронов для ряда этих систем удалось подтвердить. Для сплавов никеля положение заметно осложняется тем, что добавки переходных металлов влияют на дисперсность.

Для сплавов никеля с железом, а также марганца с Ni, Pd, Pt, Cu, Ag и Au при малых содержаниях железа или марганца возможно возникновение совместных *d*-зон с увеличением плотности занятых *d*-состояний и ростом каталитической активности. При больших содержаниях марганца идет заполнение *d*-зоны основного металла (Ni, Pt, Pd) с соответствующим уменьшением активности. Для сплавов этого типа нет однозначной связи каталитической активности с электронным состоянием.

Можно выделить только две реакции, в которых достаточно четко прослеживается связь между весом *d*-состояний и каталитической активностью переходных металлов восьмой группы. Первая — это реакция гидрогенолиза алканов, для которой наиболее активны металлы, обладающие наибольшим весом *d*-состояний, и активность практически линейно, на несколько порядков, меняется в зависимости от веса *d*-состояний. Вторая — это реакция жидкофазного окисления олефинов на металлах платиновой группы. В этой реакции только Ru и Rh, обладающие наибольшим весом *d*-состояний, ведут полное окисление олефинов до воды и двуокиси углерода со 100%-ной селективностью. Для других металлов платиновой группы наблюдается образование продуктов неполного окисления олефинов — непредельных альдегидов и кислот.

Учитывая, что вес *d*-состояний в основном определяется химической природой металла, следует ожидать проявления достаточно четкой зависимости именно между селективностью и весом *d*-состояний металлов.

На зависимость активности переходных металлов от веса *d*-состояния влияет природа проводимой реакции. Так, например, при гидрировании этилена и ацетиленов максимальной активностью обладают разные металлы с различным *d*-состоянием.

Для замещенных ацетиленовых углеводородов положение металлов в ряду активности зависит от степени замещения при ацетиленовой связи. При гидрировании соединений типа  $R-C \equiv CH$  металлы по активности располагаются в ряд  $Rh > Pd > Pt > Ru > Re > Os$ . Для соединений подобного типа отсутствуют стерические пре-

пятства на поверхности и наиболее отчетливо проявляются свойства Rh как оптимального катализатора гидрирования непредельных связей. Для двухзамещенных ацетиленовых углеводородов  $R_1 - C \equiv C - R_2$  возникают значительные стерические препятствия, и по активности на первое место выступает Pd, на котором полное снятие водорода с поверхности в процессе гидрирования определяет наименьшее влияние стерических факторов  $Pd > Pt > Rh > Ir$ . Таким образом, наряду с электронными характеристиками катализаторов необходимо учитывать структуру реагирующих веществ. Электронные факторы должны влиять на энергетику взаимных электронных переходов между катализатором и реагирующими веществами. С другой стороны, электронное строение атомов и ионов в кристалле определяет строение и геометрию поверхности кристалла. Влияние электронных факторов должно найти свое выражение в энергетическом и структурном соответствии в катализе. Преобладание одного из этих факторов может приводить или к линейной зависимости активности от электронного строения, или к появлению зависимостей «вулканообразного» типа. Поэтому влияние электронных факторов нельзя рассматривать в отрыве от природы проводимой реакции и ее лимитирующей стадии. В каждом отдельном случае следует учитывать механизм процесса, природу лимитирующей стадии и возможность их изменений при переходе от одного катализатора к другому. Сравнение скорости реакции в ряду металлов с разными электронными свойствами возможны лишь при сохранении неизменными механизма и кинетики процесса. Влияние электронных факторов должно по-разному проявляться в адсорбционных и каталитических процессах. Это обусловлено тем, что максимальная активность проявляется только при некоторых оптимальных значениях адсорбционных связей.

При трактовке взаимодействия реагирующих веществ с металлическими катализаторами используются два подхода: коллективное и локальное взаимодействия. Все шире используются теории кристаллического поля и поля лигандов, на основе которых достигнуты существенные успехи в химии комплексных соединений и в гомогенном катализе.

## **2. Теория кристаллического поля. Теория поля лигандов**

Теорию кристаллического поля удобнее рассмотреть на примере комплексных соединений ионов переходных металлов. В теории кристаллического поля учитывается только чисто электростатическое взаимодействие соответствующих *d*-орбиталей переходного металла с окружающими его лигандами. Последние считаются источником внешнего электрического поля без учета структуры их электронных орбиталей. Не учитывается также возможное взаимодействие *d*-орбиталей металла с электронными орбиталями лигандов с образованием химических связей. По существу, в теории кристаллического поля учитывается поведение *d*-электронов металла во

внешнем электрическом поле и с этой точки зрения теория является довольно грубым приближением.

Одноэлектронная волновая функция атома обладает важным свойством; она может быть представлена в виде произведения двух функций, одна из которых зависит от радиального расстояния электрона от ядра атома, другая — только от угловых координат электрона. Угловая зависимость волновых функций  $d$ -электронов оказывается наиболее существенной при решении задачи, поставленной в теории кристаллического поля.

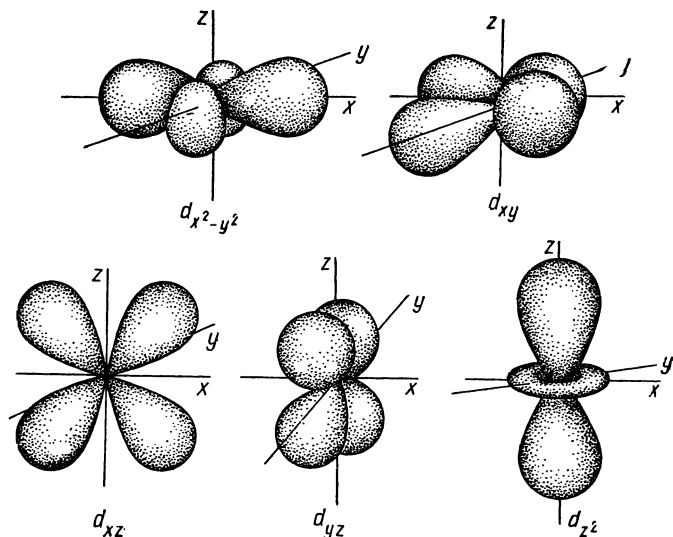


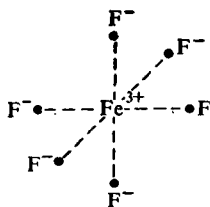
Рис. 27. Пространственная ориентация электронных  $d$ -орбиталей

При переходе к  $d$ -орбиталям выбор наиболее удобного набора действительных волновых функций не вполне очевиден. Все пять  $d$ -орбиталей изолированного атома или иона соответствуют одной и той же энергии, т. е. энергетические уровни вырождены. Следовательно, необходимо выбрать пять таких функций, которые были бы независимыми и одновременно имели бы одну и ту же форму. Оказалось возможным сохранить независимость волновых функций за счет введения орбитали  $d_{z^2}$ , форма которой несколько отличается от формы орбиталей  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  и  $d_{x^2-y^2}$  (рис. 27). Орбитали  $d_{x^2-y^2}$  и  $d_{z^2}$  направлены вдоль координатных осей, а орбитали  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  и  $d_{yz}$  — вдоль биссектрис углов между соответствующими осями.

Набор угловых функций  $d$ -орбиталей и позволяет установить возможное распределение  $d$ -электронов по орбиталям при их взаимодействии с электрическим полем лигандов. При этом последовательно рассматривается вначале влияние внешнего сферического

поля, а затем влияние поля лигандов различной степени координации.

На примере аниона  $[\text{FeF}_6]^{3-}$



можно показать влияние октаэдрического поля лигандов (октаэдрические комплексы). В ионах переходных металлов в газовой фазе все пять  $d$ -орбиталей вырождены. Уровень энергии в сферическом поле (гипотетическое поле, соответствующее сферически симметричному слою электронной плотности, который был бы расположен вокруг иона металла на таком же расстоянии, как электроны в комплексе) находится выше, чем уровень  $d$ -орбиталей иона в газовой фазе, вследствие межэлектронного отталкивания между электронной плотностью иона металла и сферическим полем, создаваемым слоем отрицательного заряда. Однако и на этом уровне  $d$ -орбитали вырождены, соответствуют одинаковой энергии.

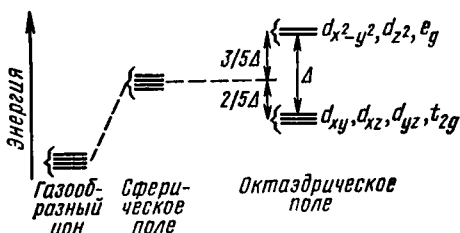


Рис. 28. Расщепление  $d$ -орбиталей в октаэдрическом кристаллическом поле лигандов

В реальном комплексе поле никогда не бывает сферическим. В октаэдрическом комплексе лиганды расположены на координатных осях, и их электронная плотность направлена вдоль осей в сторону орбиталей  $d_z^2$  и  $d_{x^2-y^2}$ . В результате у орбиталей  $d_z^2$  и  $d_{x^2-y^2}$  расположение электронов энергетически невыгодно по отношению к лигандам. Энергия этих орбиталей существенно повышается вследствие электростатического отталкивания от лигандов. Остальные три орбитали едва ли подвержены какому-либо влиянию лигандов; они направлены между лигандами, и области наибольшей концентрации их заряда удалены от источников возмущения.

Таким образом, первоначально пятикратно вырожденный  $d$ -уровень расщепляется (рис. 28), образуя один набор трижды вырожденных орбиталей  $t_{2g}$  ( $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ) и второй набор дважды вырожденных орбиталей  $e_g$  ( $d_z^2$ ,  $d_{x^2-y^2}$ ). Символ  $e$  означает, что набор орбиталей дважды вырожден, а символ  $t$  описывает трижды вырожденный набор.  $d$ -Орбитали являются четными, и это отражено символом  $g$ . Расщепление происходит таким образом, что

средняя энергия пяти  $d$ -орбиталей остается равной их средней энергии в сферическом поле.

Ввиду невыгодности размещения электронов на высоких энергетических уровнях орбиталям  $e_g$  чаще всего соответствуют разрыхляющие молекулярные орбитали, орбиталям  $t_{2g}$  — связывающие молекулярные орбитали. Величина расщепления (разность энергий между уровнями  $e_g$  и  $t_{2g}$ ) обозначается  $\Delta$ . Сохранение средней энергии сферического поля требует, чтобы две орбитали  $e_g$  повышались каждая на  $\frac{3}{5}\Delta$ , а три орбитали  $t_{2g}$  понижались на  $\frac{2}{5}\Delta$ . Величина  $\Delta$  зависит от характера координации комплекса (октаэдрическая, тетраэдрическая, тригональная и т. п.) и степени взаимодействия лиганда с  $d$ -орбиталями. Последняя по силе создаваемого поля увеличивается в ряду:  $I^- < Br^- < Cl^- < OH^- < F^- < H_2O < NH_3 < NO_2^- < CN^-$ . Различают слабое и сильное поля лигандов, определяющие различное размещение  $d$ -электронов по орбиталям.

Величина  $\Delta$  может быть определена из спектроскопических данных. В комплексном ионе электронная плотность иона металла, соответствующая электронам на  $d$ -орбиталях, часто располагается на орбиталях, ориентированных между лигандами ( $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{xz}$ ). Это усиливает притяжение положительного иона металла к лигандам (по сравнению с притяжением в сферическом поле), поскольку уменьшается экранирование положительного заряда ядра иона от электронной плотности лигандов. Такое дополнительное притяжение называется энергией стабилизации кристаллическим полем. Энергия стабилизации зависит от характера размещения  $d$ -электронов на орбиталях, от числа  $d$ -электронов и координации комплекса. Для вычисления энергии стабилизации необходимо знать, как располагаются  $d$ -электроны на  $e_g$ - и  $t_{2g}$ -орбиталях в зависимости от величины  $\Delta$ .

При размещении электронов по  $d$ -орбиталям следует учитывать два противоположно направленных эффекта: 1) стремление электрона занять стабильные орбитали с более низкой энергией и 2) стремление электронов расположиться по разным орбиталям без спаривания спинов (правило Хундта). Это обусловлено тем, что электроны, находящиеся на одной и той же орбитали, отталкиваются друг от друга сильнее, чем электроны, размещенные по одному на двух вырожденных орбиталях. Между электронами с одинаковым (параллельным) спином возникает обменное взаимодействие, приводящее к стабилизации атомной системы.

Рассмотрим, например, два типа различных комплексов, которые может образовывать ион  $Fe^{3+}$ , который имеет пять  $d$ -электронов и относится к конфигурации  $d^5$ . В слабом поле лигандов (например,  $F^-$ ) величина  $\Delta$  мала. Если значение  $\Delta$  не слишком велико, то эту энергию можно возместить, пространственно отделив электроны один от другого, сохранив их спины параллельными. Поэтому электронам энергетически выгоднее разместиться по одному на каждой из  $d$ -орбиталей (рис. 29, а), в результате чего образуются высокоспиновые комплексы или комплексы слабого поля. Напротив, в сильном поле лигандов ( $CN^-$ ) величина  $\Delta$  настолько велика,

что обменное взаимодействие не компенсирует затрату энергии, необходимую для размещения электронов на орбиталях  $e_g$ . Для системы энергетически выгоднее размещение электронов на уровнях  $t_{2g}$  (рис. 29, б). При этом образуются низкоспиновые комплексы или комплексы сильного поля. В низкоспиновых комплексах до шести электронов иона металла располагаются на орбиталях, ориентированных в направлении между лигандами, а орбитали  $d_{z^2}$  и  $d_{x^2-y^2}$  остаются пустыми и могут участвовать в связях, принимая электронную плотность от лигандов. С учетом образования низкоспиновых и высокоспиновых комплексов и, сосчитав все распределения электронов на орбиталях  $t_{2g}$  и  $e_g$ , можно оценить энергию стабилизации кристаллическим полем.

Для катализа существенно то, что для высокоспиновых комплексов (слабое поле) энергия стабилизации в октаэдрических комплексах равна нулю для конфигураций  $d^0$ ,  $d^5$ ,  $d^{10}$ , а максимум ее отвечает конфигурациям  $d^3$ ,  $d^8$ .

Теория поля лигандов развита на основе метода молекулярных орбиталей и является более точным приближением по сравнению с теорией кристаллического поля. В отличие от теории кристаллического поля она учитывает электронную структуру не только центрального атома, но и лигандов, а также возможный характер возникающих в комплексе связей. Применение теории поля лигандов не изменяет представлений о расщеплении  $d$ -орбиталей в электростатическом поле и об образовании низкоспиновых и высокоспиновых комплексов. Основное значение теории состоит в том, что для образования молекулярных орбиталей симметрия орбиталей центрального иона и лиганда должна быть одинаковой. Теория поля лигандов позволяет предсказать, какие атомные орбитали центрального иона пригодны для образования  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей с лигандами, каковы степень ковалентности или полярности возникающей связи и направление смещения электронов между центральным ионом и лигандами. На основе теории поля лигандов в гетерогенном катализе возникли представления о реализации  $\pi$ -комплексного и  $\pi$ -аллильного механизмов в реакциях гидрирования и окисления.

Для металлов, находящихся в конце периода,  $e_g$ -зона достаточно свободна, чтобы участвовать в образовании  $\sigma$ -связей, а  $t_{2g}$ -зона достаточно заполнена, чтобы участвовать в  $\pi$ -связях. Однако на разных гранях кристаллов конфигурация орбиталей различна, и это должно определять различную прочность связи хемосорбированных частиц и различную каталитическую активность разных граней кристаллов, что не находило объяснения в зонной теории. Водород на

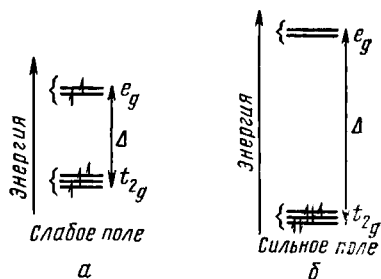


Рис. 29. Распределение  $d$ -электронов в комплексах  $d^5$  в слабом (а) и сильном (б) кристаллических полях



металлах может хемосорбироваться на отдельном атоме поверхности в виде слабо связанной формы. Взаимодействие его одновременно с четырьмя  $e_g$ -орбиталями атомов поверхности металлов приводит к образованию прочной связи. Наличие двух форм водорода установлено для Pt, Rh, Ir и других металлов.

На основе тех же предположений для адсорбции олефинов более предпочтительны грани (100) и (110); грань (111) менее пригодна. Для диолефинов наиболее благоприятно положение на грани (110), где две  $e_g$ -орбитали направлены от поверхности и имеются также четыре  $t_{2g}$ -орбитали. Это обеспечивает наличие двух координационных мест, необходимых для адсорбции диолефинов.

### 3. Катализ на полупроводниках

Изучена зависимость электронных свойств полупроводников от химического состава и структуры. При этом выявились основные закономерности, связывающие электронные свойства таких соединений с положением элементов в периодической системе Д. И. Менделеева. На этой основе и возникли предположки развития электронной теории катализа на полупроводниках.

В полупроводнике, представляющем собой химическое соединение, свободных носителей тока нет. Только тепловое движение, поглощение света или другие энергетические факторы приводят к возбуждению электронов и делают вещество проводником электричества. Тепловое движение ослабевает с понижением температуры, соответственно убывает и электропроводность полупроводников, падая до нуля. При достаточно низкой температуре полупроводник становится изолятором, и резкой границы между ними нет. В то же время металл нельзя превратить в проводники другого типа термической обработкой.

Наиболее простое объяснение физических свойств полупроводников может быть дано на основе представлений зонной теории твердого тела. При образовании кристалла полупроводника происходит расщепление в зону энергетических уровней валентных электронов и электронных уровней возбужденных состояний. В результате в кристалле полупроводника возникают две зоны (рис. 30). Первая из этих зон ( $I$ ) возникает в результате расщепления низших энергетических уровней в атоме. Она заполняется валентными электронами в нормальном квантовом состоянии. В теории полупроводников эта зона называется валентной зоной или заполненной зоной.

Расщепление высших энергетических уровней образует вторую зону ( $II$ ), в пределах которой электроны могут оказаться в результате возбуждения. Это зона проводимости. Электроны, возбужденные в эту зону, обеспечивают электронную проводимость в полупроводниках. Валентная зона и зона проводимости отделены одна от другой запрещенной зоной.

Различие между металлами и полупроводниками может быть охарактеризовано шириной запрещенной зоны, т. е. тем количе-

ством энергии, которое необходимо затратить, чтобы перевести электрон из валентной зоны в зону проводимости. У металлов вплотную за валентной зоной, начиная выше уровня химического потенциала (уровень Ферми), идет широкая зона свободных электронных уровней, что позволяет электронам без затраты энергии переходить на близкие свободные электронные уровни и обеспечивать высокую электропроводность.

У полупроводников зона проводимости отделена от валентной зоны интервалом запрещенных энергий  $U=20-300$  кДж. Для появления электропроводности электрон надо перевести из нижней ва-

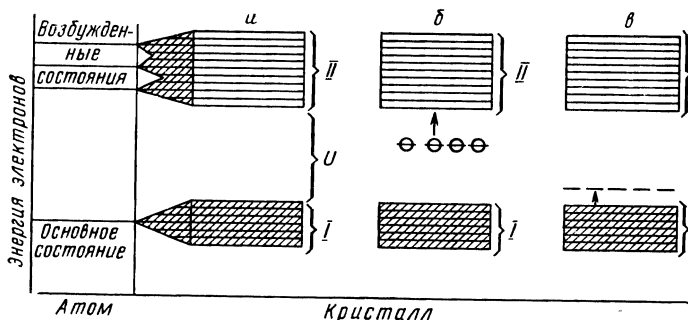


Рис. 30. Расщепление электронных уровней в кристалле полупроводника:

*a* — полупроводник с собственной проводимостью; *б* — электронный полупроводник; *в* — дырочный полупроводник

лентной зоны в зону проводимости через запрещенную зону тепловым движением или радиацией. Одновременно в валентной зоне появляются положительно заряженные пробелы — дырки. В результате возникает проводимость, называемая собственной проводимостью. Собственная проводимость, как перенос тока одновременно и электронами, и дырками, — единственно возможный тип проводимости для полупроводника с идеальной совершенной решеткой. Реальные твердые тела значительно отклоняются от этого идеального состояния. Они склонны захватывать посторонние примеси, распределяя их в виде отдельных атомов или ионов или более крупных частиц внутри кристаллической решетки, на поверхности кристаллов или по границам между кристаллическими зернами. Для бинарных и более сложных соединений аналогичное действие оказывают отклонения от стехиометрического состава, а также нарушения строгого порядка в решетке. Микропримеси и дефекты решетки вызывают появление примесных уровней в запрещенной зоне. Эти уровни могут располагаться или ближе к зоне проводимости (рис. 30, *б*), или ближе к валентной зоне (рис. 30, *в*). Если примесные уровни располагаются вблизи зоны проводимости, они называются донорными примесями. Донорные примеси поставляют

электроны в зону проводимости, и возникает электронная проводимость. Полупроводники такого типа называются *n*-полупроводниками или электронными полупроводниками. Акцепторные уровни примесей расположены вблизи валентной зоны (рис. 30, в), что обеспечивает переход электронов полупроводника на эти уровни. В результате возникает дырочная проводимость. Полупроводники такого типа называются дырочными или *p*-полупроводниками.

Хотя число образованных примесями дополнительных уровней чрезвычайно мало по сравнению с числом основных уровней решетки, создаваемая ими добавочная проводимость может часто во много раз превышать проводимость чистого вещества.

Важная роль дополнительных уровней заключается в том, что они сосредоточены внутри запрещенного участка, ширина которого вследствие этого как бы сокращается. Для перехода электрона с уровней нормальной зоны на дополнительные уровни или с дополнительных уровней на уровни зоны проводимости требуется меньше энергии, чем на преодоление всей запрещенной зоны.

Для каталитических реакций окислительно-восстановительного типа, где механизм реакции связан с переходом электронов, процесс начинается с взаимодействия электронов или дырок твердого тела с реагирующими молекулами. Это приводит к зависимости между полупроводниковыми и каталитическими свойствами, и с этой точки зрения можно говорить о существовании особого полупроводникового катализа. Электроны и дырки являются основными действующими агентами в катализе этого класса. На этой базе и развивается современная электронная теория полупроводникового катализа, причем в первую очередь электронные представления развиты применительно к адсорбции.

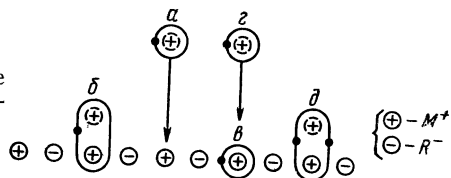
Если адсорбируемое вещество — одновалентный атом *A* типа *H*, *Na*, адсорбент — идеальный ионный полупроводник, построенный из однозарядных ионов  $M^+$  и  $R^-$  (*M* — символ металла,  $R^-$  — символ металлоида), то пока атом *A* находится достаточно далеко от поверхности, валентный электрон является собственностью этого атома (рис. 31, а). Если же атом *A* посажен на поверхность, то его электрон принадлежит уже не только ему. Он принадлежит, строго говоря, всей системе в целом. При этом валентный электрон атома *A* оказывается в большей или меньшей степени затянутым в решетку. Этим затягиванием электрона (или электронного облака) в решетку и обуславливается связь между адсорбированным атомом *A* и кристаллом. Таким образом, связь осуществляется только валентным электроном атома, в результате чего возникает слабая одноэлектронная связь (рис. 31, б). Степень затягивания электрона с атома *A* в решетку определяется как природой атома *A*, так и природой решетки.

Адсорбция может быть осуществлена за счет свободного электрона зоны проводимости. Здесь возникает двухэлектронная задача: электрон атома *A* и свободный электрон на поверхности решетки. Наличие свободного электрона на поверхности кристалла в зоне проводимости означает, что один из ионов  $M^+$  поверхностного слоя

решетки нейтрализован электроном (превращен в нейтральный атом  $M$ ) (рис. 31,  $\theta$ ). Движение электрона в зоне проводимости означает, что электрон переходит с одного иона  $M^+$  на соседний ион  $M^+$  поверхностного слоя решетки и таким образом странствует по поверхности кристалла.

Если теперь атом  $A$  попадает на поверхность, но свободный электрон решетки не вступает во взаимодействие с атомом  $A$ , то адсорбция не происходит. Если же атом  $A$  на поверхности встречается со свободным электроном решетки (рис. 31,  $\varepsilon$ ), то атом связывается с электроном решетки и оказывается адсорбированным.

Рис. 31. Адсорбция на ионном кристалле с образованием одноэлектронной и двухэлектронной связей



Атом  $A$  закрепляется на поверхности, а свободный электрон решетки закрепляется около атома. Возникает двухэлектронная связь того же типа, как в молекуле  $H_2$  (рис. 31,  $\theta$ ). Электрон решетки и атом  $A$  связаны при этом обменными силами. В результате взаимодействия электрон решетки теряет часть энергии и выпадает из зоны проводимости на некоторый локальный уровень в запрещенной зоне. Прочность возникающей связи зависит от того, насколько глубоко под зоной проводимости располагается локальный уровень.

Таким образом, свободный электрон решетки выступает в роли адсорбционного центра. Адсорбируемый же атом  $A$  локализует около себя свободный электрон решетки, закрепляя его в определенном месте на поверхности кристалла. Атом  $A$ , таким образом, играет роль «ловушки» для свободного электрона. Выпадение свободного электрона из зоны проводимости освобождает соответствующий энергетический электронный уровень. В результате возможен выход новых электронов на этот уровень и, как следствие подобных процессов, число адсорбционных центров на поверхности увеличивается по мере ее заполнения. Для атома, адсорбированного одноэлектронной связью, не исключена возможность встречи со свободным электроном решетки и переход при этом в двухэлектронную связь. Различные формы хемосорбции на поверхности должны находиться в равновесии и между ними возможен взаимный переход.

Образование двухэлектронной связи и появление электрона на локальном уровне в запрещенной зоне может осуществляться двумя путями. Локализация электрона сопровождается выпадением его из зоны проводимости. Однако не исключена возможность появления электрона на локальном уровне за счет перехода его на этот уровень из валентной зоны, чему должно соответствовать возникновение свободной дырки в валентной зоне.

При одноэлектронной связи затягивание электрона в решетку может привести к отрыву валентного электрона от атома и к обра-

зованию ионной формы адсорбции. При этом атом А перемещается по поверхности с адсорбционного центра  $M^+$  на центр  $R^-$  и удерживается на поверхности электростатическими силами. Образованию ионной адсорбционной связи отвечает переход валентного электрона атома А в зону проводимости или его рекомбинация с дыркой, уничтожение дырки на поверхности. Если перенести эти выводы на атом, способный адсорбироваться по типу одноэлектронной связи с оттягиванием электрона поверхности (типа атома кислорода), то картина в целом сохраняется, только электроны и дырки при этом будут выполнять противоположные функции. В роли адсорбционных центров будут выступать дырки поверхности.

Число возможных адсорбционных связей заметно возрастает при переходе к более сложным многовалентным атомам. Здесь уже необходимо дополнительно учитывать образование связей с участием трех и четырех электронов, образование ионов более высокой валентности, а также образование одно- и двухэлектронных связей с двумя атомами поверхности. Многообразие форм адсорбции еще более возрастает для двух и многоатомных молекул благодаря диссоциации, возможности различной ориентации молекул.

Если теперь от идеальной поверхности перейти к реальной, то необходим учет возможных дефектов на поверхности, приводящих к нарушению строгой периодичности решетки. Дефекты решетки могут выполнять двоякую роль. Некоторые из них являются акцепторами электронов и дырок, т. е. ловушками для электронов проводимости и дырок. Ввиду локализации свободного электрона или дырки у дефектов, последние можно рассматривать как адсорбционные центры, так как столкновение адсорбирующихся атомов с таким дефектом должно приводить к образованию адсорбционной связи благодаря наличию локализованного электрона или дырки. Другая часть дефектов является донорами электронов, т. е. поставщиками электронов для зоны проводимости, тем самым увеличивая число возможных адсорбционных центров.

Если в обычных условиях число свободных электронов мало по сравнению с числом дефектов, то адсорбцией на свободных электронах можно пренебречь. Адсорбция в основном будет осуществляться на дефектах решетки.

Таким образом, электронная теория вводит ряд новых представлений в процессы адсорбции.

Согласно электронной теории, развиваемой Ф. Ф. Волькенштейном, центры адсорбции имеют ряд специфических свойств. Они не закреплены на поверхности кристалла, а блуждают по его поверхности. Только акт адсорбции закрепляет адсорбционный центр в определенном месте поверхности. Число возможных адсорбционных центров растет по мере заполнения поверхности.

Представление о различных формах хемосорбции, отличающихся характером связи адсорбированной частицы с решеткой адсорбента, это первое важное положение электронной теории. Возможность образования различных типов связи при хемосорбции обусловлена способностью хемосорбированной частицы привлекать к участию

**в** связи свободный электрон или свободную дырку поверхности или способностью хемосорбированной частицы порождать свободный электрон или дырку, отдавая их поверхности.

Важный вывод электронной теории заключается в том, что реакционная способность хемосорбированных частиц зависит от формы хемосорбции. При одних формах адсорбции частица может находиться на поверхности в виде радикала или ион-радикала, в то время как при других формах адсорбции та же частица образует с поверхностью валентно-насыщенное соединение.

Наконец, следующий вывод — это изменение форм хемосорбции в результате локализации или делокализации электронов. При таком рассмотрении электроны кристаллической решетки оказываются непосредственными участниками химических процессов, протекающих на поверхности кристалла. Более того, они не только участники, но и регуляторы этих процессов. Концентрация свободных электронов может определять относительное преобладание той или иной хемосорбированной формы на поверхности, результатом чего могут явиться изменения скорости и направления процесса. Таким образом, реакции, протекающие на поверхности кристалла, могут регулироваться концентрацией свободных электронов или дырок на поверхности. Одни стадии реакции могут ускоряться, а другие замедляться по мере увеличения концентрации свободных электронов.

Отсюда вытекает возможность регулирования каталитического процесса на поверхности введением добавок и изменением условий реакции. Эти же положения позволяют объяснить возможный механизм действия вводимых добавок.

Следствием развиваемых представлений должно явиться наличие связи между адсорбционной и каталитической активностью полупроводника, с одной стороны, и его электропроводностью — с другой.

При образовании одноэлектронной связи валентный электрон атома хотя и зятанут в решетку катализатора, но остается локализованным у атома. Аналогичным образом возникновение двухэлектронной связи локализует электрон проводимости у хемосорбированной частицы, но в то же время он остается в решетке на определенном локальном уровне. Поскольку хемосорбированная частица и решетка катализатора представляют единую квантовомеханическую систему, рассматриваемую как единое целое, нельзя ставить вопрос о переходе электрона, если он остается внутри системы, кроме образования ионной связи.

Реакции на полупроводниках разделены на два класса: к одному классу относят реакции, ускоряемые электронами; это акцепторные реакции; второй класс составляют донорные реакции, ускоряемые дырками. Правильнее говорить о донорной или акцепторной стадиях реакции.

Каталитическая активность полупроводника при лимитирующей акцепторной стадии должна возрастать по мере увеличения электронной проводимости. Активность катализатора и его электропро-

водность увеличиваются с повышением концентрации электронов. В отношении же донорных стадий увеличение электронной проводимости будет сопровождаться понижением активности контакта. Поэтому всякая примесь, увеличивающая электронную проводимость, будет являться промотором акцепторной стадии и ядом для донорной стадии реакции.

Если реакция состоит из нескольких последовательных стадий, из которых одни принадлежат к акцепторному, а другие — к донорному типу, то может наблюдаться модифицирующее действие примеси. Если, например, реакция лимитируется акцепторной стадией, т. е. недостатком электронов, то введение примеси, увеличивающей концентрацию электронов, будет приводить к увеличению скорости реакции до тех пор, пока лимитирующей стадией реакции не станет донорная стадия. Тогда дальнейшее увеличение концентрации примеси будет резко тормозить скорость реакции. Следовательно, по отношению к данной реакции такая примесь при одной концентрации будет выступать в роли промотора, а при другой — в роли яда.

Далее, если реакция протекает в двух параллельных направлениях, из которых одно является акцепторным, а другое — донорным, то примесь будет изменять и селективность катализатора.

Одной из электронных характеристик полупроводника служит положение уровня Ферми. Для реакций, лимитирующихся донорной стадией, константа скорости реакции определится уравнением

$$k = k_1 e^{-(E_1 - \epsilon)/RT}. \quad (\text{VII.3})$$

Если же реакция лимитируется акцепторной стадией, то

$$k = k_2 e^{-(E_2 + \epsilon)/RT}. \quad (\text{VII.4})$$

Расстояние уровня Ферми от зоны проводимости  $\epsilon$  входит в качестве слагаемого в энергию активации реакции, определяя таким образом, при прочих равных условиях, скорость реакции или каталитическую активность полупроводника по отношению к данной реакции. Уровень Ферми выступает как регулятор не только каталитической, но и адсорбционной способности поверхности полупроводника.

Но нужно учитывать, что активность полупроводников зависит не только от полупроводниковых свойств: работы выхода, положения уровня Ферми, но и от энергии взаимодействия сорбируемой частицы с поверхностью. Эта энергия, включающая как кулоновские, так и обменные составляющие, зависит от электронной структуры катализатора и сорбируемой частицы и не может быть определена в рамках рассматриваемой теории. Если изменения этой энергии настолько малы, что ими можно пренебречь по сравнению с работой выхода электрона, например при введении очень малых концентраций добавок, сильно влияющих на положение уровня Ферми, зонная теория позволяет предвидеть изменение каталитических свойств. Положение уровня Ферми определяет активность катализатора, если энергетический спектр поверхности задан и ос-

тается неизменным. Поэтому можно ожидать корреляции между работой выхода и каталитической активностью, если сравниваются разные образцы одного и того же катализатора, при условии, что лимитирующие стадии реакции связаны с электронными переходами. Эти положения неприменимы при сравнении двух катализаторов, различающихся своей природой. Таким образом, если зависимость каталитической активности от положения уровня Ферми свидетельствует в пользу электронной теории, то отсутствие такой зависимости еще не говорит против теории.

В соответствии с электронной теорией катализа на полупроводниках воздействие на положение уровня Ферми и связанную с ним каталитическую активность возможно или при помощи наложения внешнего электрического поля, нормального к поверхности, или введением примесей внутрь кристалла или на его поверхность. Электронная теория позволила развить ряд новых положений о роли добавок, вводимых в катализатор.

Это можно рассмотреть на примере дырочного полупроводника NiO и электронного полупроводника ZnO. В NiO дырочная проводимость обусловлена избыточным против стехиометрии содержанием кислорода. Избыток кислорода в междоузлиях является акцепторной примесью, что приводит к переходу части ионов  $Ni^{2+}$  в решетке в ионы  $Ni^{3+}$ . Дырочная проводимость возникает как результат перехода электрона с  $Ni^{2+}$  на  $Ni^{3+}$ , что приводит к перемещению дырок. Введение в решетку NiO однозарядных ионов  $Li^+$  или  $Na^+$  и замещение ими ионов  $Ni^{2+}$  должно увеличивать электропроводность. Один положительный заряд ионов  $Li^+$  или  $Na^+$  не способен скомпенсировать отрицательные заряды соседних ионов кислорода, что вызовет переход  $Ni^{2+}$  в  $Ni^{3+}$  в соседних узлах решетки. С этой точки зрения двухзарядные ионы  $Zn^{2+}$  или  $Mg^{2+}$  не должны влиять на электропроводность, а трехзарядные ионы  $Fe^{3+}$  или  $Cr^{3+}$  должны уменьшать электропроводность, переводя часть  $Ni^{3+}$  в  $Ni^{2+}$ .

Те же добавки должны оказывать противоположное влияние на электропроводность ZnO, полупроводника *n*-типа. В ZnO электропроводность определяется избытком металла против стехиометрии. Это приводит к появлению ионов  $Zn^+$  в решетке и к возникновению электропроводности в результате перехода электронов с  $Zn^+$  на  $Zn^{2+}$ . Введение однозарядных ионов будет уменьшать концентрацию  $Zn^+$  и снижать электропроводность, а трехзарядные ионы, повышая концентрацию  $Zn^+$ , будут увеличивать электропроводность. В соответствии с рассмотренными изменениями электропроводности должна меняться каталитическая активность.

В реакции окисления CO введение  $Li^+$  снижает активность ZnO и NiO, а ионы  $Fe^{3+}$  повышают активность обоих катализаторов. Под действием катионов  $Li^+$  и  $Fe^{3+}$  изменяются энергия активации реакции и предэкспоненциальный множитель — осуществляется модифицирование катализаторов.

Следовательно, только такие изменения состава, которые влияют на электропроводность, вызывают и одновременное изменение каталитической активности.



Таким образом, на каталитическую активность влияют прежде всего ионы, несущие заряд, отличный от заряда катиона решетки. Такие ионы обладают модифицирующим действием и являются модифицирующими центрами. Модифицирование, в первую очередь, проявляется в изменении энергии активации каталитического процесса. На каталитическую активность оказывают влияние только добавки, существенно изменяющие электропроводность. Модифицирование каталитических свойств и электропроводности тесно связано с изменением концентрации свободных дырок и электронов в решетке. В подборе модифицирующих добавок и в характере их влияния на разные системы возможно установление закономерностей, связанных с электронным механизмом модифицирования и катализа. Эти закономерности характерны для процессов на примесных полупроводниках.

Однако при температурах промышленного катализа полупроводниковые катализаторы часто находятся в области собственной проводимости и проявляют ряд характерных свойств: 1) слабую зависимость каталитической активности от количества и характера введенной примеси; 2) связь каталитических свойств, в первую очередь, с энергетическими уровнями валентных электронов атома и размерами ионов, а через них с положением элементов, образующих катализатор, в периодической системе Д. И. Менделеева; 3) связь каталитических свойств с шириной запрещенной зоны полупроводника; 4) большие значения предэкспоненциального множителя; 5) сглаживание различий между *n*- и *p*-полупроводниками.

Поскольку ширина запрещенной зоны является энергетическим параметром процесса, с позиций энергетического соответствия мультиплетной теории следовало бы ожидать прохождения активности через максимум с изменением ширины запрещенной зоны.

#### **4. Коллективные и локальные взаимодействия в катализе. Роль координации в катализе**

Электронная теория катализа на полупроводниках, основанная на зонной теории твердого тела, рассматривает в основном коллективные взаимодействия. Каталитическая реакция трактуется как результат взаимодействия реагирующих веществ с электронами и дырками полупроводника, концентрация которых определяет наблюдаемую скорость процесса и зависит от коллективных свойств кристалла. Все химические свойства реагирующего вещества при этом сводятся к потенциалу ионизации или сродству к электрону, а химические особенности катализатора — к положению уровня Ферми. Применительно к такому сложному химическому явлению, как катализ, такой подход односторонен и наряду с коллективными необходимо учитывать локальные взаимодействия.

Природа локального взаимодействия определяется электронной структурой отдельного атома или иона поверхности в гетерогенном катализе, структурой изолированного или комплексного иона в гомогенном катализе. Ограниченность только коллективного подхода

проявилась в исследованиях по влиянию добавок на активность катализаторов, хотя электронная теория, рассматривая коллективные эффекты, не отрицает локальных взаимодействий. Так, в реакции окисления СО ион  $\text{Li}^+$  снижает активность дырочного полупроводника NiO и электронного полупроводника ZnO. В то же время электропроводность NiO повышается, а ZnO понижается. Тот же  $\text{Li}^+$  может различно влиять на скорость адсорбции кислорода на NiO и ZnO. Эти эффекты объясняются тем, что атомы лития, введенные в кристалл ZnO или NiO и образующие раствор замещения, могут сами выступать как центры адсорбции кислорода, определяя возможность локального взаимодействия в системе и увеличивая адсорбцию кислорода. С другой стороны, тот же литий, образующий раствор внедрения, выступает в роли акцепторной примеси, снижает уровень Ферми и определяет наличие коллективных взаимодействий.

В реакциях дейтерообмена водорода, гидрирования олефинов, окислений CO,  $\text{H}_2$  и простейших углеводородов на окислах металлов, а также при гидрогенолизе сероуглерода на сульфидах металлов IV периода установлена «двухпиковая» зависимость активности катализаторов от электронной структуры ионов, входящих в катализатор (рис. 32).

Каталитическая активность минимальна в начале периода на окислах  $\text{TiO}_2$  и  $\text{V}_2\text{O}_5$  (электронная конфигурация  $d^0$ ), в середине периода на  $\text{MnO}$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (структуры  $d^5$ ) и в конце периода на окислах  $\text{Cu}_2\text{O}$  и  $\text{ZnO}$  (структура  $d^{10}$ ). Максимумы активности соответствуют ионам с конфигурацией  $d^3$  и  $d^6-d^7$  ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ). Изменения активности совпадают с изменением энергии стабилизации кристаллическим полем, которая минимальна для конфигураций  $d^0$ ,  $d^5$ ,  $d^{10}$  и максимальна для структур  $d^3$  и  $d^7-d^8$ . Энергия стабилизации кристаллическим полем определяется электронной структурой отдельного иона в комплексе. Эти данные подтверждают локальные взаимодействия в катализе.

С этих позиций активация молекул в каталитических реакциях определяется образованием комплексов в результате их присоединения к отдельным ионам катализатора, так же как это происходит в комплексных ионах в растворе или в кристаллической решетке. При таком подходе хемосорбционная связь и активация локальны, а макроскопические коллективные свойства играют второстепенную роль.

Хемосорбция на катионе переходного металла подобна реакции комплексообразования с увеличением числа лигандов, причем одним из лигандов будет адсорбированная молекула, а остальными —

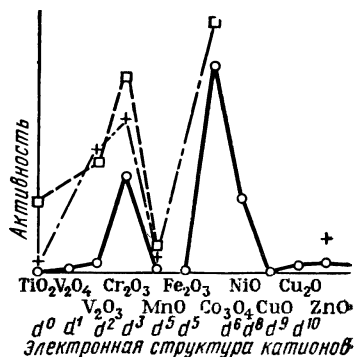


Рис. 32. Каталитическая активность ряда окислов металлов:  $\circ$  — обмен  $\text{H}_2$  на  $\text{D}_2$ ;  $\square$  — диспропорционирование циклогексена;  $+$  — дегидрирование пропана

ионы кристаллической решетки. При такой адсорбции происходит увеличение координационного числа, что повышает энергию стабилизации кристаллическим полем.

Такой подход к явлениям адсорбции и катализа позволяет объяснить: 1) сходство в каталитическом действии одних и тех же элементов в виде простых твердых тел (металлы), в виде их твердых соединений (окислы, сульфиды и т. д.) и в виде сольватированных ионов в растворе; 2) роль хемосорбции в катализе; 3) особое место переходных элементов в катализе без использования спорной модели  $d$ -зоны. Развитые представления позволяют использовать достижения теории гомогенного катализа и химии координационных соединений в гетерогенном катализе и сближают взгляды на механизм различных типов катализа.

Применение теории кристаллического поля и поля лигандов к структуре комплексов приводит к одинаковым результатам. Лиганды, имеющие  $\pi$ -связи, взаимодействуют с заполненными  $d$ -орбиталями с образованием дативной связи. Поэтому лучшими катализаторами для олефиновых и ацетиленовых углеводородов являются ионы с конфигурацией  $d^0$ :  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pt}^0$ . В реакции полимеризации олефинов наиболее активны соединения катионов с конфигурацией  $d^1$ :  $\text{Ti}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{5+}$ ,  $\text{Mo}^{5+}$ .

Вероятность локальных взаимодействий подтверждена и при исследовании каталитических реакций на разбавленных твердых растворах ионов переходных металлов в твердых матрицах. Чтобы ослабить коллективное взаимодействие между ионами переходных металлов, адсорбцию и катализ изучали на ионах переходных металлов, разведенных в твердой матрице. Так, например, удобным оказалось разбавить окисел металла типа  $\text{MeO}$  ( $\text{Ni}$ ,  $\text{CoO}$ ) в матрице  $\text{MgO}$ , неактивной в исследуемой реакции. Для окислов типа  $\text{Me}_2\text{O}_3$  ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) можно использовать в качестве матрицы  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . К подобным системам относятся: 1) разбавленные растворы окислов переходных и непереходных металлов; 2) соли переходных металлов; 3) цеолиты, обменявшие ионы  $\text{H}^+$  или  $\text{Na}^+$  на ионы переходных металлов.

В реакции разложения  $\text{N}_2\text{O}$  на твердых растворах  $\text{NiO}$  в  $\text{MgO}$  показано, что катализатор, содержащий 1%  $\text{NiO}$ , более активен, чем катализатор с 10%  $\text{NiO}$ . Чистая  $\text{NiO}$  менее активна, чем эти твердые растворы.

Следовательно, наблюдается рост атомной каталитической активности (активности на один атом или ион) в таких областях разведения, когда коллективное взаимодействие практически исключено. Это показывает, что перенос электронов по зонам проводимости не всегда обязателен для катализа и более важны свойства индивидуального катиона.

В создании поверхностно-активных структур в гетерогенном катализе важную роль играет координация. Активность окиснохромовых катализаторов на носителях в реакции полимеризации этилена пропорциональна концентрации ионов  $\text{Cr}^{5+}$ . Активными центрами полимеризации служат ионы  $\text{Cr}^{5+}$  в тетраэдрической ко-

ординации. С изменением природы носителя меняется и координация ионов  $\text{Cr}^{5+}$  от тетраэдрической на  $\text{SiO}_2$  к октаэдрической на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , причем в первом случае они более активны, чем во втором.

Для ионов кобальта в  $\text{MgO}$  и в магнийкобальтовой шпиннели при помощи спектральной рентгенокопии установлена октаэдрическая и тетраэдрическая координации в твердых растворах, причем кобальт в октаэдрической координации на два-три порядка активнее по сравнению с теми же ионами в тетраэдрической координации. Отсюда следует, что поверхностные ионы кобальта, ответственные за каталитические свойства системы, соответствуют ионам кобальта в октаэдрической координации.

Разные грани кристалла одного и того же металла проявляют различную каталитическую активность в зависимости от координации поверхностных атомов.

Наиболее детально роль координации при гидрировании на металлах в жидкой фазе рассмотрена Д. В. Сокольским и Я. А. Дорфманом. Предлагаемая концепция не конкретизирует вопрос об участии строго определенных орбиталей металла и реагирующих веществ в процессах адсорбции и катализа, но позволяет достаточно надежно прогнозировать катализаторы для заданной реакции, а также позволяет объяснить роль и влияние посторонних катионов в растворе на свойства катализаторов, предсказать влияние эффекта сольватации, давления водорода и т. п.

С позиций координационной химии уточняются представления об энергетическом и структурном соответствии в различного типа каталитических процессах.

Отличительной особенностью координационной теории адсорбции и гидрогенизации на металлах является представление об образовании на поверхности достаточно устойчивой пленки кластерных соединений, на несколько порядков меняющей электропроводность катализаторов. В состав поверхностных соединений входят реагирующие вещества гидрогенизации (непредельные соединения, водород), растворитель и ионы, присутствующие в растворе. Адсорбционная и каталитическая активность металлов — катализаторов жидкофазной гидрогенизации — определяется составом этого кластерного чехла. Каталитический цикл развивается на этих кластерных соединениях, значительно понижающих эффективный заряд металла.

С рассматриваемых позиций хемосорбция представляет собой координацию реагирующих веществ на вакантных местах кластерной поверхности или является результатом замены одних лигандов в кластере на другие. Поскольку лиганды увеличивают или уменьшают электронную плотность на металле, то донорные лиганды способствуют образованию кластеров и повышению энергии связи металл — металл. Энергия связи металл — металл возрастает также с увеличением числа внешних  $d$ -электронов. Отсюда следует вывод, что адсорбция молекул с акцепторными свойствами ( $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}$ , алкины, алкены, диены, нитросоединения и др.) снижает энергию связи металл — металл поверхностных атомов ме-

талла. От природы лигандов зависит не только устойчивость кластерных соединений, но и число атомов металла в кластере.

В координационной теории реакцию между реагирующими веществами (водородом и непредельной молекулой при гидрогенизации) можно рассматривать как взаимодействие лигандов, присоединенных к одному и тому же иону или атому катализатора. Через центральный атом происходит обмен электронами с изменением его степени окисления (комплексы с переносом заряда).

Специфические особенности данной теории можно рассмотреть на примере образования химических связей в этиленовом комплексе платины (рис. 33):

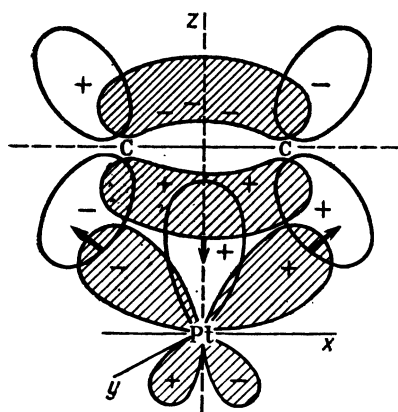
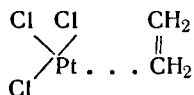


Рис. 33. Взаимодействие электронных орбиталей в системе металл-олефин

Координация этилена может происходить как за счет  $\sigma$ -связи, образующейся при взаимодействии заполненной связывающей  $\pi$ -орбитали этилена с вакантной гибридной ( $s, p_z, d_{z^2}$ )-орбиталью металла, так и за счет  $\pi$ -связи, возникающей при взаимодействии заполненной ( $p_x, d_{xz}$ )-гибридной орбитали металла с пустой разрыхляющей  $\pi^*$ -орбиталью этилена. При образовании  $\sigma$ -связи этилен выступает как донор электронов, а при образовании  $\pi$ -связи — как акцептор электронов. При подобном связывании на  $\pi$ -связывающей орбитали этилена возникает дефицит отрицательного заряда, электронная

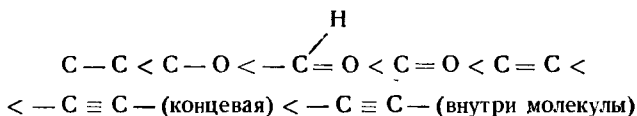
плотность уменьшается, на  $\pi^*$ -разрыхляющей орбитали — избыток отрицательного заряда, а в целом молекула поляризуется.

Уменьшение электронной плотности на  $\pi$ -связывающих орбиталях и увеличение ее на  $\pi^*$ -разрыхляющих орбиталях вызывает переход молекулы в возбужденное реакционноспособное состояние. Таким образом, при координации, во-первых, разрыхляется связь между атомами самого лиганда, во-вторых, молекула переходит в возбужденное состояние. Третьим важным результатом координации является изменение строения адсорбируемой молекулы.

Металл и адсорбируемая молекула (рис. 33) проявляют склонность как к  $\sigma$ -, так и к  $\pi$ -связыванию. Подобные вещества в данной координационной теории называются бифилами. Если  $\sigma$ -связывание преобладает над  $\pi$ -связыванием, то такие вещества называются нуклеофильными бифилами. При обратном соотношении частицы называются электрофильными бифилами.

Склонность металлов и реагирующих веществ к  $\sigma$ - и  $\pi$ -связыванию можно количественно оценить с учетом таких характеристик системы, как окислительно-восстановительные потенциалы металла и неопределенного соединения, электроотрицательности и электроположительности металла или катиона, констант устойчивости образующихся комплексов, поляризуемости молекул и ионов и т. п. С учетом этих характеристик все адсорбирующиеся вещества (в том числе и ионы в растворе) разделены на четыре группы, внутри которых  $\sigma$ -взаимодействие уменьшается при переходе от I к IV группе, а  $\pi$ -взаимодействие растет в том же направлении. При этом из-за структуры ограничений (симметрия орбиталей) хорошо реагируют между собой частицы одной группы, а частицы разных групп реагируют слабее.

Поляризуемость органических молекул, т. е. подвижность электронов, существенно больше для  $\pi$ -связей, чем для  $\sigma$ -связей, и растет с увеличением длины  $\pi$ -электронной системы. Поляризуемость органических молекул на металлах симбатна рефракции, которую нетрудно рассчитать. Это позволило построить ряд адсорбционной способности реагирующих связей на металлах-катализаторах гидрирования, который хорошо согласуется с экспериментальными данными:



Для реакций, осуществляющихся с промежуточным образованием комплекса с переносом заряда, можно в первом приближении предсказать возможную скорость реакции, используя уравнение

$$\lg k = \lg k_0 + \gamma^{-1} a (E_M^0 - E_L^0) - \gamma \left( \lg \frac{\alpha_m}{\alpha'_m} - \lg \frac{\pi}{\pi'} \right), \quad (\text{VII.5})$$

где  $k$  — константа скорости реакции;  $k_0$  — постоянная;  $\gamma^{-1} = nF/RT$ ;  $E_M^0$  и  $E_L^0$  — стандартные окислительно-восстановительные потенциалы металла и лиганда;  $\alpha_m$ ,  $\alpha'_m$ ,  $\pi$ ,  $\pi'$  — константы устойчивости комплексов, образованных лигандами и реагирующими веществами с окисленной и восстановленной формами металла. Разность  $E_M^0 - E_L^0$  характеризует склонность к  $\sigma$ -взаимодействию, а разность логарифмов констант устойчивости определяет степень  $\pi$ -взаимодействия.

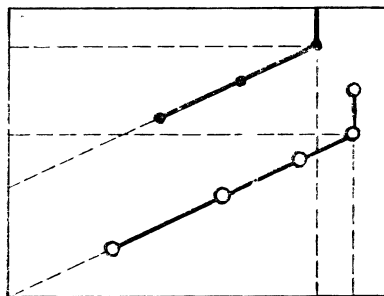
Оптимальная каталитическая система согласно координационной теории характеризуется максимальной бифильностью по отношению к реагентам. Для увеличения селективности процесса следует повысить бифильность катализатора к нужному соединению и понизить ее к побочному продукту. Бифильность каталитической системы можно регулировать изменением электроотрицательности металла, сплава, носителя, растворителя и химического потенциала реагентов.

Координационная теория гидрирования в отличие от других гипотез позволяет прогнозировать характер влияния бифильности растворителя, реагирующих веществ, катализатора, носителя и химического потенциала реагентов на скорость и селективность гидрирования в растворах.

Отмечая перспективность теории поля лигандов и локальных взаимодействий для решения ряда вопросов катализа, необходимо предостеречь от механического переноса этих закономерностей на хемосорбцию и гетерогенный катализ. Это было бы такой же крайностью, как использование одних лишь коллективных характеристик твердых тел. Использование только локальных взаимодействий ограничено вследствие того, что степень заполнения электронных  $d$ -орбиталей различна для поверхностных и объемных атомов катализаторов.

Соотношение коллективных и локальных взаимодействий в гетерогенном катализе необходимо определять на основе экспериментальных и теоретических разработок. Нужно учитывать проявление атомом активного центра строго определенной степени окисления на фоне коллективных свойств кристалла. Это положение, вытекающее из энергетического соответствия, развито в теориях Баландина, Кобозева. Вероятность локального взаимодействия должна зависеть и от числа атомов в активном центре согласно принципам структурного соответствия. Поэтому взаимодействие в катализе локально, но следует учитывать, в какой степени коллективные свойства кристалла влияют на интенсивность этого взаимодействия.

# ГЛАВА 8



## Методы исследования катализаторов, природа адсорбционной связи и каталитических реакций

Благодаря быстрому возникновению новых и усовершенствованию существующих методов исследования и успехам в области физики и химии твердого тела наши сведения о катализаторах пополняются буквально с каждым днем. В настоящее время применение оптической спектроскопии, радиоспектроскопии и других физических методов позволяет более определенно, чем ранее, говорить об электронном строении, о химической природе активных центров и даже об их пространственной структуре. То же можно сказать и о первичных стадиях превращений катализируемых веществ. И здесь также оказалось возможным при помощи физических методов перейти от гипотетических схем к прямому наблюдению и создать достаточно определенное представление о состоянии реагирующих веществ на поверхности катализатора, как и об его участии в каталитической реакции.



## 1. Определение удельной площади поверхности катализаторов

Важнейшее значение для катализа имеют площадь поверхности и пористость катализатора. Структура пор влияет на доступность и стабильность поверхности, стойкость против отравления, селективность и теплопроводность.

Для определения удельной площади поверхности однокомпонентных катализаторов наиболее широко используется низкотемпературная полимолекулярная физическая адсорбция, теория которой развита Брюнауэром — Эмметом — Теллером (метод БЭТ).

Эта теория приводит к уравнению

$$\frac{p}{v(p_0 - p)} = \frac{1}{v_m c} + \frac{(c-1)}{v_m c} \frac{p}{p_0} \quad (\text{VIII.1})$$

или если принять, что  $x = p/p_0$ , то

$$\frac{1}{v(1-x)} = \frac{1}{v_m} + \frac{1}{v_m c} \frac{(1-x)}{x}, \quad (\text{VIII.2})$$

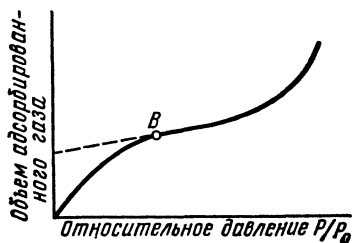


Рис. 34. Нахождение точки В для оценки площади поверхности адсорбента

где  $v$  — объем адсорбированного газа при равновесном давлении  $p$ ;  $p_0$  — давление насыщенного пара;  $v_m$  — объем монослоя;  $c$  — постоянная. Если теория БЭТ применима, то графическая зависимость изменения величины  $p/[v(p_0 - p)]$  от  $p$  и  $p/p_0$  или зависимость изменения  $1/[v(1-x)]$  от  $(1-x)/x$  дают прямую линию, точка пересечения которой с осью ординат соответствует обратному объему монослоя  $v_m$ . В условиях полимолекулярной адсорбции

особенно важно выделить на изотерме адсорбции точку В, в которой осуществляется переход от завершеного монослоя к преимущественной адсорбции во втором слое (рис. 34). Теория БЭТ представляет собой аналитический метод нахождения точки В. Если удельная площадь поверхности адсорбента достаточно велика (несколько квадратных метров на грамм адсорбента), то для определения поверхности можно использовать адсорбцию азота. При температурах  $-195^\circ\text{C}$  азот дает большие значения константы  $c$  (вследствие больших теплот адсорбции). Для определения малых площадей поверхности ( $\text{см}^2/\text{г}$ ) предпочтительнее использовать криптон, ксенон, аргон, давление насыщенных паров которых достаточно мало. Это позволяет достичь значений  $p/p_0$ , пригодных при работе с обычными объемными установками. Для большинства систем уравнение БЭТ применимо в области значений  $p/p_0$  от 0,05 до 0,3. Число молекул в монослое может быть получено из величины  $v_m$ . Для определения удельной площади поверхности необ-

Молекулярные площади некоторых газов

Газ	Температура, °С	Площадь × ×10 <sup>-16</sup> , см <sup>2</sup>
H <sub>2</sub>	—253	8,3
CH <sub>4</sub>	—183	16,0
N <sub>2</sub>	—196	15,4
O <sub>2</sub>	—183	14,6
CO	—183	16,3
Ne	—253	10,0
Ar	—195	14,6
Ar	—183	15,6
Kr	—195	18,5

ходимо знать эффективную площадь, приходящуюся на одну молекулу адсорбата в плотном монослое. Определение площади молекулы в монослое — задача довольно сложная, поскольку эта площадь может меняться вследствие различий в ориентации, упаковке и силе взаимодействия с поверхностью. Значения эффективных площадей молекул приведены в табл. 7.

Метод БЭТ не пригоден для раздельного определения площадей поверхностей катализаторов на носителях. В этом случае предпочтительнее применение методов, основанных на использовании высокотемпературной хемосорбции (0°С и выше) таких газов, как водород, окись углерода, кислород. Для определения количества адсорбированного вещества используются объемные адсорбционные или хроматографические методы.

## 2. Спектроскопические методы

**Инфракрасная спектроскопия.** Широкое применение инфракрасной спектроскопии основано на том, что некоторые химические связи и группы атомов дают в инфракрасном спектре полосы поглощения при приблизительно одной и той же частоте независимо от молекулы, в которой имеется данная связь или данная группа. Например, полоса валентных колебаний свободной ОН-группы обычно находится около 3600—3700 см<sup>-1</sup>, полоса валентных колебаний связи N—H в области 3300—3400 см<sup>-1</sup>, связи C—H в алифатических соединениях — около 2850—3000 см<sup>-1</sup>, а карбонильные группы в различных соединениях дают обычно интенсивную полосу поглощения вблизи 1700 см<sup>-1</sup>.

Метод записи спектров адсорбированных на поверхности молекул представляет собой одно из самых замечательных достижений химии поверхности. Основное достоинство этого метода заключается в возможности непосредственно на поверхности катализатора детально исследовать структуру хемосорбированных соединений. Если на поверхности одновременно образуется несколько различных форм соединений, ИК-спектроскопия позволяет оценивать количество и изучать поведение отдельно каждой из этих форм.

ИК-спектроскопия хемосорбированных молекул может быть использована для непосредственного изучения каталитических превращений молекул.

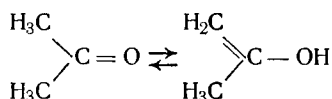
ИК-спектроскопия позволяет проводить разграничение между физической адсорбцией и хемосорбцией. Наблюдение новой поло-

сы поглощения можно всегда считать доказательством хемосорбции. В то же время, исходя из отсутствия новых полос поглощения, еще нельзя заключить, что хемосорбция отсутствует: может оказаться, что образующаяся связь не будет проявляться в инфракрасной области спектра. При адсорбции этилена на пористом стекле было установлено, что адсорбированная фаза дает инфракрасный спектр поглощения, весьма близкий к спектру жидкого этилена. Это дает основание заключить, что этилен адсорбируется физически.

Обнаружение новой полосы поглощения означает образование на поверхности промежуточного соединения. Однако наблюдение этой полосы еще не доказывает, что соответствующий промежуточный продукт важен для течения каталитической реакции. Так, инфракрасные спектры, полученные при адсорбции смеси ацетона и кислорода на окиси никеля, показывают наряду с полосами карбонильной группы наличие полосы окисленной энольной группы  $C=O^-$ , а также карбоксильной группы



Первая из них указывает на существенный сдвиг равновесия вправо:

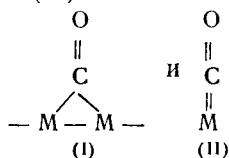


Вторая полоса свидетельствует о дальнейшем окислении карбонильного углерода в карбоксильный. В газовой фазе органические кислоты не появляются, т. е. карбоксильная группа и енольная форма представляют собой тупиковые формы. Таким образом, каталитическое окисление произошло однократно и не сопровождалось освобождением соответствующего активного участка. При применении ИК-спектроскопии к изучению адсорбированного состояния необходимо подбирать адсорбенты и катализаторы, достаточно прозрачные в исследуемой области спектра. Окисные адсорбенты сами пропускают излучение в области  $4000-1200 \text{ см}^{-1}$ . Металлы в виде сплошных напыленных пленок почти полностью отражают, а металлические черни с частицами малых размеров почти полностью поглощают излучение. Частичное преодоление этих трудностей возможно при помощи отраженных инфракрасных спектров. Более перспективна методика нанесения частиц металла очень малых размеров на тонко измельченный прозрачный носитель типа силикагеля или окиси алюминия с достаточно развитой поверхностью.

Трудности связаны также с необходимостью изучения спектра адсорбированных молекул на фоне сильного поглощения или рассеяния излучения самим адсорбентом. Следствием этого является относительно низкая концентрационная чувствительность. ИК-

спектроскопии. Это не позволяет изучать хемосорбцию при низких заполнениях поверхности.

Поверхностные хемосорбированные образования не могут быть выделены в виде индивидуальных химических соединений. Поэтому интерпретация их спектров целиком основана на сопоставлении со спектрами соединений, структура которых хорошо известна. Особенно сложна интерпретация спектров, когда на поверхности одновременно образуется несколько различных форм хемосорбированных соединений, а поглощение света катализатором ограничивает доступную для изучения область спектра. Так, например, по инфракрасным спектрам хемосорбированной окиси углерода на металлах было показано образование двух главных типов связей: мостиковой (I) и линейной (II):



Обе формы наблюдались на Pt, Pd, Rh, Ni, тогда как на Cu и Fe были обнаружены только соединения с линейной формой. Спектр окиси углерода на никеле имеет две интенсивные полосы поглощения в области  $2000 \text{ см}^{-1}$  и слабую полосу около  $435 \text{ см}^{-1}$ . Последняя отнесена к колебанию связи Ni—C между CO и поверхностью металла по аналогии с частотой  $422 \text{ см}^{-1}$  в карбониле никеля. Полосы  $2080$  и  $1940 \text{ см}^{-1}$  относят к валентным колебаниям связи углерод — кислород молекул CO, адсорбированных на одном или двух атомах никеля соответственно, опять-таки по аналогии со спектрами карбониллов металлов, имеющих линейные и мостиковые группы CO. Однако детальное исследование показало, что каждая из этих полос имеет сложное строение и представляет собой наложение нескольких полос, отвечающих адсорбции CO на разных центрах.

Несмотря на экспериментальные трудности, инфракрасная спектроскопия позволяет получить ценную информацию о процессах на поверхности.

Например, при адсорбции этилена на поверхности металлов происходит раскрытие двойной связи с образованием двух связей с атомами поверхности металла. Очень слабая полоса поглощения при  $3020 \text{ см}^{-1}$  указывает на то, что также протекает диссоциативная адсорбция.

Применение ИК-спектроскопии позволило установить, что разложение муравьиной кислоты на металлах происходит через промежуточное образование поверхностного формиатного иона, а окисление CO в  $\text{CO}_2$  — через образование иона  $\text{CO}_3^-$ , координационно связанного с поверхностью.

**Спектры адсорбированных веществ в видимой и ультрафиолетовой областях спектра, или электронная спектроскопия.** Изучение инфракрасных спектров в основном применялось при исследовании

адсорбции относительно простых молекул, подобных молекула окиси углерода или этана. В то же время ультрафиолетовые спектры, обусловленные электронными переходами, могут оказаться наиболее ценными для характеристики более сложных частиц часто встречающихся в качестве промежуточных соединений в каталлизе.

Наиболее успешно используется этот метод для исследования алюмосиликатных катализаторов крекинга и окисных катализаторов в связи с возможностью возникновения на них в процессе хемосорбции заряженных форм адсорбированных веществ. Исследования спектров поглощения адсорбированных молекулярных ионов ароматических аминов и ароматических углеводородов с конденсированными ядрами показали присутствие на поверхности алюмосиликатных катализаторов сильных кислотных центров двух типов: электроноакцепторных (льюисовских) и протонодонорных (бренстедовских). При адсорбции молекул на кислотных центрах образуются молекулярные ионы в результате контакта молекул с поверхностью при комнатной температуре. При этом возникали молекулярные ионы двух типов:  $MH^+$  — в результате присоединения к молекуле поверхностного протона (бренстедовские центры), и  $M^+$  — при отрыве одного электрона от молекул (льюисовские центры). Появлялась возможность устанавливать не только заряженные формы адсорбированных молекул, но и распределение двух типов активных центров на поверхности.

Спектры  $MH^+$  на поверхности идентифицируются обычно сопоставлением со спектрами тех же соединений в растворах сильных минеральных кислот. Интерес представляет сравнение спектров молекул на исходном катализаторе и на модифицированном катализаторе.

**Спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).** Метод ЭПР — чувствительный метод обнаружения неспаренных электронов. Метод основан на резонансном поглощении энергии веществом с неспаренными электронами в сильном магнитном поле под действием радиочастот. Метод ЭПР чрезвычайно перспективен при изучении элементарных актов адсорбции; при изучении природы активных центров окисных катализаторов (индивидуальных и на носителях); при изучении строения металлосодержащих комплексных гомогенных катализаторов; при изучении чисто радикальных реакций на твердых поверхностях; при изучении действия ионизирующей радиации на катализатор и каталитические реакции; при изучении металлических катализаторов на носителях (В. В. Воеводский и др.). Этот метод ЭПР может оказать существенную помощь при установлении природы и строения активных центров и выявлении механизма их взаимодействия с реагирующими веществами, а также при изучении активных промежуточных продуктов каталитических реакций.

Поскольку ЭПР измеряет только парамагнитные частицы, то изучение адсорбции методом ЭПР в первую очередь должно касаться адсорбции: а) парамагнитных частиц на диамагнитных по-

верхностях и б) диамагнитных частиц на парамагнитных поверхностях. В первом случае изучается сигнал ЭПР от парамагнитной частицы, например  $R^{\bullet}$ , во втором — изучается изменение сигнала ЭПР атома катализатора. Изменение сигнала ЭПР при адсорбции компонентов реакции на поверхности катализатора, а также во время реакции позволяет сделать заключение о характере взаимодействия реагирующих молекул с активными центрами и о механизме реакции. Исчезновение сигнала ЭПР или появление вместо одного сигнала другого означает, например, изменение валентного состояния активного центра. Незначительное изменение параметров сигнала говорит о каком-то более слабом взаимодействии.

При адсорбции диамагнитных молекул на диамагнитных поверхностях можно обнаружить распаривание электронов адсорбированных частиц (или атома поверхности) с образованием ион-радикалов. Таким путем было показано, что при адсорбции кислорода на полупроводниках все адсорбированные молекулы кислорода переходят в новое парамагнитное состояние и что одна из форм адсорбции кислорода образована радикалом перекисного типа.

При исследовании катализаторов наибольший успех достигнут пока в области изучения окиснохромовых катализаторов полимеризации этилена (В. Б. Казанский). Активность этих катализаторов связана с входящими в их состав ионами  $Cr^{5+}$  (рис. 35). Непосредственное участие ионов  $Cr^{5+}$  в реакциях было подтверждено изучением методом ЭПР взаимодействия ионов  $Cr^{5+}$  с водой, этиленом, спиртами, альдегидами и т. п.

Методом ЭПР можно изучить влияние природы носителя на структуру активных центров. При переходе от одного носителя к другому форма сигнала существенно меняется. Это объясняется тем, что носители имеют различную кристаллическую структуру и что, стабилизируясь на них, ионы  $Cr^{5+}$  попадают в кристаллическое поле иной симметрии, вызывающей изменение формы сигнала ЭПР.

Метод ЭПР-спектроскопии является мощным методом исследования механизма гетерогенного катализа, который позволяет в комбинации с другими методами подойти к установлению природы элементарного акта катализа, структуры активных центров и природы активных промежуточных образований. Наряду с этим следует отметить и значительные затруднения в интерпретации опытных данных.

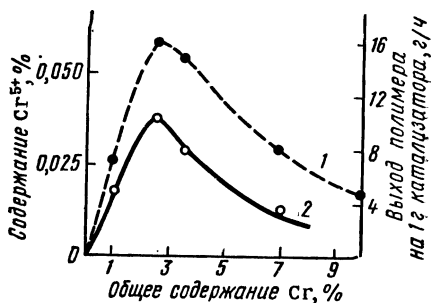


Рис. 35. Зависимость удельной каталитической активности (1) и количества  $Cr^{5+}$  (2) в окиснохромовых катализаторах полимеризации этилена от общего содержания хрома в катализаторе

### 3. Метод термодесорбции

Метод термодесорбции для исследования гетерогенных каталитических систем используется в двух вариантах. Метод вспышки или флеш-десорбции, связан с десорбцией вещества в вакуум в результате мгновенного нагрева образца электрическим током. Поэтому в качестве объектов исследования могут применяться только металлы и притом тугоплавкие. Последующий анализ продуктов десорбции осуществляется большей частью масс-спектрографически.

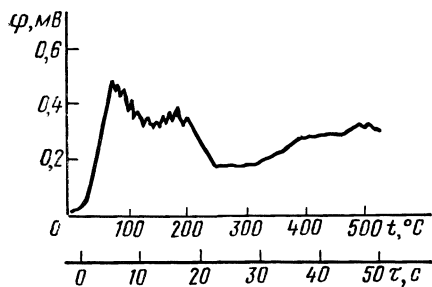


Рис. 36. Термодесорбционная хроматограмма этилена, адсорбированного на  $Al_2O_3$

Этот метод применяют для того, чтобы подтвердить наличие различного типа связей при адсорбции простых молекул, таких, как азот и окись углерода, на чистых металлических поверхностях.

Большие перспективы открывает хроматографическое исследование термодесорбции. Десорбция вещества осуществляется в токе газа-носителя с высокой теплопроводностью (гелий, аргон или водород) при равномерном (линейном)

повышении температуры катализатора. Продукты десорбции анализируют хроматографически.

Строго заданный линейный нагрев образца — важнейшее условие термодесорбционного метода.

Если десорбция проводится в условиях, приближающихся к условиям обычных каталитических систем, то это позволяет осуществить изучение не только металлов, но и окислов и катализаторов на носителях. На рис. 36 приведена термодесорбционная хроматограмма этилена, адсорбированного на окиси алюминия. На хроматограмме наблюдаются два пика десорбции этилена, отвечающие температурам  $80$  и  $200^{\circ}C$ , что отвечает наличию двух типов центров адсорбции на поверхности окиси алюминия.

При непрерывном возрастании температуры системы степень заполнения поверхности  $\theta$  является непрерывной функцией двух переменных:  $t$  (времени) и  $T$  (температуры). Если температура системы линейно возрастает со временем, так что

$$T = T_0 + \beta t, \quad (\text{VIII.3})$$

где  $\beta$  — скорость нагрева ( $\text{град} \cdot \text{мин}^{-1}$ );  $T$  — температура в момент времени  $t$ ;  $T_0$  — начальная температура, и если  $\partial\theta/\partial t \gg \partial\theta/\partial T$  (условие, позволяющее пренебречь повторной адсорбцией), то изменение степени заполнения может быть выражено уравнением

$$\frac{d^2\theta}{dt^2} = \frac{\partial^2\theta}{\partial t^2} + \beta \frac{\partial^2\theta}{\partial t \partial T}. \quad (\text{VIII.4})$$

С другой стороны, скорость адсорбции на однородной поверхности описывается уравнением

$$-v_m \frac{d\theta}{dt} = k_0 \theta e^{-E_g/RT}, \quad (\text{VIII.5})$$

где  $k_0$  — константа процесса десорбции;  $E_g$  — энергия активации десорбции;  $v_m$  — емкость монослоя (при  $\theta=1$ ).

При  $T=T_{\text{макс}}$  (температура максимума)  $d^2\theta/dt^2=0$ , уравнения (VIII.4) и (VIII.5) приводят к выражению

$$\frac{E_g \beta v_m}{RT_{\text{макс}}^2 k_0} = e^{-E_g/RT}, \quad (\text{VIII.6})$$

которое можно преобразовать в уравнение

$$2 \lg T_{\text{макс}} - \lg \beta = \frac{E_g}{2,3RT_{\text{макс}}} + \lg \frac{E_g v_m}{Rk_0}. \quad (\text{VIII.7})$$

С изменением скорости нагрева  $\beta$  меняется и положение максимума, т. е. величина  $T_{\text{макс}}$ . При этом условии уравнение (VIII.7) является уравнением прямой и зависимость левой части уравнения (VIII.7) от  $1/T_{\text{макс}}$  должна представлять прямую линию, по тангенсу угла наклона которой и по пересечению ее с осью ординат можно определить  $E_g$  и  $k_0/v_m$ .

Наиболее перспективным оказалось применение метода термодесорбции к изучению адсорбции водорода на металлических катализаторах, в том числе и на носителях. Этот метод позволил получить сведения об энергии связи водорода с поверхностью и формах его адсорбции для большинства металлических катализаторов гидрирования.

Особенно эффективным оказалось применение метода термодесорбции к изучению смешанных металлических катализаторов на носителях. Здесь удается четко проследить за изменением количества водорода, адсорбированного в различных формах на поверхности, и установить зависимость между активностью катализатора при гидрировании различного типа непредельных соединений и наличием определенной формы водорода на поверхности. На рис. 37 приведены данные по гидрированию ацетона и хинона на катализаторах Pd—Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> различного состава с изменением содержания различных форм водорода на поверхности. Скорость гидри-

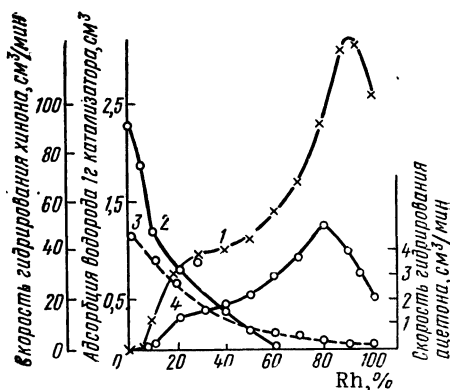


Рис. 37. Адсорбция водорода (1, 2) и скорость восстановления *n*-бензохинона (3), ацетона (4) на Pd—Rh катализаторах на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (сумма металлов 5%)



рования ацетона проходит через максимум при содержании 80% родия. Аналогично меняется количество водорода, десорбирующего при 100—120° С. Скорость восстановления *n*-бензохинона на этих катализаторах убывает с уменьшением содержания более прочно связанного водорода ( $t_{\text{дес}} > 300^\circ \text{C}$ ).

Метод термодесорбции является весьма эффективным методом исследования катализаторов и форм адсорбции реагирующих веществ, расширяющим возможности подбора оптимальных катализаторов для заданных реакций.

#### **4. Электрохимические методы исследования катализаторов и механизма реакций каталитического гидрирования**

Катализ осуществляется на границе раздела фаз. Поэтому параметры, отражающие влияние изменения свойств границы раздела фаз на общие свойства системы, могут служить надежными методами контроля каталитических процессов. Как отмечено Фрумкиным, на границах раздела фаз возникают свободные заряды, притягивающие заряды противоположного знака и образующие двойной электрический слой, что определяет возникновение электрохимического потенциала в системе. Электрохимический потенциал системы является хотя и не единственным, но, вероятно, важнейшим параметром, характеризующим свойство и строение границы раздела фаз.

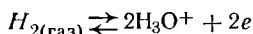
Осуществление реакции на поверхности катализатора вызывает изменение строения границы раздела катализатор — раствор или катализатор — газ и соответствующее изменение потенциала системы. Поэтому электрохимические (потенциометрический) методы весьма перспективны для исследования катализаторов и каталитических реакций с участием электромоторно-активных газов (водород, кислород, галогены и т. д.).

Электрохимические методы позволяют улавливать влияние объемных свойств катализатора на его поверхностные свойства, т. е. делать определенные выводы о соотношении объемных и поверхностных свойств в катализе. Любая добавка к катализатору, если она изменяет его объемные свойства, вызовет соответствующее изменение потенциала катализатора в ходе реакции. На данном этапе развития метода изменение потенциала катализатора позволяет судить не только о качественном характере влияния вводимых добавок, но устанавливать и количественные характеристики. Действие вводимых добавок прежде всего проявляется в изменении энергии связи реагирующих веществ с катализатором, что определяет изменение его потенциала.

Не меньшее значение приобретают электрохимические методы и при исследовании влияния природы растворителя. Замена одного растворителя на другой прежде всего проявляется в изменении строения границы раздела металл — раствор. Поскольку величина измеряемого потенциала определяется строением границы раздела, то электрохимические методы позволяют наиболее точно судить о

влиянии природы растворителя на течение каталитических процессов.

**Катализаторы гидрирования как обратимые водородные электроды.** Применение электрохимических методов к исследованию катализаторов гидрирования в жидкой фазе позволило установить, что данные катализаторы, насыщенные водородом, ведут себя как обратимые водородные электроды. Водородный электрод — окислительно-восстановительный электрод, на котором устанавливается равновесие между электронами металла, ионами водорода в растворе и растворенным молекулярным водородом. Активность последнего фиксируется известным парциальным давлением водорода в газовой фазе. Термодинамически равновесный обратимый водородный потенциал на границе катализатор — раствор определяется суммарным процессом



(для водных растворов) и может быть рассчитан по изменению свободной энергии при переходе от начального состояния к конечному. С этой точки зрения уравнение для равновесного потенциала обратимого водородного электрода может быть записано по аналогии с любым другим электродом, контролируемым гомогенной окислительно-восстановительной системой:

$$\varphi_{H_2} = \varphi_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(a_{H^+})^2}{p_{H_2}}. \quad (\text{VIII.8})$$

После некоторых преобразований (VIII.8) (принимая  $a_{H^+} \approx \approx [H_3O^+]$ ) для 25° С получим уравнение Нернста:

$$\varphi_{H_2} = \varphi_0 + 0,058 \lg [H_3O^+] - 0,029 \lg p_{H_2}, \quad (\text{VIII.9})$$

где  $\varphi_0$  — стандартный или нормальный потенциал водородного электрода (при условии  $a_{H^+} = 1$  и  $p_{H_2} = 1$ ) принято считать равным нулю при всех температурах, устанавливая, таким образом, условную водородную шкалу потенциалов. При этих условиях для  $p_{H_2} = = 1$  уравнение (VIII.9) упрощается и принимает вид

$$\varphi_{H_2} = -0,058pH. \quad (\text{VIII.10})$$

Таким образом, при известном значении рН среды можно рассчитать теоретически возможное для заданных условий значение потенциала электрода и, сопоставляя его с экспериментальным значением, строго контролировать исходное стандартное состояние катализатора. Это одно из важных преимуществ электрохимического метода, имеющее большое практическое значение.

С другой стороны, возможность установления обратимого водородного потенциала на данном металле можно использовать при подборе новых катализаторов гидрирования и дегидрирования как критерий пригодности их для данных процессов. Металлы или сплавы, не достигающие равновесного водородного потенциала, не

проявляют в ряде реакций и каталитической активности. При этом скорость достижения равновесного потенциала позволяет судить и об относительной активности исследуемых катализаторов.

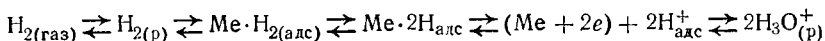
Строго термодинамическое определение величины потенциала обратимого водородного электрода позволяет сделать три вывода:

1. Изменение свободной энергии не зависит от пути перехода между начальным и конечным состояниями системы, и поэтому величина равновесного потенциала не зависит от предварительной стадии адсорбции.

2. Состояние равновесия, определяемое уравнением (VIII.8), зависит только от давления газообразного водорода и концентрации (активности) ионов водорода в растворе, поэтому величина равновесного потенциала не зависит от природы металла, катализирующего этот процесс, и от форм водорода, присутствующих на поверхности.

3. Смещение потенциала от равновесного значения должны вызывать только те факторы, которые влияют на конечное или начальное состояние системы, т. е. изменяют или давление газообразного водорода, или концентрацию ионов водорода в растворе.

Различие между водородным электродом и другими обратимыми окислительно-восстановительными электродами заключается в том, что обменное равновесие, отвечающее уравнению (VIII.8), не устанавливается в растворе в отсутствие металла-катализатора, т. е. константа скорости гомогенной реакции обмена ничтожно мала. От металла, участвующего в процессе, требуется нечто большее, чем способность отдавать или принимать электроны, — он должен катализировать процесс, осуществляя диссоциативную адсорбцию атомарного водорода. В результате начальное и конечное состояния системы (VIII.8) в суммарном процессе должны быть связаны между собой рядом промежуточных равновесий по схеме

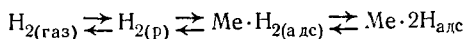


( $\text{Me} \cdot \text{H}_2$  и  $\text{Me} \cdot 2\text{H}$  — система катализатор — адсорбированный водород).

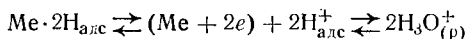
Обратимый водородный потенциал устанавливается на металлах, способных каталитически активировать водород. Каталитическая активация водорода металлами — это способность металлов ионизировать часть адсорбированного водорода. Металлы, ионизирующие водород, осуществляют и обратный процесс — атомизацию ионов водорода.

В результате на электроде-катализаторе при обратимом водородном потенциале достигается равновесие как с водородом в газовой фазе, так и с ионами  $\text{H}^+$  в растворе. Это обязательно следует учитывать при анализе электрохимических процессов и процессов каталитического гидрирования.

Равновесие с газовой фазой определяется суммой процессов



и характеризуется равенством скоростей адсорбции и десорбции водорода. Равновесие со стороны раствора определяется равенством скоростей ионизации и атомизации водорода:



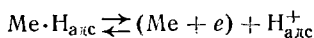
В реакциях гидрирования наблюдается смещение потенциала катализатора в анодном направлении от потенциала обратимого водородного в данном растворе до некоторого стационарного значения, определяемого природой непределённого соединения и катализатора. Постоянной скорости реакции отвечает постоянный стационарный потенциал катализатора (рис. 38).

Смещение потенциала в реакциях гидрирования является результатом перехода катализатора из режима равновесного к стационарному и уменьшения концентрации водорода на поверхности катализатора. Факторами, снижающими концентрацию водорода на поверхности катализатора, могут быть расход водорода на реакцию и изменение адсорбционных характеристик катализатора по водороду в течение реакции. До некоторой степени изменение концентрации адсорбированного водорода может быть связано с изменением скорости ионизации и атомизации водорода.

Смещение потенциала не может лимитироваться скоростью перехода водородом границы газ—раствор. При скоростях реакций, отвечающих поглощению 20—50 см<sup>3</sup> H<sub>2</sub> в 1 мин, скорость перехода водородом границы газ—раствор в используемых установках достигает 300 см<sup>3</sup> H<sub>2</sub> в 1 мин.

Смещение потенциала не определяется уменьшением концентрации водорода, растворенного в растворе.

В соответствии с уравнением (VIII.9) при постоянном рН среды смещению потенциала на 200 мВ отвечает понижение давления растворенного водорода примерно до  $9,8 \cdot 10^{-7}$  Па. При подобном «вакууме» по растворенному водороду реакция, идущая в кинетической области, не могла бы осуществляться с высокими скоростями. Поэтому при заданных давлении водорода и рН среды в системе изменение потенциала катализатора в реакции должно определяться смещением равновесия на стадии



По смещению потенциала катализатора  $\Delta\phi$  можно судить о концентрации водорода на поверхности катализатора в момент реакции и о доле поверхности, участвующей в ней. Для расчета доли поверхности, участвующей в реакции, необходимо знать стацио-

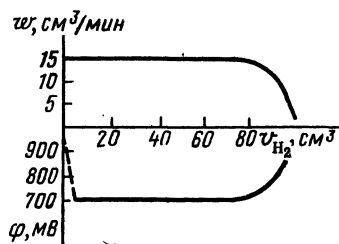


Рис. 38. Изменение скорости реакции и потенциала катализатора в процессе гидрирования

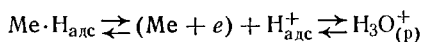
нарный потенциал катализатора, при котором весь адсорбированный водород снимается с поверхности. Если, например, в условиях реакции потенциал смещается на 200 мВ, а водород полностью удаляется с поверхности при смещении потенциала на 300 мВ, то доля поверхности, участвующая в реакции, составит  $\theta = 200/300 \approx 0,66$  ( $\sim 60\%$ ).

Остальная часть поверхности занята прочно связанным водородом, не участвующим в реакции, энергия связи которого с поверхностью настолько высока, что непредельное соединение не способно снять водород с поверхности.

Вторая особенность работы катализаторов гидрирования в стационарном режиме связана с тем, что реакция осуществляется только на некоторой доле поверхности катализатора. Поэтому в стационарном режиме в условиях реакции основное значение имеет скорость воспроизводства водорода на работающей поверхности катализатора. При этом сумма скоростей процессов, осуществляющихся из газовой фазы, с учетом скорости адсорбции непредельного соединения позволяет судить о скорости установления кинетического равновесия на поверхности катализатора. С другой стороны, скорость установления стационарного потенциала, обусловленная формированием двойного электрического слоя и включением в него молекул непредельного соединения, позволяет судить о скорости установления адсорбционного равновесия на поверхности в условиях реакции.

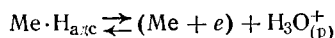
В процессах гидрирования используются два электрохимических метода. В потенциометрическом методе изменение потенциала катализатора при введении непредельного соединения в реакционную среду позволяет проследить изменение суммарных свойств системы.

В методе кривых заряжения водород предварительно удаляется из раствора и газовой фазы инертным газом (азот, аргон и т. д.) и при помощи анодной поляризации электрода-катализатора исследуется изменение равновесия на стадиях



**Метод кривых заряжения.** Сущность метода сводится к анодной поляризации токами малой плотности ( $D = 10^{-4} - 10^{-5}$  А/см<sup>2</sup>) электрода, насыщенного водородом, до установления обратимого водородного потенциала в данном растворе (А. Н. Фрумкин, А. И. Шлыгин). Обязательным условием осуществления поляризации является удаление из газовой фазы и раствора электромоторно-активных газов ( $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$  и т. п.). Это достигается длительным пропусканием через реакционный объем медленного тока чистого азота или другого инертного газа. Удаление водорода из газовой фазы и раствора переводит систему в стационарное состояние по отношению к газовой фазе, сохраняя ее равновесное состояние по отношению к раствору, что позволяет исследовать сумму процессов на электроде. Сообщая после этого электроду возрастающие количества электричества  $Q$ , можно проследить изменение потен-

циала электрода как функции количества пропущенного электричества, получая так называемую кривую заряжения. Емкость электрода не остается постоянной по ходу кривой, меняясь от 2000 в ее начальной части до 20—50 мкФ/см<sup>2</sup> в средней части кривой, что связано со снятием адсорбированного водорода с поверхности электрода. Действительно, если в начальной точке кривой заряжения количество водорода, адсорбированное на единице поверхности, равнялось  $C_0$ , то для перехода к состоянию, в котором адсорбированное количество равно  $C$ , электроду нужно сообщить  $(C_0 - C)SF$  кулонов электричества, которое тратится на ионизацию адсорбированного водорода согласно уравнению реакции



Количество электричества, израсходованное на ионизацию водорода, складывается с тем, которое идет на заряжение двойного слоя и равно  $(\epsilon - \epsilon_0)S$ , где  $\epsilon_0$  и  $\epsilon$  — плотности заряда, относящиеся к начальному и конечному состоянию электрода. Таким образом, между количеством электричества  $Q$ , сообщенным электроду, изменением адсорбированного количества водорода и зарядом поверхности должно существовать соотношение

$$Q = (C_0 - C)SF + (\epsilon - \epsilon_0)S, \quad (\text{VIII.11})$$

или в дифференциальной форме:

$$\Delta Q = -\Delta CSF + \Delta \epsilon S. \quad (\text{VIII.12})$$

На рис. 39 приведены прямой (анодная поляризация  $\rightarrow$ ) и обратный ход (катодная поляризация  $\leftarrow$ ) кривой заряжения, полученной при поляризации платинированного платинового электрода в 0,1 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при комнатной температуре. Кривая заряжения имеет три отчетливо выраженных участка: *a*, *b*, *c*. На участке *a* («водородная область») величина  $\Delta CF$  велика по сравнению с  $\Delta \epsilon$ . Поэтому можно считать, что практически все сообщенное электроду количество электричества тратится на снятие адсорбированного водорода, и поэтому можно определить количество адсорбированного водорода по количеству электричества, затраченному в водородной области кривой заряжения ( $Q_1$  на рис. 39). Кинетикой процессов, осуществляющихся в водородной области, определяются и условия поляризации. Лимитирующими стадиями процесса могут быть или поверхностная диффузия водорода (если принять, что ионизация водорода осуществляется только на некоторых центрах поверхности), или непосредственно скорость ионизации водорода. Поэтому скорость поляризации электрода, обусловливаемая приме-

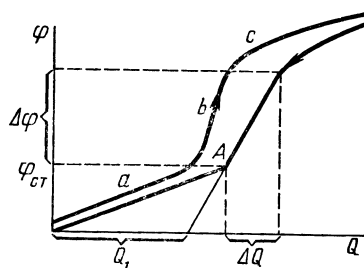


Рис. 39. Кривая заряжения платинированной платины в 0,1 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$

няемой плотностью тока, не должна превышать скорости процесса, определяющего лимитирующую стадию. Иначе наряду со снятием адсорбированного водорода будет происходить и зарядка двойного слоя, что приведет к получению неправильных результатов.

Так как на участке  $b$  кривой заряжения емкость электрода имеет значение, близкое к емкости двойного слоя, то адсорбция водорода в этой области мала, и первый член уравнения (VIII.12) не влияет существенно на величину  $\Delta Q$  (двойнослойная область кривой заряжения). Если принять, что в области двойного слоя адсорбированные газы на поверхности отсутствуют, то все подводимое к электроду электричество затрачивается на зарядку двойного слоя. Это обуславливает резкое изменение потенциала во времени. Двойной электрический слой с некоторой степенью приближения можно уподобить плоскому конденсатору, что приводит к возможности расчета площади поверхности электрода-катализатора. Емкость плоского конденсатора  $C$  определяется уравнением

$$C = S\epsilon/4\pi l, \quad (\text{VIII.13})$$

где  $S$  — площадь поверхности;  $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость среды между обкладками конденсатора;  $l$  — расстояние между обкладками конденсатора.

Емкость в области двойного слоя рассчитывают по уравнению

$$C = \Delta Q/\Delta\phi, \quad (\text{VIII.14})$$

а значения  $\Delta Q$  и  $\Delta\phi$  определяют экспериментально для области  $b$ , где имеется прямолинейная зависимость между  $Q$  и  $\phi$ . Более надежные результаты получаются по обратному ходу кривой заряжения.

Величины  $\epsilon$  и  $l$  в уравнении (VIII.13) зависят от природы растворителя, температуры и других факторов. Проводя измерения исследуемого электрода и электрода с гладкой поверхностью (где площадь поверхности можно приближенно считать равной геометрической поверхности), для емкости гладкого электрода  $C_1$  получим

$$C_1 = S_1\epsilon/4\pi l \quad (\text{VIII.15})$$

(допуская, что в одном и том же растворителе  $\epsilon$  и  $l$  не меняются). Тогда

$$C/C_1 = S/S_1, \quad (\text{VIII.16})$$

что позволяет рассчитать искомую площадь поверхности  $S$ , если известна емкость  $1 \text{ см}^2$  гладкой платины ( $17\text{—}35 \text{ мкФ/см}^2$ ).

Кривые заряжения позволяют получать еще одну важную характеристику исследуемых электродов: по тангенсу угла наклона кривой на участке кривой  $a$  и по величине стационарного потенциала  $\phi_{\text{ст}}$ , отвечающего полному удалению водорода (точка  $A$  на рис. 39), можно составить представление об относительной энергии связи водорода с поверхностью катализатора и влиянии на нее природы

металла и природы растворителя. Таким образом, практически из одного опыта кривые заряжения позволяют получить четыре характеристики катализатора: 1) количество сорбированного водорода по количеству электричества, затраченного на полное удаление водорода с поверхности; 2) площадь поверхности катализатора по емкости в области двойного слоя или по количеству адсорбированного водорода; 3) относительную энергию связи водорода с поверхностью катализатора; 4) потенциал полного снятия водорода с поверхности.

Развитие потенциометрического метода позволило применить метод кривых заряжения к порошкообразным металлическим катализаторам и катализаторам на носителях. Кривые заряжения порошков можно получать не только поляризацией электрическим током, но и при помощи анодной поляризации органическим веществом с высоким окислительно-восстановительным потенциалом (бензохинон, ацетилен и т. п.). Последний метод особенно эффективен в органических растворителях и когда катализатор легко окисляется при относительно невысоких анодных потенциалах. Возможность снятия кривых заряжения поляризацией органическим веществом позволила подчеркнуть глубокую аналогию между каталитическими и электрохимическими свойствами катализаторов гидрирования.

Площади поверхности катализаторов, определяемые электрохимическими методами, практически совпадают с результатами, полученными другими методами.

Применение метода кривых заряжения позволило показать влияние природы растворителя и строения двойного электрического слоя на энергию связи водорода с поверхностью катализатора и количество адсорбированного водорода. Так, для 0,1 н. растворов  $\text{HBr}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{KOH}$  водородная область заканчивается при потенциале 0,20; 0,25; 0,35 и 0,41 В соответственно. Таким образом, энергия связи водорода с поверхностью катализатора уменьшается в ряду  $\text{KOH} > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{HCl} > \text{HBr}$  и, следовательно, зависит от природы электролита и состава двойного электрического слоя. В частности, для платины присутствие катионов во внешней обкладке двойного слоя увеличивает энергию связи водорода, а присутствие анионов — уменьшает.

Наблюдаемый эффект обусловлен специфической адсорбцией ионов поверхности катализаторов и должен приводить к изменению каталитических свойств поверхности. Изменение энергии связи водорода с поверхностью при переходе от  $\text{KOH}$  к  $\text{HBr}$  составляет примерно 21 кДж/моль, что должно существенно влиять на активность катализаторов.

Особенно наглядно влияние специфической адсорбции ионов проявляется для палладия. На рис. 40 приведены кривые заряжения палладированного платинового электрода в 1 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при увеличении концентрации хлорида кадмия в растворе. Кривая заряжения палладия  $I$  в отличие от платины характеризуется наличием участка  $b$ , параллельного оси абсцисс при потенциале 58 мВ.



Участок *b* связан с фазовым  $\beta \rightarrow \alpha$  переходом, обусловленным выходом растворенного в палладию водорода на поверхность. Скорость выхода абсорбированного водорода на поверхность сравнима со скоростью снятия адсорбированного водорода анодной поляризацией, что обуславливает постоянное значение стационарного потенциала. Растворенный водород не влияет на равновесный потенциал катализатора, который определяется только концентрацией поверхностно-адсорбированного водорода. Влияние растворенного водорода на стационарный потенциал связано со скоростью его выхода на поверхность и с энергией его связи с катализатором. Участки *a* и *c* кривой 1 (рис. 40) отвечают снятию адсорбированного водорода, участок *d* — зарядению двойного слоя.

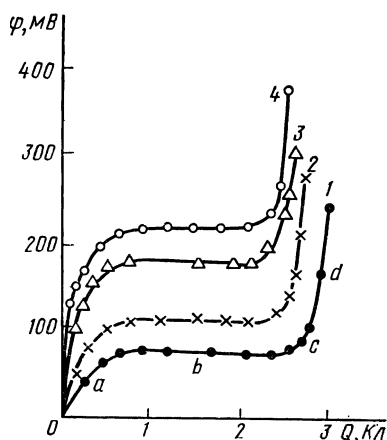


Рис. 40. Кривые заряжения палладинированного платинового электрода в присутствии хлорида кадмия при 20° С. Плотность тока  $5 \cdot 10^{-4}$  А/см<sup>2</sup>:

1 — 1 н. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 2 — 1 н. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,01 н. CdCl<sub>2</sub>; 3 — 1 н. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,1 н. CdCl<sub>2</sub>; 4 — 1 н. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1 н. CdCl<sub>2</sub>

Введение в раствор хлорида кадмия резко повышает энергию  $\beta \rightarrow \alpha$  фазового перехода, увеличивая энергию связи водорода с поверхностью: в 1 н. CdCl<sub>2</sub> область фазового перехода наблюдается при 235 мВ вместо 58 мВ в растворе серной кислоты. Ход кривых заряжения связан с укреплением связи Pd—H, затруднением перехода  $H_{\text{абс}} \rightarrow H_{\text{адс}}$  и уменьшением количества сорбированного водорода. Последнее обусловлено тем, что адсорбция специфически адсорбирующихся катионов металлов сопровождается ионизацией части сорбированного водорода, частичным разрядом катионов на поверхности и образованием сложных поверхностных активных центров. Введение в раствор катионов металлов не влияет на обратный ход кривой заряжения. Это позволяет сделать вывод, что растворение водорода в палладию осуществляется на одних участках поверхности, а его выход на поверхность — на других участках. Площадь под участком *abc* кривой заряжения (рис. 40) пропорциональна работе десорбции водорода; по ее величине можно определить относительную энергию связи водорода с поверхностью.

Нанесение металла на носитель повышает энергию связи водорода с поверхностью катализаторов. Это позволяет еще более регулировать свойства катализаторов при их подборе для заданной реакции.

Каталитическую реакцию можно проводить, поляризуя электрод до заданного потенциала. Это позволяет ускорять одни и совершенно прекращать другие реакции, добиваясь полной селективности.

процесса. Аналогичного эффекта можно добиться при помощи специфической адсорбции катионов. При введении органических соединений на обезгаженную поверхность катализаторов (область двойного слоя при потенциалах 0,5—0,6 В) происходит глубокая деструкция адсорбирующихся молекул уже при комнатных температурах. Это наблюдается и в условиях реакций гидрирования, что приводит к частичной блокировке поверхности катализаторов.

Метод кривых заряжения все шире используется для определения величины адсорбции органических соединений при различных потенциалах катализатора.

Адсорбция органических соединений достигает максимума при потенциалах 0,2 В и растет с повышением температуры до 60° С. Из зависимости величины адсорбции от температуры можно рассчитать изостерические теплоты адсорбции соответствующих органических соединений.

**Потенциодинамический метод.** В потенциодинамическом методе при помощи потенциостата осуществляется быстрое изменение (развертка) потенциала электрода со скоростью от 6 до 100 мВ/с. При изменении потенциала электрода в определенной области потенциалов происходит ионизация адсорбированного водорода, и скорость этого процесса фиксируется по изменению силы тока, возникающего в системе. В результате могут быть получены  $I$ — $\varphi$ -кривые, отражающие изменение состояния адсорбированного на поверхности водорода. Наличие двух характерных максимумов на  $I$ — $\varphi$ -кривых позволяет разграничивать формы адсорбции.

На рис. 41 приведены  $I$ — $\varphi$ -кривые платинового электрода в 0,1 н.  $H_2SO_4$ , снятые в интервале температур 12—60° С. На  $I$ — $\varphi$ -кривой имеется два максимума при 0,18 и 0,28 В, отвечающие ионизации слабо и более прочно связанного водорода. В области двойного слоя (0,4—0,8 В) сила тока сильно снижается и кривая идет параллельно оси абсцисс. При потенциале 0,8 В начинается адсорбция кислорода и окисление поверхности (третий пик на кривой).

Графическим интегрированием  $I$ — $\varphi$ -кривых до потенциала 0,4 В могут быть построены изотермы адсорбции водорода, показывающие выполнение логарифмической изотермы при степенях заполнения от 0,1 до 0,8÷0,9. Из изотерм адсорбции при разных температурах, как и в методе кривых заряжения, могут быть получены изостеры адсорбции, что позволяет определить изостерические теплоты адсорбции при различных степенях заполнения. Для платины

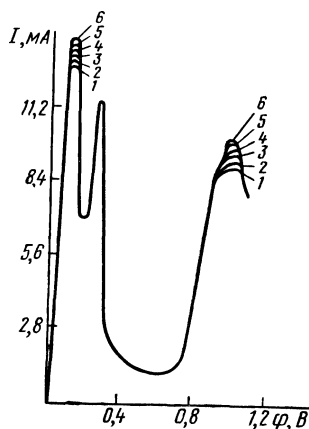


Рис. 41.  $I$ — $\varphi$ -кривые платины в 1 н.  $H_2SO_4$  при разных температурах (скорость развертки потенциала 18 мВ/с): 1 — 12° С; 2 — 20° С; 3 — 30° С; 4 — 40° С; 5 — 50° С; 6 — 60° С

Таблица 8

## Некоторые характеристики катализаторов гидрирования

Металл	Энергия связи, кДж/моль		
	H—K	≡C—K	—C—K
Pt	259—226	169	75
Pd	242—234	159	98
Ni	249—224	178	117
Rh	247—226	142	75
Ru	171—226	—	—
Ir	257—224	—	—

в 0,1 н.  $H_2SO_4$  изостерические теплоты адсорбции уменьшаются от 79,0 ( $\theta = 0,1$ ) до 18,8 кДж/моль ( $\theta = 0,8$ ).

Энергетические характеристики металлов-катализаторов гидрирования, полученные электрохимическими методами, приведены в табл. 8.

**Потенциометрический метод.** Для решения ряда проблем теории гетерогенного катализа первоепенное значение приобретает определение концентраций

реагирующих веществ на поверхности катализатора непосредственно в ходе реакции. Изменение соотношения концентраций реагирующих веществ на поверхности определяет не только влияние чисто концентрационных факторов на скорость реакции, но и интервал энергий связи, который реализуется в заданной реакции. Это означает, что оптимальные энергии связи реагирующих атомов (и, в частности, водорода в реакциях гидрирования) с поверхностью заданного катализатора должны изменяться с изменением природы проводимой реакции. Поэтому при расчете энергетического соответствия в катализе необходимо использовать не единые усредненные для всей поверхности энергии связи реагирующих атомов с поверхностью катализатора, а индивидуальные энергии связи, определяемые природой проводимой реакции.

Практически пока только единственный потенциометрический метод позволяет непрерывно следить за изменением концентрации реагирующих веществ на поверхности катализатора. В сочетании с методом кривых заряжения, потенциодинамическим и термодесорбционным методами потенциометрический метод позволяет устанавливать степень заполнения поверхности реагирующими веществами, определять формы водорода, участвующие в реакции. На этой основе можно осуществлять подбор катализатора и растворителя для проведения процесса в оптимальных условиях.

Потенциометрический метод выгодно отличается от адсорбционных методов, метода радиоактивных индикаторов и ряда других, в которых измерения проводятся или в условиях, исключающих возможность воспроизводства реагирующих веществ на поверхности катализатора (адсорбционные методы), или заключения делаются на основании состава продуктов реакции (метод радиоактивных индикаторов, химический анализ).

Потенциометрические исследования проводят в приборе (рис. 42), позволяющем осуществлять реакцию в кинетической области

интенсивное встряхивание приора в соответствующих аппаратах) и наряду с этим измерять потенциал порошка-катализатора в ходе реакции для получения информации о характере процессов, протекающих на поверхности. Контактная проволока 4 (рис. 42) предназначена для измерения потенциала порошка-катализатора. (В настоящее время установлено, что использование для контактной проволоки платины, никеля, серебра, нержавеющей стали приводит к практически одинаковым результатам. По-видимому, может быть использован любой металл, не растворяющийся в применяемом растворителе).

При интенсивном перемешивании частицы катализатора непрерывно бомбардируют контактную проволоку, сообщая ей свой потенциал. Электрод сравнения 1, соединенный с системой капилляром 3, в паре с контактной проволокой образует гальванический элемент, измерение э.д.с. которого и позволяет следить за изменением потенциала катализатора в ходе реакции. Ввод и вывод газов осуществляется через оторстки 2 и 6.

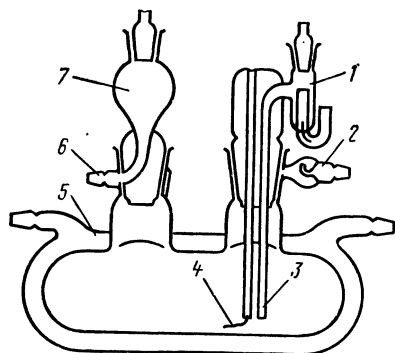


Рис. 42. Прибор для потенциометрического исследования каталитических реакций

Перед началом опыта в прибор вместе с выбранным растворителем вносят катализатор. Далее при встряхивании в атмосфере водорода катализатор насыщается водородом до установления обратимого водородного потенциала (ОВП), соответствующего рН растворителя. Это обеспечивает строго стандартные условия начала опыта. При установившемся ОВП в прибор вводят гидрируемое вещество через воронку 7, включают встряхивание и каждую минуту измеряют скорость реакции и потенциал катализатора. Прибор термостатируют при помощи рубашки 5.

При введении в систему непредельного соединения и интенсивном встряхивании часть водорода удаляется с поверхности в результате протекания реакции гидрирования, что приводит к изменению потенциала катализатора (см. рис. 38). Считая в первом приближении, что смещение потенциала катализатора  $\Delta\phi$  эквивалентно концентрации снятого с поверхности водорода, можно судить о степени заполнения поверхности катализатора водородом в ходе реакции.

Между смещением потенциала катализатора и степенью заполнения поверхности водородом (в пределах водородной области кривой заряжения) наблюдается линейная зависимость, что отвечает логарифмической изотерме адсорбции. В соответствии с этим была установлена линейная зависимость энергии активации реакций гидрирования от смещения потенциала. Энергия активации реак-

ции гидрирования может быть вычислена по данным одного опыта по уравнению

$$E = 96,14\Delta\varphi \pm B, \quad (\text{VIII.17})$$

где  $E$  — энергия активации реакции;  $\Delta\varphi$  — смещение потенциала катализатора, В; 96,14 — коэффициент, переводящий энергию в электронвольтах в килоджоули;  $B$  — постоянная, зависящая от природы катализатора.

Расчет энергии активации по уравнению (VIII.17) и ее расчет по константам скоростей по уравнению Аррениуса возможен только при условии, если смещение потенциала катализатора  $\Delta\varphi$  при различных температурах остается постоянным и, следовательно, доля поверхности, участвующая в реакции, не меняется с температурой. Если этого не наблюдается, то разница в потенциалах при различных температурах позволяет оценить влияние предэкспоненциального множителя константы скорости. В зависимости от природы катализатора и непредельного соединения гидрирование в растворах может протекать по трем схемам:

*Схема 1.* В процессе реакции в данном растворе потенциал катализатора остается близким к обратимому водородному. Гидрирование проходит при почти полном заполнении поверхности катализатора водородом. Это отвечает первому порядку реакции по непредельному соединению и нулевому или дробному — по водороду. Реализуется он для соединений, слабо вытесняющих водород с поверхности (циклогексен, замещенные олефины и др.), уже при обычном давлении и особенно в щелочных растворах. Скорость гидрирования их падает с ростом рН. Энергия активации зависит от строения непредельных соединений и колеблется в пределах 16—38 кДж/моль.

*Схема 2.* В процессе реакции потенциал смещается в анодную сторону на величину, при которой водород на поверхности практически отсутствует. При этом наблюдается нулевой порядок реакции по непредельному соединению и первый — по водороду. Эта схема реализуется для веществ, легко и полно снимающих водород с поверхности катализаторов (хинон, нитробензол, винилацетилен и др.). Энергия активации таких реакций характерна для процесса атомизации водорода, почти одинакова при гидрировании любых соединений и достигает 50—59 кДж/моль. Первым актом реакции может являться передача электрона от поверхности катализатора непредельному соединению с образованием отрицательно заряженного ион-радикала (гидрирование кислорода, хинона, нитробензола, ацетилена на палладии). Скорость их гидрирования не зависит от рН раствора.

*Схема 3.* Возможны промежуточные схемы, когда степень покрытия поверхности катализатора водородом зависит от строения гидрируемых соединений. При этом максимальная скорость гидрирования наблюдается, когда концентрации реагирующих веществ на поверхности (водород и непредельное соединение) близки к сте-

хиометрическим. Скорость гидрирования может проходить через максимум или минимум с ростом рН. Особенно характерны экстремальные виды зависимости для полифункциональных соединений.

Максимальная скорость гидрирования достигается для этиленовых производных при смещении потенциала на 100—120 мВ, ацетиленовых — на 180—200 и нитросоединений — более чем на 200 мВ. Преимущества потенциометрического метода (рис. 43, а, б, в) мож-

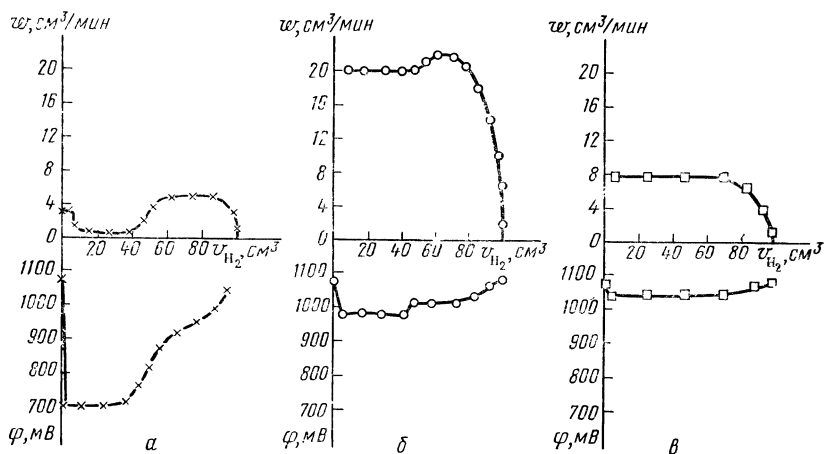


Рис. 43. Изменение скорости реакции и потенциала катализатора при гидрировании на скелетном никеле в 0,1 н. NaOH:

а — нитробензол; б — диметилэтинилкарбинол; в — винилбутиловый эфир

но показать на примере гидрирования на скелетном никеле в 0,1 н. NaOH: а) нитробензола, б) диметилэтинилкарбинола и в) винилбутилового эфира. Кинетическая кривая восстановления нитробензола (рис. 43, а) имеет участки минимальной и максимальной скоростей, ступенчатый характер процесса проявляется и на потенциометрической кривой. Увеличение навески нитробензола еще больше замедляет реакцию на первом этапе, а затем и полностью подавляет ее. На скелетном никеле водород полностью снимается с поверхности при смещениях потенциала на 0,200 В. На участке убывающей скорости при гидрировании нитробензола наблюдается смещение потенциала, равное 0,350 В, что практически исключает присутствие на поверхности адсорбированного водорода. Следовательно, минимум на кинетической кривой определяется резким недостатком водорода на поверхности, и процесс лимитируется активацией водорода. Лимитирующими стадиями могут быть или скорость адсорбции водорода (радикальный механизм), или скорость ионизации водорода (ион-радикальный механизм). Энергия

активации реакции составляет  $E = 0,35 \cdot 96,14 + 16,72 = 50,36$  кДж/моль.

При гидрировании карбинола (рис. 43, б) на первом участке кинетической кривой, который отвечает гидрированию связи  $-C \equiv C-$ , скорость реакции постоянна до поглощения 55—60% теоретически рассчитанного количества водорода. Этому отвечает смещение потенциала катализатора на 120 мВ. Соответственно степень заполнения поверхности катализатора водородом в ходе реакции равна

$$(0,200 - 0,120) \cdot 100 / 0,200 = 40\%.$$

Таким образом, при гидрировании тройной связи карбинола в двойную концентрация водорода на поверхности недостаточна для проявления скелетным никелем оптимальной активности, и в этом смысле можно говорить об активации водорода как лимитирующей стадии процесса. Энергия активации реакции лежит в пределах  $0,12 \cdot 96 + 16,72 \approx 28,24$  кДж/моль.

Гидрирование винилбутилового эфира (рис. 43, в) сопровождается смещением потенциала всего на 0,040 В. В ходе реакции поверхность примерно на 80%  $[(0,200 - 0,040) \cdot 100 / 0,200 = 80]$  заполнена водородом. Теперь уже концентрация непредельного соединения на поверхности недостаточна для проявления катализатором оптимальной активности, и можно говорить об активации непредельного соединения как лимитирующей стадии процесса.

Таким образом, применение потенциометрического метода позволяет из одного опыта надежно установить лимитирующую стадию процесса, энергию активации реакции и наметить пути оптимизации процесса. Для нитробензола и диметилкарбинола повышение активности катализатора может быть достигнуто увеличением энергии связи водорода с поверхностью (введение в катализатор добавок Pt, Ir). При гидрировании винилбутилового эфира, наоборот, необходимо ослабить энергию связи водорода с поверхностью, увеличить плотность адсорбции гидрируемого вещества, что можно сделать, в частности, подбором растворителя. При гидрировании нитробензола в реакции участвует практически вся поверхность катализатора, при гидрировании карбинола активная доля поверхности близка к 60% и, наконец, для винилбутилового эфира около 20% поверхности.

Дополнительная информация на основе потенциометрического метода может быть получена для определения селективности процесса. При гидрировании диметилэтилкарбинола (рис. 43, б) селективное течение процесса передается изломом на потенциометрической кривой после поглощения  $42 \text{ см}^3$  водорода, теоретически необходимых для полного гидрирования исходного вещества в изобутиловый спирт. Пока смещение потенциала остается постоянным (первый участок кривой), гидрируется только тройная связь карбинола. По мере накопления в системе винилкарбинола на поверхности начинают конкурировать молекулы этинил- и винилкарбинолов. Потенциал катализатора начинает смещаться в катодную

сторону, поскольку адсорбционная способность винилкарбинола меньше. С этой точки зрения, если бы процесс был полностью селективным, перелом на потенциометрической кривой должен был наблюдаться при поглощении  $50 \text{ см}^3$  водорода. Так как излом наблюдается при поглощении  $42 \text{ см}^3$  водорода, то селективность процесса должна составлять  $(42/50) 100 = 84\%$ .

При значительном смещении потенциала катализатора (порядка 0,2 В), которое соответствует сильной адсорбции гидрируемого вещества, всегда следует ожидать нулевой порядок реакции по гидрируемому соединению. Однако это правило нарушается вследствие заметной адсорбции продуктов реакции на поверхности катализатора. В условиях, когда водород покрывает незначительную долю поверхности, а адсорбция растворителя невелика, скорость каталитической гидрогенизации в растворах подчиняется уравнению

$$w = ke^{-E/RT} P_{\text{H}_2} \frac{b_1 C_1}{b_1 C_1 + b_2 C_2}, \quad (\text{VIII.18})$$

где  $b_1$  и  $b_2$  — адсорбционные коэффициенты исходного вещества и продукта реакции соответственно;  $C_1$  и  $C_2$  — концентрации исходного вещества и продукта реакции.

Влияние продукта реакции на ее скорость зависит от соотношения адсорбционных коэффициентов. Если  $b_1 \gg b_2$ , то реакция в течение длительного времени подчиняется уравнению нулевого порядка; если же  $b_1 \approx b_2$ , то реакция протекает с убывающей скоростью и порядок близок к первому.

На рис. 44 показано изменение кинетических и потенциометрических кривых при отравлении катализатора продуктами реакции. Одним из признаков отравления продуктами реакции является непрерывное уменьшение скорости реакции во времени. Однако более характерно поведение потенциала катализатора: в конце опыта потенциал катализатора не возвращается к исходному значению на величину  $\Delta\varphi'$ , определяющую долю поверхности, занятую продуктом реакции. При этом условии по кинетической кривой одного опыта становится возможным расчет соотношения адсорбционных коэффициентов  $b_1/b_2$ , если выразить концентрации гидрируемого вещества и продукта реакции в водородном эквиваленте\*.

\* Водородный эквивалент определяет расход водорода на гидрирование вещества в заданный момент реакции.

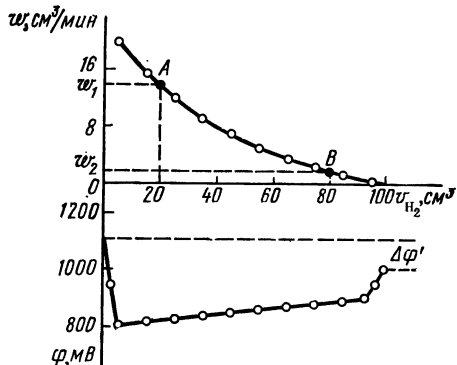


Рис. 44. Кинетические и потенциометрические кривые при отравлении катализатора продуктами реакции



Выделим на кинетической кривой точки *A* и *B* (рис. 44), отвечающие поглощению 20 см<sup>3</sup> H<sub>2</sub> и 80 см<sup>3</sup> H<sub>2</sub> из 100 см<sup>3</sup> H<sub>2</sub>, необходимых для полного гидрирования. Этим точкам отвечают скорости  $\omega_1$  и  $\omega_2$ , определяемые графически. В точке *A* концентрация продукта реакции в водородном эквиваленте составит 20, а концентрация гидрируемого вещества — 80. Записав уравнение (VIII.18) в форме

$$\omega = k' [b_1 C_1 / (b_1 C_1 + b_2 C_2)], \quad (\text{VIII.19})$$

для скорости  $\omega_1$  получим

$$\omega_1 = k' 80 b_1 / (80 b_1 + 20 b_2). \quad (\text{VIII.20})$$

В точке *B* концентрация продукта реакции составит 80, а оставшаяся концентрация гидрируемого вещества — 20, и для скорости  $\omega_2$  будет справедливо уравнение

$$\omega_2 = k' [20 b_1 / (20 b_1 + 80 b_2)]. \quad (\text{VIII.21})$$

Взяв соотношение  $\omega_1/\omega_2$  и решая уравнение относительно  $b_1/b_2$ , получим

$$b_1/b_2 = (16\omega_2 - \omega_1) / [4(\omega_1 - \omega_2)]. \quad (\text{VIII.22})$$

Соотношение  $b_1/b_2$  удобнее определять, проводя с одной и той же навеской катализатора гидрирование пяти последовательных навесок гидрируемого вещества. Каждая последующая навеска гидрируется со все меньшей скоростью и со все большим смещением потенциала. При этом для двух ближайших кинетических кривых ( $\omega_1$  и  $\omega_2$ ) удобно выбрать точку, эквивалентную поглощению 50 см<sup>3</sup> H<sub>2</sub> из 100 см<sup>3</sup>, и расчет значительно облегчается:

$$b_1/b_2 = (3\omega_2 - \omega_1) / (\omega_1 - \omega_2). \quad (\text{VIII.23})$$

Таким путем удалось определить влияние природы растворителя и условий процесса на соотношение адсорбционных коэффициентов  $b_1/b_2$  и на этой основе объяснить наблюдаемые изменения скоростей реакций. В свою очередь при известном соотношении  $b_1/b_2$  из уравнения (VIII.19), преобразовав его в форму

$$\omega = k' \frac{b_1/b_2 \cdot C_1}{b_1/b_2 \cdot C_1 + C_2}, \quad (\text{VIII.24})$$

можно определить кажущуюся константу скорости  $k'$  и из ее температурной зависимости — энергию активации реакций, протекающих с отравлением катализатора продуктами реакции. Таким образом, применение потенциометрического метода практически из одного опыта позволяет определить следующие характеристики процесса: 1) лимитирующую стадию процесса; 2) энергию активации реакции; 3) долю поверхности, участвующую в реакции; 4) степень селективности процесса для реакций, протекающих с образованием промежуточных продуктов гидрирования; 5) степень отравления катализатора продуктами реакции; 6) долю поверхно-

сти, занятую продуктами реакции; 7) соотношение адсорбционных коэффициентов продукта реакции и гидрируемого вещества.

При четко определенной лимитирующей стадии процесса становится возможным надежно определять влияние природы растворителя на скорость реакций каталитического гидрирования в растворах. В зависимости от лимитирующей стадии процесса четко проявляется воздействие двух основных факторов: 1) изменение энергии связи водорода с поверхностью под влиянием растворителя и 2) изменение коэффициента распределения гидрируемого вещества между раствором и поверхностью катализатора.

Влияние первого фактора удобно показать на примере гидрирования циклогексена или замещенных олефинов. Для подобных соединений энергия связи водорода с поверхностью катализатора настолько велика, что поверхность катализатора, покрытая водородом, не взаимодействует с непредельным соединением. Чтобы реализовать это, необходимо подобрать катализатор с достаточно однородной поверхностью [Pd/CaCO<sub>3</sub>, сплав Pt—Pd (1 : 3)]. На этих катализаторах циклогексен хорошо гидрируется в спиртовой или спиртовокислой среде уже при комнатной температуре. Однако при постепенном подщелачивании раствора скорость реакции уменьшается и реакция полностью прекращается уже в 0,01 н. растворе КОН в спирте. Подкисление раствора полностью восстанавливает активность катализатора. На тех же катализаторах гексин-1 в щелочной среде гидрируется только до гексена-1, и вновь в 0,01 н. КОН гидрирование гексена полностью прекращается. Наблюдаемый эффект обусловлен тем, что водород, легко снимаемый с катализатора олефином в спиртовом растворе, становится нереакционноспособным при подщелачивании раствора вследствие упрочнения энергии связи водорода с поверхностью катализатора.

Таким образом, для слабо адсорбирующихся соединений (малое смещение потенциала в ходе реакции) влияние природы растворителя проявляется прежде всего в изменении энергии связи водорода с поверхностью катализатора. Для  $\theta=0,5$  энергия связи Pt—H растёт с повышением рН (в пределах 1—13) от 258 до 269 кДж/моль. В том же интервале рН энергия связи этиленовых углеводородов (гексен-1) уменьшается от 93,4 до 90,7 кДж/моль, а для ацетиленовых углеводородов — с 212 до 205,5 кДж/моль.

По энергии связи водорода с поверхностью катализаторов исследованные растворители можно расположить в ряд: щелочь > > вода > спирт > кислота.

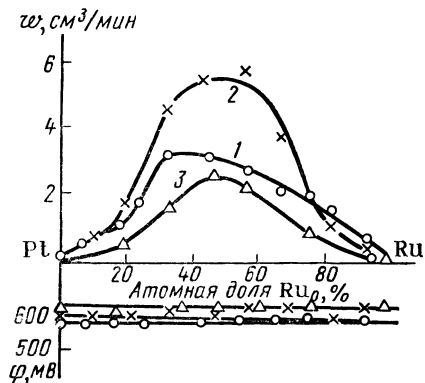
Прочно адсорбирующиеся соединения (ацетилен, нитробензол, жиры) вытесняют с поверхности практически весь водород, ионы, специфически адсорбированные катализатором, и растворитель, и энергия связи водорода с поверхностью уже не играет определяющую роль. Для этих соединений необходимо подобрать растворитель, изменяющий коэффициент распределения непредельного соединения между поверхностью и раствором. Чем выше растворимость вещества в растворителе, тем меньше будет его адсорбция на поверхности.

Изменение соотношения концентраций реагирующих веществ на поверхности под влиянием растворителя определяется не только величиной адсорбционных коэффициентов, но и скоростями воспроизводства реагирующих веществ на поверхности катализатора.

Предварительно адсорбированный катализатором водород является чрезвычайно реакционноспособным и в атмосфере инертного газа снимается с поверхности прочно адсорбирующимся веществом практически мгновенно. Однако количество водорода, снимаемого с катализатора, сильно зависит от природы неопределенного соединения. Если малеиновокислый натрий извлекает из скелетного никеля (1 г) в щелочной среде около 40 см<sup>3</sup> водорода, то в тех же условиях *o*-нитрофенол способен извлечь до 70 см<sup>3</sup> водорода. Предварительно адсорбированный на поверхности водород, если он способен вступать в реакцию с данным неопределенным соединением, легко взаимодействует с ним во всех средах. Следовательно, для каждого типа неопределенных соединений существует оптимальная энергия связи водорода с поверхностью катализатора. Поэтому в энергетических расчетах нельзя пользоваться усредненными энергиями связи. Специфическая адсорбция катионов приводит к ионизации и десорбции поверхностно-адсорбированного на палладии водорода, и основной реакционной формой становится водород, растворенный в палладии в виде протонов.

Рис. 45. Зависимость активности и потенциала 1%-ных Ru—Pt катализаторов на различных носителях от состава при гидрировании ацетона в воде при 20° С:

1 — Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 2 — ThO<sub>2</sub>; 3 — TiO<sub>2</sub>



С увеличением концентрации соли кадмия в растворе растут специфическая адсорбция катионов на поверхности и работа выхода протона на поверхность.

Так, при гидрировании различных ацетиленовых спиртов в водных растворах CdSO<sub>4</sub> максимум скорости гидрирования связи —C≡C— приходится на различные его концентрации в растворе, а соответствующие этиленовые производные прекращают гидрироваться также при разных концентрациях ионов кадмия. Достаточно изменить работу выхода протона в пределах 4,18 кДж/моль, чтобы полностью подавить гидрирование некоторых олефиновых производных и осуществить процесс с абсолютной селективностью.

В зависимости от природы заместителей при тройной связи энергетический барьер оказывается разным.

На рис. 45 представлена зависимость скорости гидрирования ацетона в воде от состава смешанного Pt—Ru катализатора на различных носителях. Здесь рассмотрено гидрирование, которое идет

при постоянном потенциале и, следовательно, неизменной доле активной поверхности, и скорость реакции определяется энергией связи водорода с поверхностью. Оптимальный катализатор содержит 50—60% Ru. Скорость реакции растет при этом более чем на полтора порядка. Оптимальная энергия связи водорода с поверхностью для гидрирования ацетона колеблется в пределах 196—200 кДж/моль.

Положение максимума сравнительно мало зависит от природы носителя и растворителя. Однако при изменении строения непредельного соединения положение максимума для тех же катализаторов существенно меняется. Оптимальный катализатор для гидрирования карбинола содержит 80% Ru. Реакция протекает при значительном смещении потенциала и требует повышенной энергии связи водорода с поверхностью (более 200 кДж/моль).

Большой частью наблюдаемые смещения потенциала лежат в пределах водородной области кривой заряжения, и это позволяет утверждать, что в реакции участвует только некоторая доля поверхности катализатора. Соответственно величине смещения потенциала должна меняться и энергия связи водорода с поверхностью, участвующего в реакции. При этом нужно учитывать десорбцию водорода с поверхности. Поэтому наблюдаемое общее смещение потенциала есть результат снятия водорода как за счет реакции, так и за счет десорбции. Наблюдаемое смещение потенциала является величиной, включающей два слагаемых:

$$\Delta\varphi_{\text{общ}} = \Delta\varphi_{\text{реак}} + \Delta\varphi_{\text{дес}} \quad (\text{VIII.25})$$

Связь гидрируемых соединений с адсорбционными участками поверхности недостаточна для их участия в реакции, но сопровождается дополнительным смещением потенциала в результате десорбции водорода с поверхности. Для уточнения характеристик катализаторов гидрирования необходимо выделять слагаемое  $\Delta\varphi_{\text{реак}}$  в уравнении (VIII.25).

Катализаторы удобно исследовать методом гидрирования при постоянной концентрации непредельного соединения в растворе. В этом методе при помощи специального приспособления раствор гидрируемого вещества с постоянной строго заданной скоростью (в пределах 0,1—0,3 мл/мин) подается в прибор для гидрирования. Меняя концентрацию вещества в растворе или скорость его подачи, можно проследить, как меняется потенциал катализатора и как быстро во времени достигается задаваемая скорость реакции.

На рис. 46 приведены кинетические и потенциометрические кривые гидрирования при постоянной концентрации *o*-нитрофенолята калия в 0,1 н. NaOH на скелетном никеле. По времени установления постоянного потенциала можно судить о скорости установления адсорбционного равновесия на поверхности. В свою очередь время до установления постоянной заданной скорости реакции характеризует скорость установления кинетического равновесия на поверхности.

На никеле и палладии кинетическое равновесие устанавливается раньше, чем адсорбционное. На платине, наоборот, постоянный потенциал устанавливается быстро, а задаваемая скорость реакции устанавливается очень медленно. Таким образом, метод позволяет проследить процесс формирования поверхности катализатора в ходе реакции. Особенности этого процесса во многом определяются энергией когезионной связи металл — металл. На платине эта энергия (84,8 кДж/связь) много выше, чем на никеле и палладии (70,2 и 64,7 кДж/связь соответственно). Разработка поверхности платины во времени происходит медленно, чему отвечает медленное установление кинетического равновесия.

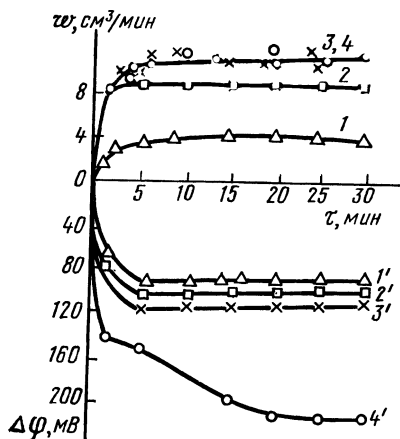


Рис. 46. Гидрирование при постоянной концентрации *o*-нитрофенолята калия в 0,1 н. КОН при 20°С на скелетном никеле. Вещество подается в количестве, эквивалентном поглощению водорода:

1 — 3 см<sup>3</sup>/мин; 2 — 8 см<sup>3</sup>/мин; 3 — 11 см<sup>3</sup>/мин; 4 — 15 см<sup>3</sup>/мин; 1' — 4' — смещение потенциала

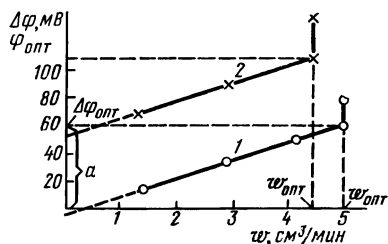


Рис. 47. Зависимость смещения потенциала от скорости реакции при гидрировании диметиламинилкарбинола (1) и маленовой кислоты (2) на скелетном никеле в буферном растворе с рН 6

При увеличении скорости введения гидрируемого соединения в раствор скорость поглощения водорода достигает предела и более не изменяется (кривые 3 и 4 на рис. 46). Однако смещение потенциала увеличивается (кривая 4' на рис. 46), что приводит к изменению активности катализатора и снижению скорости процесса. Большое смещение потенциала в анодную сторону предупреждает о необратимом отравлении катализатора, и режим работы его должен быть изменен (необходимо уменьшить скорость подачи вещества). Это открывает широкие возможности автоматизации промышленных процессов на основе измерения потенциала в ходе реакции для повышения стабильности работы катализатора.

Таким образом, метод гидрирования при постоянной концентрации непредельного соединения в растворе позволяет находить оптимальные условия реакции и длительного сохранения активности катализатора. Стабильность работы катализатора определяется не столько его составом, сколько условиями его работы. Постоянной

заданной скорости реакции отвечает стационарное значение потенциала катализатора. Зависимость смещения потенциала катализатора  $\Delta\varphi$  от скорости реакции  $w$  линейна и описывается уравнением

$$\Delta\varphi = a + kw, \quad (\text{VIII.26})$$

где  $a$  — отрезок, отсекаемый на оси ординат (рис. 47). Как видно из рис. 47, эта зависимость выполняется вплоть до достижения оптимальной скорости реакции, которой отвечает оптимальное смещение потенциала катализатора  $\Delta\varphi_{\text{опт}}$ . Отрезок  $a$  определяет смещение потенциала при скорости реакции, равной нулю. Это результат взаимодействия введенного гидрируемого вещества с поверхностью, насыщенной водородом.

Если из  $\Delta\varphi_{\text{опт}}$  вычесть значение  $a$ , то можно определить слагаемое  $\Delta\varphi_{\text{реак}}$  в уравнении (VIII.25), долю работающей поверхности катализатора. Смещение потенциала, отвечающее  $(\Delta\varphi_{\text{опт}} - a)$ , можно рассматривать как величину, пропорциональную доле работающей поверхности катализатора:

$$S_p = k(\Delta\varphi_{\text{опт}} - a). \quad (\text{VIII.27})$$

При этих условиях может быть рассчитана производительность единицы работающей поверхности катализатора  $\Pi$  из соотношения

$$\Pi = w/(\Delta\varphi - a), \quad (\text{VIII.28})$$

причем величина  $\Pi$  определяет скорость воспроизводства водорода на единице работающей площади поверхности катализатора.

Таким образом, производительность единицы работающей площади поверхности является функцией природы катализатора и в первом приближении не зависит от природы непредельного соединения. Величина работающей площади поверхности и отвечающие ей суммарная скорость воспроизводства водорода и оптимальная скорость реакции на заданном катализаторе являются функцией природы непредельного соединения. Оптимальная область потенциалов, в которой осуществляется реакция, также является функцией природы непредельного соединения.

Рассматривая энергетическое соответствие в реакциях гидрирования, необходимо учитывать, что оптимальные энергии связи водорода с поверхностью катализатора меняются с изменением природы непредельного соединения и растворителя (табл. 9).

Другой важный момент связан с влиянием температуры на площадь работа-

Таблица 9

Оптимальные энергии связи водорода с поверхностью катализатора при гидрировании различных связей (pH 7)

Гидрируемая связь	Оптимальная энергия связи водорода с поверхностью $Q_{\text{H-K}}$ , кДж/моль		
	Ni	Pt	Pd
$\text{>C=C<}$	238	234	238
$\text{--C}\equiv\text{C--}$	263	242	246
$\text{--NO}_2$	275	263	271

ющей поверхности и ее производительность. Производительность единицы площади работающей поверхности растет с повышением температуры. Величина же площади работающей поверхности увеличивается только до определенной температуры, а затем резко падает. Меняющейся величиной является доля работающей поверхности катализатора или отвечающий ей предэкспоненциальный множитель константы скорости реакции.

Энергию активации реакции необходимо рассчитывать, используя производительность единицы площади работающей поверхности при разных температурах.

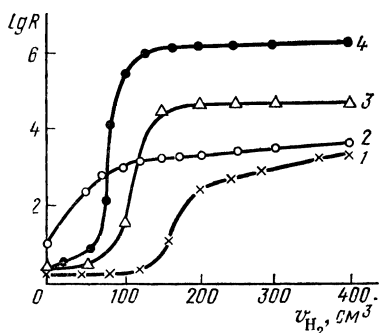


Рис. 48. Влияние степени удаления водорода фенилацетиленом на сопротивление Pt- и Pd-черней и скелетного никеля в этаноле:

1 — Pd-чернь; 2 — Pt-чернь; 3 — Ni-скелетный; 4 — Ni-скелетный в этилбензоле (вместо этанола)

заданной дисперсности и пористости.

**Кондуктометрический метод.** Потенциал катализатора (как величина аддитивная) не дает представления о различных формах сорбированного водорода в катализаторе, особенно в области, близкой к обратимому водородному потенциалу. Кроме того, потенциал катализатора может быть измерен в проводящих средах. При проведении реакций в неполярных растворителях можно измерять электропроводность порошкообразных катализаторов (кондуктометрический метод). На рис. 48 представлены кривые зависимости логарифма сопротивления платинового, палладиевого и никелевого порошков в зависимости от количества снятого водорода. Платина не содержит растворенного водорода, так как сопротивление порошка непрерывно растет при извлечении водорода (кривая 2). Сопротивление порошка палладия долгое время остается постоянным (кривая 1) за счет извлечения растворенного водорода, никель занимает промежуточное положение (кривые 3 и 4). Общее количество снятого водорода зависит от природы растворителя. Этилбензол с самого начала вытесняет с поверхности никеля больше водорода, чем этанол. По кривым сопротивления можно рассчитать

При неоднородности поверхности в процессах адсорбции в условиях каталитической реакции реагирующее вещество реализует относительно узкий интервал возможных энергий связи, т. е. доля поверхности, участвующая в реакции, фактически однородна.

Для реакций каталитической гидrogenизации уже сейчас намечилась возможность подбора оптимальных катализаторов с заданными величинами оптимальной теплоты адсорбции и энергии связи реагирующих атомов с поверхностью катализатора. Принципиальные пути получения таких катализаторов уже намечены, хотя возникают еще трудности с приготовлением катализатора

общее количество сорбированного катализатором водорода и отдельно количество адсорбированного и растворенного водорода. Соотношение различных форм водорода для палладия и никеля зависит от дисперсности катализатора и природы растворителя. При полном удалении растворителя сопротивление порошка катализатора, насыщенного водородом, остается тем же, что и в присутствии инертного растворителя (гексан, гептан и др.). Это подтверждает поверхностную проводимость за счет эстафетного обмена электронами. Метод позволяет сопоставить адсорбцию органических веществ на металлах и степень подвижности электронов в них.

Для промотированных катализаторов удается определить влияние природы промотора на общую сорбцию водорода, подвижность водорода на поверхности и энергию связи его с поверхностью.

По измерению электропроводности скелетного никеля, легированного переходными металлами, установлено, что добавки в одних случаях увеличивают энергию связи водорода, в других увеличивают его подвижность. Содержание легко подвижного водорода находится в прямой зависимости от положения металла добавки в периодической системе элементов. Введение в никель элементов второй и третьей групп приводит к повышению содержания легко подвижного водорода, возрастанию скорости диффузии водорода. Металлы четвертой — шестой групп резко уменьшают количество легко подвижного водорода, тормозят диффузию водорода по поверхности. Металлы седьмой группы при малом содержании в сплаве увеличивают, при большом содержании снижают диффузию водорода.

Сопротивление порошков-катализаторов меняется на несколько порядков. Это открывает возможности более точной автоматизации промышленных производств на основе измерения сопротивления катализаторов.

Основные характеристики катализаторов гидрогенизации приведены в табл. 10.

Теплота атомизации и энергия разрыва когезионных связей самая низкая у никеля и палладия (табл. 10). Под воздействием теплоты адсорбции водорода или теплоты реакции эти катализаторы формируются быстрее других и диспергируются также легко. В водных растворах кислот максимальная адсорбция непредельных соединений наблюдается в области потенциала 0,15—0,25 В (от обратимого водородного в данной среде). Из металлов платиновой группы самая слабая адсорбция (почти на порядок меньше) наблюдается на Pd (табл. 10). Хемосорбция при отрицательных потенциалах очень часто сопровождается распадом (гидрогенолизом) органических соединений и их изомеризацией. Можно подобрать условия, когда эти реакции даже при комнатной температуре становятся решающими. В связи с этим необходимо проводить анализ не только содержимого в растворе, но и в газовой фазе.

Определены дифференциальные теплоты адсорбции водорода и интервал изменения энергий связи водород — металл для катализа-



Таблица 10

## Основные характеристики катализаторов гидрогенизации

Металлы	Теплота атомизации, кДж/моль	Работа выхода электрона, эВ	Теплота адсорбции водорода, кДж/моль	Энергия связи Н-К, кДж/моль	Максимальная адсорбция органического вещества при 20° С × 10 <sup>-10</sup> , г-экв/см <sup>2</sup>			Селективность при гидрировании, %	
					аллиловый спирт	ДМЭК	масляный альдегид	ДМЭК в воде	гексин в этаноле
Ni	339	5,0	63—13	247—222	—	—	—	88,6	72,0
Ru	635	4,5	42—13	23 <sup>4</sup> —222	2,3	0,76	—	18,0	62,5
Rh	560	4,8	59—17	247—226	5,1	0,85	2,1	34,5	70,0
Pd	376	5,1	59—33	242—234	0,4	0,32	0,3	98,0	98,0
Os	777	4,6	42—13	238—222	—	—	—	—	36,4*
Ir	669	4,8	46—17	242—226	3,6	2,0	1,6	10,0	18*
Pt	564	5,3	84—17	259—226	3,9	3,0	1,3	87,5	75

\* Селективность определяли при 196·10<sup>4</sup> Па.

торов гидрогенизации. Это в сопоставлении с величиной смещения потенциала катализатора позволяет определять энергетический спектр водорода, реакционноспособного для заданной реакции.

Работа выхода электрона для катализаторов гидрирования (табл. 10) меняется в пределах 4,5—5,3 эВ. Все металлы, работа выхода которых равна или больше 5 эВ, относительно селективны, при меньшем значении работы выхода (<5 эВ) катализаторы неселективны. Это происходит вследствие того, что на металлах первой группы органическое вещество труднее заряжается отрицательно и поэтому гидрируется водородом, более прочно связанным с поверхностью катализатора; металлы второй группы гидрируют в основном за счет слабо связанного с поверхностью водорода (Н<sub>2</sub><sup>+</sup> — К).

Электрохимические методы широко применяются при исследовании катализаторов и механизма реакций гидрирования и окисления в жидкой и газовой фазах. Начинается использование электрохимических методов в промышленности для контроля и автоматизации тех или иных производств.

Несомненно большая перспективность электрохимических методов для исследования процессов окислительно-восстановительного катализа. В сочетании с методами, определяющими структуры поверхностных соединений и состав продуктов, электрохимические методы могут стать мощным орудием исследования механизма катализа в силу их наглядности и легкого экспериментального осуществления.

## Заключение

Одним из важнейших достижений современной теории катализа на пути решения проблемы механизма активирующего действия катализатора является представление о том, что с максимальной скоростью каталитическая реакция осуществляется при строго определенных оптимальных величинах энергий связи реагирующих атомов с атомами активного центра катализатора. Это положение, впервые сформулированное А. А. Баландиным в мультиплетной теории катализа как энергетическое соответствие, получило в дальнейшем и теоретическое, и экспериментальное подтверждение. В настоящее время оптимальные энергии связей, усредненные для всей активной поверхности, уже недостаточны для расчетов и их необходимо привести в соответствие с реакционной способностью реагирующих веществ.

Принцип энергетического соответствия является одним из факторов решения проблемы механизма избирательного действия катализаторов. Возникает проблема, почему одно и то же вещество с изменением условий реакции и природы катализатора реагирует в различных направлениях. Наиболее вероятно, что с изменением условий реакции и природы катализатора реагирующее вещество выступает в различных реакционных формах. Применительно к катализу это означает, что в зависимости от свойств катализатора, различной ориентации молекул на поверхности генерируются различные реакционные формы активируемых молекул. При этом на первый план выступают факторы структурного соответствия, обуславливающие возможность различной ориентации молекулы с изменением природы реагирующих связей. Это, в свою очередь, приводит к необходимости включения в мультиплетный комплекс и различных атомов поверхности катализатора, отличающихся межатомными расстояниями и, следовательно, энергетическими характеристиками.

Таким образом, только структурное соответствие задает строение мультиплетного комплекса, определяя тем самым направление реакции и оптимальные энергии связей (энергетическое соответствие), при которых скорость рассматриваемой реакции будет максимальной. Не случайно поэтому мультиплетная теория катализа занимает ведущее положение среди остальных теорий катализа. Мультиплетная теория — это первая теория, в которой намечены пути количественного решения проблемы подбора катализаторов.

Применительно к катализу в целом возможны и другие пути решения вопроса избирательности действия катализаторов. Перспективны представления об образовании в результате промежуточного взаимодействия комплексных соединений катализатора с реагирующим веществом и о катализе комплексными соединениями вообще. Строгая направленность координационных связей в комплексном соединении определяет пространственную возможность присоединения активируемой молекулы к комплексу, т. е. матричные функции катализаторов.

Матричные и активационные функции катализаторов должны проявляться специфично в окислительно-восстановительном или электронном катализе. Специфика этого типа процессов определяется взаимодействием электронов катализатора и реагирующих веществ, и к ним в ряде случаев структурное соответствие по А. А. Баландину неприменимо.

Электронные процессы в катализе должны развиваться через образование заряженных форм реагирующих веществ. Поэтому матричные функции катализаторов в процессах окислительно-восстановительного катализа должны выражаться в способности катализаторов генерировать положительно и отрицательно заряженные ион-радикалы. Поэтому допустимо образование заряженных форм молекул, разные группы которых будут иметь разноименные заряды. Процесс в целом будет осуществляться по ион-радикальному механизму. Энергетическое соответствие будет определяться такими характеристиками веществ, как работа выхода электрона, ширина запрещенной зоны, средство молекулы или радикала к электрону, средство молекулы к протону, потенциалы ионизации металлов, молекул и радикалов и т. п.

Строго разграничивать катализаторы по механизму их действия нельзя. На одном и том же катализаторе процесс может осуществляться как по электронному механизму, так и по радикальному. Возможны процессы, когда одна стадия реакции будет проходить по ион-радикальному механизму, а вторая — по радикальному. Механизм процесса будет определяться взаимной относительной реакционной способностью катализатора и реагирующих веществ. Направление процесса зависит от того, какой механизм — радикальный или ион-радикальный — будет энергетически выгоднее с учетом природы катализатора и реагирующих веществ в данных условиях. Поэтому далеко не всегда можно ожидать прямой зависимости между каталитической активностью и электронными характеристиками катализатора. Решение этого вопроса осложняется еще и тем, что сами электронные характеристики не являются постоянными величинами. Они, в первую очередь, определяются соотношением и взаимным влиянием поверхностных и объемных свойств катализаторов, широко меняются в процессе их приготовления и в зависимости от условий реакции. Соотношение и взаимное влияние поверхностных и объемных свойств катализаторов — это второе направление, по которому должно пойти объединение существующих теорий катализа в единую теорию.

Эта проблема во многом связана с влиянием электронных факторов на энергетическое и структурное соответствия в катализе. В результате появляется связь между удельной активностью и площадью работающей поверхности. Если удельная активность — специфическая характеристика катализатора заданного химического состава, то величина работающей поверхности в основном определяется природой реакции, осуществляемой на данном катализаторе. Если на одном и том же катализаторе осуществлять различные реакции, то в зависимости от реакционной способности реагирующих веществ величина работающей поверхности может меняться в широких пределах, хотя удельная активность будет сохранять постоянное значение.

Определение количественных характеристик, связывающих соотношение и взаимное влияние поверхностных и объемных свойств, и определение влияния условий приготовления катализаторов на эти характеристики — одна из задач электронной теории катализа, плодотворно развиваемой работами советских и зарубежных ученых.

Второй этап работы в этом направлении должен заключаться в определении, каким образом изменяются исходные электронные характеристики катализаторов в процессе промежуточного взаимодействия в заданной реакции.

Но это только одна сторона задачи. Не менее важная сторона электронной теории — определение таких характеристик реагирующих веществ, как сродство к электрону, сродство к протону, определение влияния промежуточного взаимодействия на эти характеристики. Без учета этих характеристик невозможно дальнейшее развитие электронного катализа в целом, нельзя рассчитать механизм реакции. Сумма этих результатов, знание энергий ковалентных связей между реагирующими атомами и катализатором для радикального механизма процесса позволят количественно решать проблему подбора катализатора.

В настоящее время можно наметить следующие пути расчета оптимального катализатора для заданной реакции. Прежде всего необходимо решить вопрос о структурном соответствии и матричных функциях процесса в целом. Для заданного процесса и заданного катализатора нужно определить, какой механизм — электронный (ион-радикальный) или ковалентный (радикальный) — будет энергетически выгоднее в рассматриваемых условиях. Для ион-радикального механизма следует учитывать также характеристики, как работа выхода электрона, ширина запрещенной зоны, сродство к электрону или протону реагирующих веществ и катализатора, а также их изменение в промежуточном взаимодействии.

Для радикального механизма определяются энергии разрывающихся и образующихся связей и энергии связей реагирующих атомов с атомами катализатора в процессе образования переходного комплекса реакции. При рассчитанном механизме необходимо далее учесть энергетическое соответствие, подобрать катализаторы с оптимальными энергиями связей.

Принципиальной разницы между тремя основными типами каталитических процессов: ферментативным, гомогенным и гетерогенным катализом, по-видимому, нет. Во всех трех случаях каталитический процесс в зависимости от относительной реакционной способности реагирующих веществ и катализатора может развиваться как по радикальному (ковалентному), так и по ион-радикальному (электронному) механизму.

Основные положения мультиплетной теории нельзя рассматривать в отрыве друг от друга. Лишь в отдельных случаях на первый план выступает та или иная ее сторона. Теория непрерывно развивается и в последнее время особенно в области энергетического соответствия.

Энергетическое соответствие проявляется в очень узких пределах и при очень тонких различиях в строении реагирующих молекул, и различие в энергиях связи на 4—8 кДж/моль может иметь решающее значение. В этом отношении предвидение А. А. Баландина полностью оправдывается.

Для дальнейшей интенсификации каталитических процессов необходимо больше внимания уделять возможности кумуляции энергии реакции в системе. Применение специальных методов квантовомеханических расчетов указало на возможность захвата энергии катализатором на адсорбционной и реакционной стадиях процесса в виде колебательной энергии. Если колебания, перпендикулярные плоскости решетки, быстро рассеиваются в окружающую среду, то колебания в плоскости, параллельной решетке, могут длительное время сохраняться кристаллом. В результате на поверхности кристалла возникают «горячие» точки, на которых захваченная энергия может передаваться молекулам реагирующих веществ опять-таки в виде колебательной энергии. Тем самым осуществляется дополнительная энергетическая активация реагирующих веществ.

# Литература

- Баландин А. А. Мультиплетная теория катализа. — М.: Изд-во МГУ, 1963, ч. 1; 1964, ч. 2; 1970, ч. 3.
- Баландин А. А. Современное состояние мультиплетной теории. — М.: Наука, 1968.
- Боресков Г. К. Катализ. — Новосибирск: Наука, 1971.
- Bond G. Catalysis by Metals. — New-York — London: Academic Press, 1962.
- Волькенштейн Ф. Ф. Электронная теория катализа на полупроводниках. — М.: Физматгиз, 1960.
- Киперман С. Л. Введение в кинетику гетерогенных каталитических реакций. — М.: Наука, 1964.
- Кобозев Н. И. В кн.: Современные проблемы физической химии. — М.: Изд-во МГУ, 1968, т. 3. Ученые записки МГУ. — М.: Изд-во МГУ, 1955, вып. 174.
- Коулсон Ч. Валентность. — М.: Мир, 1968.
- Крылов О. В. Катализ неметаллами. — Л.: Химия, 1967.
- Панченков Г. М., Лебедев В. П. Химическая кинетика и катализ. — М.: Химия, 1974.
- Полторацк О. М. Лекции по теории гетерогенного катализа. — М.: Изд-во МГУ, 1968.
- Рогинский С. З. Адсорбция и катализ на неоднородных поверхностях. — М.: Изд-во АН СССР, 1948.
- Рогинский С. З. Электронные представления в гетерогенном катализе. — М.: Наука, 1975.
- Ройтер В. А., Голодец Г. И. Введение в теорию кинетики и катализа. — Киев: Наукова думка, 1971.
- Сокольский Д. В., Друзь В. А. Теория гетерогенного катализа. — Алма-Ата: Наука, 1968.
- Сокольский Д. В. Гидрирование в растворах. — Алма-Ата: Наука, 1979.
- Сокольский Д. В. Оптимальные катализаторы гидрирования в растворах. — Алма-Ата: Наука, 1970.
- Сокольский Д. В., Дорфман Я. А. Координация и гидрирование на металлах. — Алма-Ата: Наука, 1975.
- Сокольский Д. В., Сокольская А. М. Металлы — катализаторы гидрогенизации. — Алма-Ата: Наука, 1970.
- Сокольский Д. В., Закумбаева Г. Д. Адсорбция и катализ на металлах VIII группы в растворах. — Алма-Ата: Наука, 1973.
- Томас Дж., Томас У. Гетерогенный катализ. — М.: Мир, 1969.
- Эйдус Я. Т. Астехиометрические компоненты каталитических реакций. — М.: Наука, 1975.
- Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики. — М.: Высшая школа, 1974.

# Оглавление

	<i>Стр.</i>
Предисловие . . . . .	3
Введение . . . . .	4
<b>Глава I. Скорость химических реакций и ее зависимость от температуры</b>	<b>9</b>
1. Теория активных столкновений . . . . .	10
2. Влияние температуры на скорость химических реакций и методы определения энергии активации реакции . . . . .	13
3. Медленные реакции . . . . .	16
4. Роль энтропийных факторов в кинетике химических реакций . . . . .	17
<b>Глава II. Термодинамика и катализ . . . . .</b>	<b>24</b>
<b>Глава III. Адсорбция и катализ . . . . .</b>	<b>32</b>
1. Виды адсорбции . . . . .	33
2. Равновесие адсорбционных процессов . . . . .	37
3. Теплоты адсорбции и характер взаимодействия на поверхности . . . . .	44
4. Адсорбция на неоднородной поверхности . . . . .	46
5. Возникновение сил отталкивания между адсорбированными молекулами на однородной поверхности . . . . .	50
6. Методы определения неоднородности поверхности . . . . .	53
7. Кинетика процессов адсорбции и десорбции . . . . .	56
8. Изотермы адсорбции и порядок каталитических реакций . . . . .	62
9. Зависимость между истинной и кажущейся энергиями активации в гетерогенном катализе . . . . .	64
10. Характер адсорбционной связи и активация молекул при адсорбции . . . . .	67
<b>Глава IV. Мультиплетная теория катализа А. А. Баландина . . . . .</b>	<b>69</b>
1. Основные положения мультиплетной теории . . . . .	69
2. Структурное соответствие при дегидрировании цикланов . . . . .	74
3. Структурное соответствие в реакциях гидрирования непредельных связей . . . . .	78
4. Энергетическое соответствие в катализе . . . . .	82
5. Методы определения энергий связей с катализатором . . . . .	91
6. Некоторые кинетические закономерности . . . . .	99
<b>Глава V. Теория Н. И. Кобозева . . . . .</b>	<b>103</b>
1. Теория активных ансамблей . . . . .	103
2. Некоторые общие закономерности кристаллических и докристаллических катализаторов . . . . .	113
3. Валентный и энергетический механизмы активации в катализе . . . . .	116
<b>Глава VI. Влияние химического состава и структуры катализаторов на их каталитические свойства . . . . .</b>	<b>125</b>
1. Химическая теория активной поверхности С. З. Рогинского . . . . .	126
2. Промотирование и отравление катализаторов . . . . .	129
3. Модифицирование катализаторов. Компенсационный эффект . . . . .	133
4. Теория пересыщения . . . . .	136

	<i>Стр.</i>
5. Удельная активность катализаторов и ее зависимость от химического состава и метода приготовления . . . . .	138
<b>Глава VII. Электронные факторы в катализе . . . . .</b>	<b>146</b>
1. Катализ металлами и сплавами . . . . .	146
2. Теория кристаллического поля. Теория поля лигандов . . . . .	155
3. Катализ на полупроводниках . . . . .	160
4. Коллективные и локальные взаимодействия в катализе. Роль координации в катализе . . . . .	168
<b>Глава VIII. Методы исследования катализаторов, природы адсорбционной связи и каталитических реакций . . . . .</b>	<b>175</b>
1. Определение удельной поверхности катализаторов . . . . .	176
2. Спектроскопические методы . . . . .	177
3. Метод термодесорбции . . . . .	182
4. Электрохимические методы исследования катализаторов и механизма реакций каталитического гидрирования . . . . .	184
Заключение . . . . .	209
Литература . . . . .	213
Оглавление . . . . .	214



**Дмитрий Владимирович Сокольский  
и Василий Антонович Друзь**

**ВВЕДЕНИЕ В ТЕОРИЮ  
ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛИЗА**

Зав. редакцией С. Ф. Кондрашкова. Редактор Т. П. Федорова. Мл. редакторы Т. С. Костян и С. М. Ерохина. Художественный редактор Т. М. Сяворцова. Художник В. М. Боровков. Технический редактор Л. А. Григорчук. Корректор С. К. Завьялова.

ИБ № 2046

Изд. № ХИМ-533. Сдано в набор 11.07.80. Подп. в печать 23.02.81.  
Формат 60×90<sup>1/16</sup>. Бум. тип. № 2. Гарнитура литературная. Печать высокая.  
Объем 13,5 усл. печ. л. 13,5 усл. кр.-отт. 14,10 уч.-изд. л. Тираж 7000 экз.  
Зак. 814. Цена 75 коп.

Издательство «Высшая школа», Москва, К-51, Неглинная ул., д. 29/14.

Московская типография № 8 Союзполиграфпрома  
при Государственном комитете СССР  
по делам издательств, полиграфии и книжной торговли,  
Хохловский пер., 7.