

Г.К.Боресков
Гетерогенный
катализ

«Наука»



Борисов

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
Ордена Трудового Красного Знамени
Институт катализа

Г.К.Боресков

Гетерогенный катализ

Ответственный редактор
член-корреспондент АН СССР
К.И. ЗАМАРАЕВ



Москва "Наука"
1986

Боресков Г.К. Гетерогенный катализ. — М.: Наука, 1986. — 304 с.

В монографии излагаются основные закономерности гетерогенного катализа, главным образом превращений газообразных веществ на поверхности твердых катализаторов. Рассмотрена физическая адсорбция, ее применение для определения пористой структуры и величины поверхности катализаторов. Изложена теория химической адсорбции, в том числе вопросы равновесия и кинетики, дан подробный обзор методов исследования хемосорбции.

Особое внимание уделено механизму окислительно-восстановительных реакций с участием кислорода, кинетике этих реакций. Рассмотрены вопросы теории и практики приготовления катализаторов, сформулированы перспективные направления практического использования катализа, в первую очередь катализа в нестационарных условиях.

Книга предназначена для научных сотрудников и инженеров, работающих в области катализа, а также для преподавателей, аспирантов и студентов химических и технологических вузов.

Ил. 173. Табл. 31. Библиогр. 825 назв.

Редакционная коллегия:

член-корреспондент АН СССР *К.И. Замараев*,
кандидаты химических наук *Т.В. Андрушкевич, А.А. Иванов*

Рецензенты:

доктор физико-математических наук *Г.М. Жидомиров*,
доктор химических наук *В.Н. Панфилов*

Автор настоящей книги академик Георгий Константинович Боресков (1907–1984) – выдающийся советский ученый и инженер-химик, крупнейший специалист в области катализа. Многие годы он интенсивно и плодотворно работал над проблемами гетерогенного катализа и внес огромный вклад как в теорию, так и в практику его промышленного использования.

В монографии рассматриваются основные вопросы гетерогенного катализа: сущность и закономерности его протекания, теория физической и химической адсорбции, кинетика и механизм каталитических реакций, научные основы приготовления катализаторов. Значительное внимание уделено методам исследования катализа и измерения каталитической активности. В книге дан обзор практически важных каталитических реакций, используемых в химической, нефтеперерабатывающей и других отраслях промышленности. Вместе с тем книга отражает основные этапы развития науки о катализе, в которой огромная роль принадлежит трудам Г.К. Борескова.

В основу изложения материала положен химический подход к сущности каталитического действия, который последовательно разрабатывался автором в течение многих лет. Согласно этому подходу Г.К. Боресков определяет катализ как “возбуждение химических реакций или изменение их скорости под влиянием веществ-катализаторов, многократно вступающих в промежуточное химическое взаимодействие с участниками реакции...” Свои взгляды на химическую природу катализа Г.К. Боресков изложил в 1953 г. на Всесоюзном совещании по гетерогенному катализу в химической промышленности. В настоящее время представления о катализе как химическом явлении кажутся естественными, но в то время в различных теориях, отражающих частные закономерности, химическая сторона явлений гетерогенного катализа серьезно недооценивалась.

Развивая химический подход, Г.К. Боресков наметил и обосновал ряд определяющих положений в области теории гетерогенного катализа. Важнейшее значение для теории и практики катализа имеет “правило Борескова” о приблизительном постоянстве удельной каталитической активности веществ. Исследования, проведенные школой Г.К. Борескова и в последующем другими учеными, показали, что удельная каталитическая активность не зависит от дисперсности активного компонента, степени его кристалличности и способа приготовления при неизменном химическом составе катализатора. Правило вытекает из представления о катализаторе и реагирующих веществах как единой каталитической системе, в которой химические превращения испытывают не только реагенты под действием катализатора, но и катализатор в результате взаимодействия с реагентами. Под воздействием реакционной смеси устанавливается стационарный состав, характеризующий каталитическую активность, не зависящей от исходного состояния катализатора.

Г.К. Боресков постоянно указывал на необходимость учета воздействия реакционной среды на катализатор. Он полагал, что катализатор не просто место осуществления реакции, а непосредственный участник химического взаимодействия и активность его меняется под воздействием реакционной смеси. Поэтому зависимость скорости реакции от концентраций компонентов реакционной смеси должна проявляться двояко: во-первых, в соответствии со стехиометрией активированного комплекса, во-вторых, в результате влияния реакционной смеси на свойства катализатора. Процессы воздействия реакционной смеси на катализатор не обязательно являются стадиями каталитической реакции. Отсюда вытекает необходимость изучения кинетики реакций гетерогенного катализа при нестационарном состоянии катализатора.

В книге нашел отражение большой цикл работ Г.К. Борескова о роли энергии связи кислорода с поверхностью катализатора в реакциях каталитического окисления. Количественные закономерности, полученные на базе огромного экспериментального материала, позволяют сознательно осуществлять подбор катализаторов глубокого окисления. В работах ученого было показано, что при повышенных температурах реакции каталитическое окисление протекает преимущественно по стадийному механизму, т.е. через попеременное окисление и восстановление катализатора. Слитный, или ассоциативный, механизм наблюдается при пониженных температурах катализа.

Основная причина ускоряющего действия катализаторов, согласно Г.К. Борескову, заключается в том, что катализатор повышает степень компенсации энергии разрывающихся связей энергией образующихся. Характер такой компенсации определяется механизмом протекания каталитической реакции.

В своей научной деятельности Г.К. Боресков всегда сочетал фундаментальные исследования с практическими приложениями катализа. Им были заложены научные основы приготовления катализаторов. Придавая большое значение правилу постоянства удельной каталитической активности, определяемой химическим составом, Г.К. Боресков указывал на необходимость учета процессов тепло- и массопереноса при создании оптимального катализатора. Им были сформулированы представления об оптимальной пористой структуре гетерогенных катализаторов, оптимальном размере и форме зерен катализатора. В книге рассмотрены также вопросы формирования структуры катализатора на различных стадиях приготовления.

Важное место в трудах Г.К. Борескова занимают промышленные каталитические процессы. В книге обсуждены новые перспективные направления использования катализа и новые способы осуществления промышленных каталитических реакций. Исходя из положения о воздействии реагентов на состояние катализатора, можно полагать, что, как правило, стационарный состав поверхности катализатора не является оптимальным по отношению к соответствующему составу реагирующей смеси. Целеустремленно воздействуя на состояние катализатора в условиях реакции, можно существенно повысить эффективность каталитического процесса. В книге рассматриваются вопросы проведения каталитических процессов в искусственно создаваемых нестационарных условиях.

Г.К. Боресков много работал над этой книгой. Он хотел отразить в ней современное состояние гетерогенного катализа, свои взгляды на пути его развития. К сожалению, ему не удалось завершить свой труд. Большая часть книги (главы 1–6) была закончена почти полностью. Глава 4 написана им совместно с доктором химических наук А.П. Карнауховым. Остальные главы были подготовлены к изданию после смерти Г.К. Борескова составителями книги кандидатами химических наук Т.В. Андрушкевич и А.А. Ивановым по планам, черновым материалам и предшествующим публикациям Г.К. Борескова. Большую помощь в этой работе им оказали доктора химических наук В.А. Дзисько, В.Д. Соколовский, кандидаты химических наук В.С. Шеплев, А.В. Хасин и В.Б. Фенелонов. Техническую работу по подготовке рукописи к печати выполнила Л.Я. Старцева.

Книга, без сомнения, будет полезна сотрудникам научно-исследовательских институтов, инженерам химических производств, аспирантам и студентам, специализирующимся в области катализа.

К.И. Замараев, Т.А. Андрушкевич, А.А. Иванов

1.1. ОСНОВНЫЕ ОСОБЕННОСТИ КАТАЛИЗА

Уже в ранний период развития химической науки были открыты и изучены удивительные явления — влияние на скорость химических превращений присутствия веществ, не принимающих в реакции видимого участия. К их числу относятся: воздействие оксидов азота на окисление диоксида серы в производстве серной кислоты, открытое французскими учеными Клеманом и Дезормом в 1806 г., превращение крахмала в сахар в присутствии разбавленных кислот или диастазы ячменного солода, обнаруженное в Германии Кирхгофом (1811–1814 гг.), разложение аммиака и разбавленных растворов пероксида водорода под действием многих твердых тел, изученное французским химиком Тенаром (1813–1818 гг.), окисление паров спирта, эфира и водорода при комнатной температуре в присутствии платины, открытое крупнейшим английским ученым Дэви (1817 г.) и немецким ученым Деберейнером (1821 г.), образование эфира из спирта в присутствии серной кислоты, обнаруженное Митчерлихом в Германии (1833 г.), и многие другие.

Митчерлих впервые раскрыл общность этих явлений, названных им контактными реакциями [1]. Почти одновременно, в 1835 г., была опубликована классическая работа выдающегося шведского химика Берцелиуса [2], в которой он предложил для рассматриваемых явлений новый термин — катализ (от греческого слова *καταλυσις* — разрушение).

Со времени введения Берцелиусом в 1835 г. слова “катализ” этому понятию придавался различный смысл. Да и сейчас сохранились значительные расхождения в определении катализа. Феноменологически катализ можно определить как изменение скорости химических реакций под влиянием веществ — катализаторов, многократно вступающих в промежуточное химическое взаимодействие с участниками реакции и восстанавливающих после каждого цикла промежуточных взаимодействий свой химический состав.

Особенно существенно, что при катализе происходит промежуточное химическое взаимодействие катализатора с реагирующими веществами. Этим подчеркивается химическая сущность катализа и проводится четкая граница между явлениями катализа и явлениями изменения скорости химических реакций под влиянием различных физических факторов, например под влиянием инертных насадок, когда скорость реакции между компонентами, находящимися в газовой или жидкой фазе, повышается вследствие увеличения поверхности контакта между этими фазами.

Решающая роль химического взаимодействия с катализатором вытекает из специфичности действия катализаторов. Каталитическую активность нельзя рассматривать как универсальное свойство вещества и оценивать ее можно только по отношению к определенной реакции.

Многие катализаторы проявляют активность лишь в отношении одной или узкой группы реакций. Особенно специфично действие биологических катализаторов — ферментов. В большинстве случаев ферменты катализируют превращение лишь отдельных химических соединений среди большого числа сходных по строению и даже только одного из смеси изомеров, не вовлекая остальные в химическое превращение.

Наряду с этим некоторые катализаторы активны в отношении довольно широких групп реакций. Так, например, катализаторы кислой природы активны в отношении большого числа реакций изомеризации, гидролиза, дегидратации спиртов, алкилирования и многих других; катализаторы на основе металлического никеля ускоряют различные реакции гидрогенизации и т.д. Надо, однако, заметить, что и среди упомянутых выше типов катализаторов, активных в отношении больших групп реакций,

наблюдаются значительные различия в отношении превращения различных веществ. Наилучшими каталитическими свойствами для отдельных реакций обладают катализаторы определенного состава.

В соответствии с этим состав и химическое строение катализаторов чрезвычайно разнообразны.

В состав промышленных катализаторов входят в различных сочетаниях соединения почти всех элементов. Большинство катализаторов включает в свой состав несколько элементов. Они могут быть в элементной форме, как, например, многочисленные металлические катализаторы и активированный уголь, или в виде различных соединений, как сравнительно простых — оксиды, сульфиды, галогениды и др., так и весьма сложных, например комплексы металлов с органическими лигандами или такие многоатомные соединения белковой природы, какими являются ферменты.

Очень важной особенностью катализа является сохранение катализатором своего состава в результате промежуточных химических взаимодействий с реагирующими веществами. Катализатор не расходуется в процессе катализа. Количество реагирующего вещества, которое может испытать превращение в присутствии определенного количества катализатора, не ограничивается какими-либо стехиометрическими соотношениями и может быть очень большим.

Таким образом, явления катализа не связаны с изменением свободной энергии катализатора. Этим каталитические реакции коренным образом отличаются от индуцированных реакций, когда определенная химическая реакция ускоряется в результате протекания других реакций, химического превращения индуктора. Количество вещества, превращенного по индуцируемой реакции, зависит от количества израсходованного индуктора. При катализе такой зависимости нет.

Из этого не следует, что при течении каталитической реакции катализатор не претерпевает никаких изменений. Во многих случаях наблюдаются изменения структуры катализатора, а иногда и его состава в результате взаимодействия с примесями или даже основными компонентами реакционной смеси. Характерным для катализа является то, что все эти изменения представляют собой побочные процессы, ни в коей мере не обуславливающие каталитическое действие.

В большинстве технических каталитических процессов небольшое количество катализатора способствует превращению весьма значительных количеств реагирующих веществ. Так, одна массовая часть катализатора вызывает превращения в производстве серной кислоты 10^4 , при окислении нафталина во фталевый ангидрид 10^3 , в производстве азотной кислоты окислением аммиака 10^6 мас.ч. реагирующего вещества.

Из того обстоятельства, что каталитическое действие не связано с изменением свободной энергии катализатора, однозначно вытекает невозможность смещения положения равновесия химической реакции под воздействием катализаторов.

Следовательно, вблизи состояния равновесия катализаторы должны в равной степени ускорять как прямую, так и обратную реакцию. При удалении от состояния равновесия это условие может и не выполняться.

Различают положительный катализ — увеличение скорости реакции под влиянием катализатора — и отрицательный катализ, приводящий к уменьшению скорости химического превращения. При положительном катализе промежуточное взаимодействие реагирующих веществ с катализатором открывает новый, более легкий реакционный путь. При отрицательном катализе, наоборот, взаимодействие с катализатором исключает один из возможных путей реакции, оставляя лишь более медленные, в результате чего реакция замедляется или даже полностью подавляется. Необходимо отметить, что распространенность и значение положительного катализа несоизмеримо больше, чем отрицательного. Комиссия по терминологии ИЮПАК предложила исключить термин "отрицательный катализ", объединив эти явления с другими видами замедления химических реакций под названием "ингибирование". Поэтому в дальнейшем мы будем говорить только о положительном катализе, называя его просто катализом.

1.2. РОЛЬ КАТАЛИЗА В РАЗВИТИИ ХИМИЧЕСКОЙ И НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Отмеченные особенности явлений катализа, а именно то, что катализатор ускоряет химические превращения без расхода энергии и практически без расхода самого вещества катализатора, и делают катализ чрезвычайно ценным средством осуществления химических превращений в промышленности.

Остановимся кратко лишь на некоторых важнейших каталитических промышленных процессах. Хотя явления катализа очень широко распространены в природе и человеку пришлось уже давно с ними столкнуться, широкое использование катализа в промышленности началось только в текущем столетии.

Важной вехой в развитии промышленного катализа явилось создание в конце прошлого столетия контактного процесса производства серной кислоты, основанного на окислении при 720–820 К диоксида серы, получаемого при обжиге колчедана или при сжигании серы кислородом воздуха, в присутствии платины, нанесенной на различные носители. Этот процесс, позволяющий получать концентрированную серную кислоту и олеум, сыграл значительную роль в развитии промышленности синтетических красителей.

В 20-х годах нашего века для окисления диоксида серы были разработаны новые ванадиевые катализаторы, представляющие собой пентаоксид ванадия, нанесенный в смеси с пиросульфатом калия на носители, содержащие кремнезем.

Интересно отметить, что в условиях каталитической реакции активный компонент ванадиевых катализаторов находится в форме жидкого расплава на поверхности твердого носителя. Высокая активность и устойчивость ванадиевых катализаторов позволили значительно повысить интенсивность контактного процесса. В настоящее время по этому способу вырабатывается ежегодно свыше 140 млн т серной кислоты.

Очень большое значение для развития химической промышленности имело решение на основе катализа проблемы фиксации азота воздуха. Несмотря на неограниченные ресурсы элементного азота в атмосфере, промышленность в начале века испытывала острый недостаток в соединениях азота. Единственными источниками этих соединений служили залежи природной селитры в Чили и ограниченные количества аммиака, получаемого в виде побочного продукта при коксовании угля.

Только с помощью катализаторов удалось преодолеть химическую инертность элементного азота и осуществить синтез аммиака из азота воздуха и водорода. Процесс синтеза аммиака реализован в 1918 г. на основе работ немецких ученых Габера, Боша и Митташа с помощью катализатора, представляющего собой металлическое железо с небольшими добавками оксидов калия и алюминия, при температуре 720–820 К и высоком давлении (30–70 МПа) для смещения равновесия реакции в сторону образования аммиака. В течение полувека катализатор не претерпел принципиальных изменений. В настоящее время таким способом производятся десятки миллионов тонн аммиака. Только в СССР производство аммиака в 1980 г. составило 16 732 тыс. т [3, с. 26].

В табл. 1.1 представлена типичная схема получения азотных соединений исходя из атмосферного азота и природного газа (метана), объединяющая ряд последовательно осуществляемых каталитических реакций [4, 5]. Эта последовательность включает: 1) очистку природного газа от сернистых соединений, 2) конверсию метана с водяным паром, 3) получение водорода конверсией оксида углерода с водяным паром, 4) обезвреживание остатков оксида углерода, перевод его в метан, 5) синтез аммиака из азота и водорода, 6) окисление аммиака в оксиды азота с последующим переходом к азотной кислоте и, наконец, 7) обезвреживание отработанных газов, содержащих остаток оксидов азота. Все эти каталитические реакции проводят с применением различных по составу и структуре катализаторов в существенно различающихся условиях.

Рассмотренная схема легла в основу технологии большинства наших заводов и позволила СССР выйти в 1973 г. на первое место в мире по производству азотных удобрений.

Каталитические процессы используются для производства водорода, служащего сырьем для синтеза аммиака и ряда других производств химической технологии. Наиболее дешевым источником водорода является природный газ. Первая стадия получения водорода включает взаимодействие метана с водяным паром при частичном

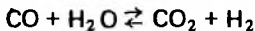
Таблица 1.1

Схема получения азотных соединений

Процесс	Катализатор	Условия проведения процесса
1. $R_2S + H_2 \rightarrow RH + H_2S$	Алюмокобальт-молибденовый	670–770 К
2. $CH_4 + H_2O \rightarrow H_2 + CO$	Ni/Al ₂ O ₃	1130–1270 К
3. $CO + H_2O \rightarrow H_2 + CO_2$	I ступень — железохромовый; II ступень — медно-цинк-хром-алюминиевый	620–770 К 450–560 К
4. $CO + H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$	Ni/Al ₂ O ₃	550–620 К
5. $N_2 + H_2 \rightarrow NH_3$	Fe, Al ₂ O ₃ , K ₂ O, CaO	690–770 К, 25–30 МПа
6. $NH_3 + O_2 \rightarrow NO + H_2O$	Одноступенчатый процесс: Rh, Pt, Pd в виде сеток; двухступенчатый процесс: 1) Pt, Rh, Pd; 2) оксиды Fe, Cr, Ti	1070–1170 К 1050 К или 1070–1170 К, 0,54–0,76 МПа
$NO + H_2O + O_2 \rightarrow HNO_3$	Без катализатора	295–310 К, 0,7–0,8 МПа
7. $NO + CO \rightarrow N_2 + CO_2$	Pd/Al ₂ O ₃	970 К

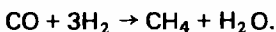
добавлении кислорода или воздуха при температуре 1130–1270 К. В качестве катализатора используется никель, нанесенный на термостойкие носители.

В результате этой реакции наряду с водородом образуется в значительном количестве оксид углерода. Путем взаимодействия оксида углерода с водяным паром при более низких температурах с использованием оксидных катализаторов удается окислить CO до CO₂, при этом образуется водород. До последнего времени в качестве катализатора для осуществления этой реакции применялся Fe₃O₄ с добавками оксида хрома. Такой катализатор достаточно активен только при температурах выше 670 К. При этой температуре равновесие реакции



даже при избытке водяного пара значительно смещено влево и конечная реакционная смесь содержит значительное количество оксида углерода, присутствие которого резко снижает активность катализаторов синтеза аммиака. Для удаления остатков CO необходимо было применять сложную промывку газовой смеси аммиачным раствором Ca₂O под давлением.

За последние годы были найдены новые катализаторы взаимодействия оксида углерода с водяным паром, содержащие медь в форме различных шпинелей или других оксидных соединений. Такие катализаторы обеспечивают высокую скорость превращения оксида углерода уже при температуре 450–560 К. Благодаря этому конечное содержание оксида углерода может быть снижено до десятых долей процента, а сложная операция отмывки заменена более простым процессом превращения остатка оксида углерода в безвредный для катализаторов синтеза аммиака метан:



Этот процесс осуществляется также каталитически с помощью никелевых катализаторов. На стадии синтеза аммиака в настоящее время используются модифицированные ванадием и молибденом катализаторы, дающие возможность повысить активность плавных железных катализаторов [4]. Таким образом, разработка более активного катализатора позволила существенно упростить технологическую схему.

С помощью катализа была решена и задача перехода от аммиака к кислородсодержащим соединениям азота. Окисление аммиака может приводить к различным продуктам в соответствии со следующими реакциями:



Таблица 1.2

Современные каталитические процессы нефтепереработки

Процесс	Катализатор	Условия проведения процесса
1. Крекинг	Цеолитсодержащие катализаторы с добавками редкоземельных элементов; Pt, Cr	740–790 К, 0,2–0,3 МПа
2. Риформинг	Полиметаллические катализаторы: Pt, Re, Ir (Cl^- , SO_4^{2-})/ Al_2O_3	740–790 К, 0,8–1,5 МПа
3. Гидроочистка	Алюмокобальт-молибденовый, алюмоникель-молибденовый, алюмоникель-молибден-силикатный	600–680 К, 3–5 МПа
4. Гидрокрекинг	Цеолитсодержащие катализаторы с добавками Pt, Pd, Ni, Co и других металлов; $\text{WS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$; (Co–Mo)/ Al_2O_3 и др.	520–740 К, 5–15 МПа
5. Изомеризация	Pt, Pd (Cl^- , F^-)/ Al_2O_3 ; цеолиты	360–770 К, 0,5–4 МПа

Уменьшение свободной энергии, отнесенное к одной молекуле NH_3 , по реакции (I) на 83,8 кДж больше, чем по (III). Тем не менее путем применения специальных катализаторов (металлическая платина и ее сплавы с родием и палладием, оксиды железа, хрома и др.) удастся направить процесс почти количественно в сторону образования NO , в то время как при горении аммиака без катализатора образуется преимущественно элементный азот. Каталитическое окисление аммиака осуществляется при 1070–1170 К при атмосферном, реже – повышенном (0,5–0,8 МПа) давлении.

Оксид азота взаимодействием с кислородом и водой образует в дальнейшем азотную кислоту.

Окисление аммиака является примером широко используемого в промышленности избирательного катализа, при котором катализатор не только увеличивает скорость химического превращения, но и направляет его в сторону образования определенного продукта из ряда возможных. Меняя катализатор, можно изменять и направление превращения. Так, в случае окисления аммиака, применяя катализаторы на основе диоксида марганца, можно направить реакцию в сторону образования N_2O [6].

В качестве еще одного примера можно привести каталитические процессы нефтепереработки. В 1920-е годы переработка нефти ограничивалась ректификацией и разложением при нагревании до высоких температур, так называемым термическим крекингом, без применения катализаторов. Только в конце 1930-х годов были сделаны первые попытки использовать для переработки нефти каталитические процессы.

Изобретатель каталитического крекинга французский инженер Гудри в докладе на II Международном конгрессе по катализу [7] обратил внимание на то, что в обзоре Американского института нефти о состоянии и перспективах промышленности нефтепереработки, опубликованном в 1935 г., ни разу не упоминается слово “катализ”, а через несколько лет каталитические методы вызвали коренное преобразование этой отрасли промышленности. Эффективность применения катализа оказалась столь значительной, что за несколько лет в нефтеперерабатывающей промышленности произошла подлинная техническая революция, позволившая на основе применения катализаторов резко повысить как выход, так и качество получаемых моторных топлив.

В настоящее время свыше 80% нефти перерабатывается с использованием каталитического крекинга, риформинга, гидрогенолиза сернистых соединений, гидрокрекинга и других каталитических процессов. В табл. 1.2 приведены важнейшие современные каталитические процессы нефтепереработки [8, 9].

Каталитический крекинг ранее осуществляли при температурах 670–770 К с использованием синтетических и природных алюмокремниевых, кремнемагнезиальных, алюмокремнециркониевых и других катализаторов кислотной природы. В последние годы широкое промышленное использование получили катализаторы на основе кристаллических синтетических цеолитов. Активность этих катализаторов, особенно

содержащих оксиды редкоземельных элементов, значительно выше, чем аморфных алюмосиликатных катализаторов.

Применение катализаторов позволяет не только увеличить скорость образования углеводородов низшей молекулярной массы, но и повысить выход наиболее ценных фракций по сравнению с термическим крекингом.

В результате образования углистых отложений активность катализаторов в процессе крекинга быстро снижается (за 10–20 мин), но может быть полностью восстановлена путем обжига в кислородсодержащей среде.

Особенно эффективным оказалось проведение крекинга в псевдооживленном слое тонкодисперсного катализатора, позволяющее легко осуществлять циркуляцию катализатора через реактор и регенератор.

Каталитический крекинг является наиболее высокотоннажным промышленным каталитическим процессом. С его помощью в настоящее время перерабатывается свыше 300 млн т нефти в год, что требует ежегодного расхода около 300 тыс. т катализаторов.

Несколько позже, в 1950-х годах, в нефтеперерабатывающей промышленности начал широко использоваться каталитический риформинг. Ранее этот процесс осуществляли при температуре 740–790 К и давлении 1,5–4 МПа, применяя в качестве катализатора преимущественно платину, нанесенную на оксид алюминия, обработанный фтористым водородом для увеличения кислотных свойств. В настоящее время процесс проводится при 0,8–1,5 МПа благодаря использованию новых полиметаллических катализаторов [9].

В процессе риформинга протекают реакции дегидрирования нафтенов в ароматические углеводороды, циклизации парафинов и олефинов и изомеризации пятичленных циклических углеводородов в шестичленные [10–12].

В настоящее время каталитический риформинг используется для переработки более 200 млн т нефти в год. Его применение позволило не только повысить качество моторного топлива, но и вырабатывать значительные количества ароматических углеводородов для нужд химической промышленности.

Ценным побочным продуктом каталитического риформинга является водород. Появление дешевого водорода позволило широко использовать каталитическую гидроочистку нефтепродуктов, содержащих серу, с выделением ее в виде H_2S . Для этой цели могут применяться различные катализаторы гидрирования. Наибольшее распространение получили катализаторы, приготовляемые из оксидов кобальта и молибдена, нанесенных на оксид алюминия. Кроме того, перспективными катализаторами являются те же каталитические композиции, но с добавками цеолитов.

Условия проведения процесса зависят от свойств очищаемого сырья, но чаще всего лежат в пределах 600–680 К и 3–5 МПа. Гидроочистке подвергается ежегодно около 300 млн т нефтепродуктов. Этот процесс позволяет получать значительные количества серы, облегчает последующие каталитические процессы переработки нефти, а также уменьшает загрязнение атмосферы выхлопными газами при сжигании моторного топлива.

В последнее время значительное развитие получил процесс гидрокрекинга, при котором одновременно осуществляются реакции крекинга, изомеризации и гидроочистки. Применение катализаторов позволяет осуществлять этот процесс при 520–740 К, давлении около 5–15 МПа и получать значительный выход моторного горючего с высоким октановым числом. В качестве катализаторов используют сульфид вольфрама, смешанные вольфрам-никелевые сульфидные катализаторы на носителях, кобальт-молибденовые катализаторы на оксиде алюминия, Pt, Pd, Ni и другие металлы на аморфных или кристаллических цеолитах.

Для улучшения качества бензинов служат процессы каталитической изомеризации с использованием платиновых и палладиевых катализаторов на различных носителях.

Из сказанного можно заключить, что каталитические методы занимают в настоящее время ведущее положение в нефтепереработке. Благодаря катализу ценность продуктов, получаемых из нефти, удалось повысить в несколько раз. Отметим, что эта тенденция продолжается и сейчас. В связи с ростом цен на нефть становится крайне важным наиболее полно использовать все ее компоненты. Надо полагать, что рост стоимости нефти будет продолжаться, так как постепенно придется переходить к таким ее источникам, которые представляют большие трудности для эксплуатации. Поэто-

му крайне важно повышать степень извлечения из нефти ценных продуктов, что может быть достигнуто более широким применением совершенных катализаторов.

Надо признать, что глубина переработки нефти пока невелика, это обусловлено не столько техническими трудностями, сколько балансом нефтепродуктов, основную долю которых составляет котельное топливо. Экономически, во всяком случае в перспективе, это невыгодно. Необходимо резко повысить долю вторичных каталитических процессов нефтепереработки. Потребность в жидком котельном топливе должна компенсироваться использованием угля.

Более перспективной возможностью каталитических методов в нефтепереработке является отказ от свойственного современным процессам глобального превращения всех сложных соединений, находящихся в нефтях. Так, все сернистые соединения подвергаются гидрогенолизу с выделением сероводорода. Между тем многие из них представляют значительную самостоятельную ценность. То же справедливо в отношении азотсодержащих, металлокомплексных и многих других соединений. Очень важно было бы выделять эти вещества или подвергать их индивидуальным каталитическим превращениям с получением ценных продуктов. Примером может служить получение серосодержащих экстрагентов типа сульфоксидов и сульфонов, образующихся при каталитическом окислении сернистых соединений, содержащихся в нефтях и котельном топливе. Несомненно, что этим путем катализ позволит значительно повысить эффективность нефтепереработки.

Применение катализа в нефтепереработке открыло пути дешевого получения мономеров и других полупродуктов нефтехимической промышленности. Каталитическими методами производятся практически все мономеры для получения эластомеров, синтетических волокон, различных пластических масс и т.п.

В этих процессах особенно ярко сказывается возможность путем подбора катализатора направлять каталитическую реакцию в сторону получения определенного продукта из большого числа возможных. В качестве примера приведем направления каталитических превращений только одного вещества — пропилена.

Применяя различные катализаторы и варьируя условия проведения реакции, из пропилена можно получить широкий набор различных продуктов. Окислением могут быть получены акролеин, акриловая кислота, окись пропилена, ацетон. Окисление в присутствии аммиака (окислительный аммонолиз) приводит на определенных катализаторах к образованию нитрила акриловой кислоты, олигомеризация — к образованию димера или тетрамера. В результате полимеризации могут быть получены полипропилены различного строения. На определенных катализаторах протекает реакция диспропорционирования с превращением пропилена в смесь этилена и бутилена.

Особенно велика роль катализа в осуществлении новых процессов органического синтеза. Крупнейшим успехом в этом направлении надо признать получение синтетического каучука из этанола, осуществленное в нашей стране впервые в мире академиком С.В. Лебедевым в 1920-х годах. В 1930 г. был построен опытный завод, а с 1932 г. началось промышленное производство синтетического каучука.

В основе этого способа лежит получение важнейшего мономера синтетического каучука — дивинила — путем каталитического превращения этанола на сложных многокомпонентных оксидных катализаторах. Трудность осуществления процесса заключалась в его многостадийности и возможности протекания большого числа вредных побочных реакций. Благодаря разработке катализатора, выполняющего ряд каталитических функций при строгом регулировании скоростей отдельных стадий, удалось достигнуть высокого выхода дивинила.

Тесно связано с катализом и все дальнейшее развитие производства синтетического каучука. С помощью катализаторов, представляющих собой фосфорную кислоту на силикагеле или других носителях, стало возможным производить этиловый спирт гидратацией этилена, содержащегося в отходящих газах нефтепереработки, при давлении 7–8 МПа и температуре 550–570 К.

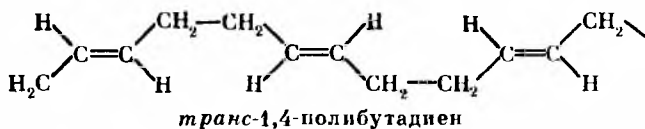
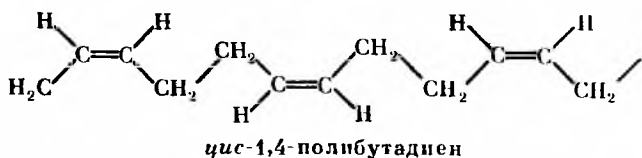
Позднее был реализован более экономичный способ получения дивинила каталитическим дегидрированием бутана и бутилена на хромооксидных катализаторах при температуре 770–920 К. Наиболее перспективным надо признать окислительное дегидрирование бутилена на висмут-молибденовом, железосурьмяном или оловосурьмяном оксидных катализаторах при 770–820 К. Благодаря окислению отщепляемого водорода процесс окислительного дегидрирования экзотермичен и степень дегид-

рирования не ограничивается условиями равновесия. На специальных катализаторах можно осуществлять и прямое окислительное дегидрирование бутана до дивинила.

С помощью каталитических процессов получают и все остальные мономеры, используемые для производства синтетических каучуков (изопрен, стирол, изобутилен и др.).

Катализ является основой получения всех веществ, на которых базируется производство новых синтетических материалов, явившихся существенным элементом современной технической революции. Эти материалы представляют собой макромолекулярные, полимерные вещества. Процессы полимеризации в большинстве случаев также являются каталитическими. Каталитическая полимеризация, открытая итальянскими учеными Циглером и Натта, была в 1963 г. отмечена Нобелевской премией. Катализ используется для производства ряда полимеров в количестве многих миллионов тонн. Катализаторами служат комплексные соединения переходных металлов как в твердом, так и в растворенном состоянии. Рост полимерной цепи происходит в комплексе, в котором существует связь между металлом катализатора и растущим полимером. В случае полимеризации виниловых и диеновых мономеров активной связью является связь переходный металл—углерод. Молекула мономера вклинивается по этой связи; реализуется весьма полная компенсация энергии разрываемых связей энергией образующихся, и истинная энергия активации процесса благодаря этому сопряжению очень мала.

Ценной особенностью катализаторов полимеризации является стереоспецифичность. Подбор катализатора позволяет из различных возможных структур полимерной цепи, образующихся при последовательном встраивании мономера, реализовать желаемую, т.е. достичь требуемых свойств продукта. Стереорегулирование достигается благодаря определенному пространственному расположению лигандов вокруг переходного металла, определяющему строгое пространственное расположение молекулы встраиваемого мономера. Ниже представлены возможные продукты, образующиеся при полимеризации бутадиена:



Наиболее ценным по механическим свойствам является *цис*-1,4-полибутадиен. На основе *цис*-полиизопрена удалось получить каучук, близкий по строению и свойствам к натуральному.

Каталитические методы позволяют производить эластомеры, превосходящие по определенным свойствам натуральный каучук. При полимеризации α -пропилена на твердых катализаторах удается с высоким выходом получать изотактический полипропилен, в котором все третичные атомы углерода имеют одинаковую конфигурацию.

Используемые в промышленности катализаторы, в том числе и для давно освоен-

ных процессов, непрерывно совершенствуются, поскольку даже небольшое повышение активности и особенно селективности дает значительный экономический эффект. Наша промышленность в этом отношении сохраняет еще много неиспользованных возможностей.

При совершенствовании катализаторов в их состав вводят новые элементы, новые классы соединений. Примером могут служить комплексные соединения переходных металлов, нашедшие первоначально применение в гомогенном катализе в растворах. В ряде случаев они показали высокую каталитическую активность при пониженных температурах. Это определяется возможностью вхождения реагентов в качестве лигандов в комплекс, где их взаимодействие облегчается благоприятной взаимной ориентацией, поляризацией, возможностью электронных переходов через центральный атом и другими факторами.

Практическое применение растворенных комплексов оказалось во многих случаях неудобным вследствие трудности отделения катализатора от продуктов реакции. С целью преодоления этого недостатка разрабатывались приемы закрепления каталитически активных комплексов на различных твердых носителях. Этот путь привел к результатам, превзошедшим первоначальные цели. Синтез комплексов на поверхности носителей позволил получить оригинальные катализаторы, не имеющие аналогов среди растворимых комплексов. Исследования в этом направлении оказались успешными как в теоретическом отношении, так и при разработке практически ценных катализаторов.

Путем целенаправленного варьирования состава закрепленных комплексов были разработаны катализаторы для ряда процессов с высокой активностью и селективностью. Закреплением металлоорганических или гидридных комплексов циркония получены катализаторы газофазной полимеризации этилена. Закреплением хлоридов титана на аморфном хлориде магния получены высокоактивные катализаторы для суспензионной полимеризации. Закрепленные кластеры палладия обладают высокой селективностью в процессах гидрирования, применяемых в производстве гербицидов.

Область применения катализа продолжает быстро расширяться, и перед исследователями возникают новые важные задачи. В связи с резким повышением стоимости нефти ведутся широкие разработки получения жидкого топлива из угля. За основу взяты старые каталитические методы, использовавшиеся в Германии во время второй мировой войны (рис. 1.1). Новым в методе гидрирования является экстракция органического вещества угля с получением тяжелого масла, подвергаемого далее каталитическому гидрированию под давлением. Весьма перспективны и методы синтеза жидкого топлива из газа, состоящего из оксида углерода и водорода, получаемого путем газификации угля водяным паром. Метод Фишера—Тропша используется в настоящее время в Южно-Африканской республике. Недостатком его является то, что получаемый бензин состоит в основном из нормальных парафинов, обладает поэтому низким октановым числом и требует вторичной переработки. Дизельная же фракция при хороших топливных характеристиках обладает высокой температурой застывания, что исключает ее применение в условиях нашей страны.

Более интересен путь синтеза углеводородов, предложенный первоначально амери-

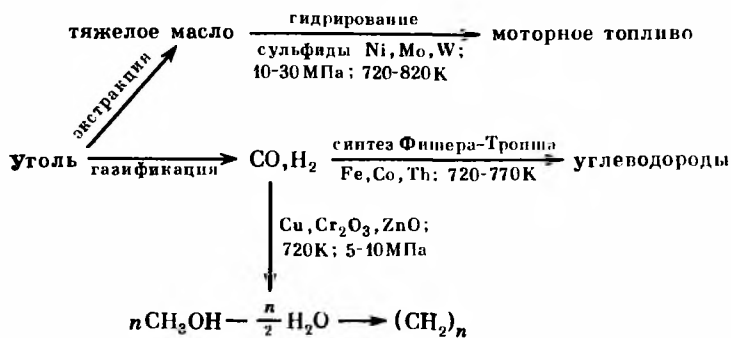


Рис. 1.1. Получение жидкого топлива из угля

канской фирмой "Мобил", через образование метанола и последующее его разложение на катализаторе, содержащем сверхвысококремнеземистый цеолит. Синтез метанола осуществляется при давлении 5–10 МПа на оксидном медьсодержащем катализаторе. Дегидратация метанола не требует повышенного давления и протекает количественно через диметиловый эфир с образованием олефинов. Олефины на этом же катализаторе в результате перераспределения водорода образуют смесь изопарафинов и ароматических углеводородов. Выход бензиновой фракции может быть доведен до 60–70% при октановом числе 90–95. Дизельная фракция в этих условиях составляет около 10% и имеет хорошие качества по цетановому числу и температуре застывания.

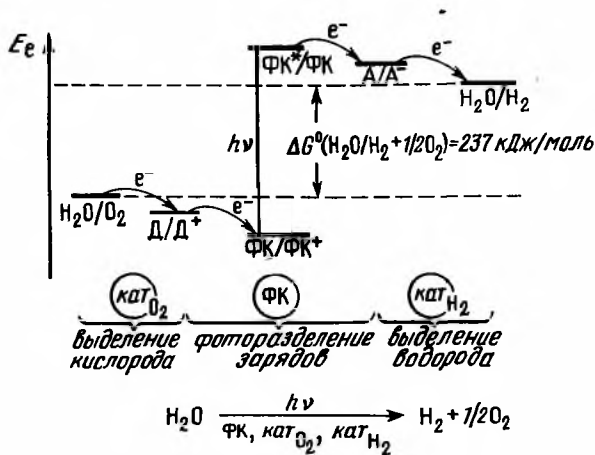
Возможен также вариант получения углеводородов из синтез-газа, минуя стадию выделения метанола. Степень превращения синтез-газа в метанол ограничивается обратимостью реакции и в современных установках не превышает 4% за цикл. Применение полифункциональных катализаторов, осуществляющих как синтез метанола, так и его превращение в углеводороды, позволяет значительно увеличить превращение за цикл и существенно упростить процесс. Этот метод положительно отличается от классического процесса Фишера–Тропша качеством получаемого бензина и очень малым образованием метана, но в отличие от процесса фирмы "Мобил" требует при его проведении повышенного давления – 3–5 МПа.

Изложенные методы получения углеводородов как через метанол, так и прямым путем с помощью полифункциональных катализаторов могут быть использованы для производства жидкого топлива из природного газа. Такие производства целесообразно создавать вблизи крупных газовых месторождений для облегчения транспорта горючего, так как трубопроводы для перемещения жидкого топлива много дешевле, чем для перемещения газа. Кроме того, они полезны для обеспечения жидким топливом многих отдаленных районов, располагающих газом, транспорт жидкого топлива к которым затруднен.

В ближайшие годы, несомненно, получит широкое распространение применение твердых катализаторов для сжигания топлива. В настоящее время топливо сжигается в основном в факельных печах при температуре 1470–1870 К с низким коэффициентом полезного использования тепла. Предложен способ сжигания топлива в каталитическом реакторе в псевдооживленном слое катализатора с одновременным отводом тепла для требуемых целей [13]. Благодаря присутствию катализатора сжигание топлива осуществляется достаточно полно без избытка воздуха при достаточно низкой температуре – 670–970 К. Тепловая напряженность реакционного объема много больше, чем в факельных топках, что позволяет в несколько раз сократить размеры и вес установок. Пониженная температура горения исключает образование вредного оксида азота. На основе каталитических генераторов тепла могут быть созданы малогабаритные паровые котлы, аппараты для подогрева воды, испарения нефтяных фракций в процессах нефтепереработки, для термической обработки, диспергирования и активации твердых материалов, сушки порошковых материалов, для адсорбционно-контактной сушки зерна, сельскохозяйственных продуктов и материалов, чувствительных к перегревам, и для других целей.

Катализ получил значительное распространение и в решении других энергетических проблем. Так, в создании топливных элементов решающее значение имеют каталитические свойства электродов. Весьма перспективным направлением в энергетике является использование солнечной энергии для получения энергоемких веществ, например осуществление разложения воды с образованием водорода и кислорода. На рис. 1.2 приведена одна из схем фотокаталитического разложения воды [14]. Поглощенный молекулой фотокатализатора (ФК) квант света переводит один из его электронов на возбужденный уровень, откуда он переходит на нижележащие уровни молекул-акцепторов (А). Дырка, образовавшаяся при этом на основном уровне молекулы ФК, способна принять электрон с вышележащих уровней молекул-доноров (Д). В результате образуется пара – сильный восстановитель A^- и сильный окислитель D^+ . В последующих каталитических стадиях частиц A^- и D^+ выделяют из воды соответственно водород и кислород. Катализаторы этих стадий должны быть достаточно активными, чтобы осуществить разложение воды ранее возможной рекомбинации электрона и дырки. Процесс станет выгодным, если путем повышения активности и стабильности катализаторов эффективность использования солнечной энергии удастся довести хотя бы до 20%.

Рис. 1.2. Схема фотокаталитического разложения воды



Широкой областью применения катализа станет обезвреживание выбросов промышленности и транспорта. Уже в настоящее время надежно решена задача каталитического сжигания оксида углерода и большинства органических соединений в газовых выбросах промышленных предприятий. Принципиально решена проблема каталитического восстановления оксидов азота, в том числе и селективного восстановления аммиаком в смесях, содержащих кислород.

Существенно сложнее задача обезвреживания выхлопных газов автотранспорта вследствие различия условий, необходимых для восстановления оксидов азота и полного окисления органических соединений и оксида углерода. Значительные трудности создает изменчивость состава выхлопных газов, зависящая от условий работы автотранспорта. Тем не менее разработаны каталитические очистители, позволяющие почти полностью очищать выхлопные газы от оксида углерода и органических соединений и в значительной степени снижать концентрацию оксидов азота.

Еще более трудной задачей является каталитическая очистка сточных вод. В последнее время удалось достигнуть определенных успехов в очистке сточных вод некоторых производств от фенолов, сернистых соединений и других вредных компонентов путем применения в качестве катализаторов комплексов некоторых переходных металлов, а также комплексных катализаторов, закрепленных на носителях.

Значительное развитие каталитические методы получают и в решении продовольственной проблемы. Кроме производства удобрений, катализ будет играть существенную роль в производстве незаменимых аминокислот для улучшения кормов в животноводстве, гербицидов, инсектофунгицидов и других препаратов, необходимых для растениеводства.

Катализ является важнейшим методом осуществления в промышленности химических превращений. В настоящее время около 80% всей химической продукции изготовляется каталитическим путем. Эта доля быстро возрастает по мере усложнения химических превращений, осваиваемых промышленностью. Среди новых производств доля каталитических процессов превышает 90%. От развития катализа в значительной степени зависит прогресс химической и других отраслей промышленности. Реализация многих термодинамически возможных и экономически выгодных процессов, получение новых продуктов, осуществление более совершенных технологических схем, использование более доступных сырьевых ресурсов — все это перспективные задачи для поиска новых и совершенствования уже используемых катализаторов.

Упомянутые примеры охватывают очень малую долю применяемых в промышленности каталитических процессов. Однако и из них отчетливо вытекают некоторые общие выводы.

1. Катализ позволяет интенсифицировать химические превращения, включая и такие реакции, которые без катализатора не протекают с заметной скоростью.
2. Катализаторы позволяют направлять химическое превращение в сторону образования определенного, желаемого продукта из ряда возможных.
3. В реакциях, приводящих к образованию высокомолекулярных продуктов, с помощью вариации свойств катализаторов можно регулировать строение получаемого вещества и благодаря этому свойства конечных материалов.
4. Катализ — явление специфичное. Нет веществ, которые обладали бы каталитическими свойствами в общей форме. Для каждой реакции должен использоваться свой особый катализатор.

1.3. КАТАЛИЗ В ЖИВОЙ ПРИРОДЕ

Почти все реакции в живых организмах сами по себе идут с недостаточной скоростью и должны ускоряться катализаторами. Биологические катализаторы, обычно называемые ферментами или энзимами, являются сложными соединениями белковой природы. Из многочисленных химических процессов, протекающих в живой клетке, едва ли имеется хотя бы один, который не был бы связан с ферментативным катализом. Подчеркивая исключительную роль ферментов, академик И.П. Павлов называл их "возбудителями жизни". Надо признать, что по активности, селективности и разнообразию катализируемых реакций ферменты являются замечательными катализаторами, во многих отношениях превосходящими современные промышленные катализаторы.

Число найденных и охарактеризованных к настоящему времени ферментов превышает 2000. Некоторые из них позволяют увеличить скорость химических реакций приблизительно в 10^{10} – 10^{12} раз. Другой важной и характерной особенностью ферментов как катализаторов является специфичность их действия, проявляемая по отношению как к структуре субстратов, так и к типам реакций и условиям их проведения, что позволяет проводить ферментативные процессы с выходом желаемого продукта, близким к 100%. Являясь по своей природе белками, ферменты работают при весьма мягких условиях – нормальном давлении, невысоких температурах [15].

С помощью ферментов осуществляется регулирование скоростей химических превращений, связанных с основными жизненными процессами в организмах. Так, при пищеварении ферменты амилазы превращают крахмал в сахар, протеазы расщепляют белки до аминокислот, липазы осуществляют гидролиз жиров и т.д. Ряд ферментов – дегидраза, карбоангидраза, флавиновые ферменты – управляют процессами дыхания. Большое число ферментов участвует в регулировании процессов, с помощью которых энергия, освобождаемая при окислении пищевых веществ, используется для биосинтеза нужных организму веществ и для производства механической работы. Обычно энергия, освобождаемая при окислении, накапливается в богатых энергией связях нуклеозидфосфатов и в дальнейшем используется для мышечного сокращения путем расщепления аденозинтрифосфорной кислоты, катализируемого аденозинтрифосфатазой и другими ферментами, или для синтезов, связанных с потреблением энергии, с помощью фермента синтетазы и др.

Регулирование жизненных процессов в организмах животных осуществляется с помощью каталитических систем, содержащих в общей сложности тысячи ферментов.

Ферменты представляют собой весьма сложные высокомолекулярные соединения, состоящие из белковой части и небелковой простетической группы. Последняя может быть каким-либо небелковым органическим соединением или ионом металла в форме сложного комплексного соединения. В состав большинства ферментов окислительно-восстановительного действия входят атомы металлов, связанные по типу хелатных комплексов с функциональными группами аминокислотных остатков белка. Такая простетическая группа и некоторая определенная часть белковой составной части фермента образуют так называемый активный центр. Каталитическая активность фермента определяется не только активным центром, но и специфической конфигурацией белковой части молекулы, в частности последовательностью расположения аминокислот в полипептидных цепях. Во многих случаях имеет значение и вторичная структура белковой молекулы или ее части.

Ферментативные реакции подчиняются общим законам катализа, но вследствие сложности состава и строения ферментов образуют специфическую и весьма обширную область каталитических явлений. В дальнейшем изложении мы не будем вторгаться в эту область.

В природе ферментативные процессы осуществляются в очень больших масштабах. В качестве примера можно указать, что количество связанного азота, производимое всеми заводами мира, составляет лишь несколько процентов от количества азота, связываемого в природе с помощью фермента нитрогеназы. Это, вероятно, хорошо, так как свидетельствует о том, что наше воздействие на природу в этом отношении носит лишь локальный характер. Сказанное ни в коей мере не означает, что промышленность связанного азота не нужна для сельского хозяйства. Наоборот, без внесения искусственных азотных удобрений невозможно интенсивное сельское хозяйство, так как известные до сих пор ферментативные препараты не могут повысить концентрацию

азотных соединений в почве выше определенного, весьма низкого уровня. Надо заметить, что ферменты используются в качестве катализаторов и при осуществлении ряда промышленных процессов. Издревле с их помощью проводили процессы получения этанола, переработки молочных продуктов, обработки кож, осахаривания крахмала и др.

Сейчас речь идет о промышленном использовании выделенных из биологических систем ферментов вне микробиологических циклов. Высокая активность и селективность действия ферментов в отношении определенных реакций делают очень соблазнительным их использование. Это связано, однако, с большими трудностями. Первая из них заключалась в очень высокой стоимости ферментов, выделяемых из органов животных и растений. Значительный успех был достигнут путем выделения ферментов из культур микробов, что позволило снизить стоимость ферментов примерно в тысячу раз и сделало доступным их промышленное использование. Вторая трудность связана с нестабильностью ферментов, коротким временем их существования. В организмах это свойство полезно для возможности регулирования скорости различных химических реакций путем непрерывного синтеза нужных ферментов. Для экономического использования в промышленности время жизни необходимо было значительно повысить. Это удалось достигнуть, закрепляя ферменты в каких-либо устойчивых и проницаемых для реагирующих веществ матрицах, так называемой иммобилизацией ферментов. С этой целью ферменты обычно вводят в среду, в которой протекают процессы полимеризации. В результате по окончании полимеризации ферменты оказываются прочно закрепленными в желаемой матрице и могут в таком виде сохранять свою каталитическую активность длительное время, в ряде случаев — многие месяцы [15].

Значительный прогресс в области промышленного использования иммобилизованных ферментов достигнут в США, где эти процессы нашли довольно широкое распространение в пищевой промышленности. В качестве примера можно привести производство сиропов для кондитерской промышленности из крахмала. С помощью ферментов осуществляются реакции превращения крахмала в глюкозу и последующая изомеризация глюкозы в сладкий сахар — фруктозу. Таким путем производится около 500 тыс. т фруктозы в год. Значительный перспективный интерес представляет разработка ферментативного метода получения сахаров из целлюлозы.

За длительное время эволюции организмов в них выработались замечательные катализаторы для осуществления многих реакций в условиях протекания жизненных процессов. Способность ферментов осуществлять при низких температурах и давлениях очень трудные химические превращения делает очень соблазнительным моделирование их свойств при изыскании искусственных катализаторов.

Не следует, однако, думать, что воспроизведение свойств ферментов является конечной целью развития катализа. Технический прогресс выдвигает перед нами гораздо более широкий круг задач в отношении разнообразия реакций, требующих осуществления с помощью катализа, но при этом позволяет использовать и более широкие области условий — температуры, давления, составов, недоступные живой природе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Mitscherlich E. — Pogg. Ann. Phys. Chem., 1834, Bd. 31, S. 273.
2. Berzelius J. — Berz. Jahres-Berichte, 1834/1836, Bd. 15, S. 237–439.
3. Развитие химической промышленности в СССР. 1917–1980. Т. 2. Развитие отдельных отраслей химической промышленности. / Под ред. Л.А. Костандова, Н.М. Жаворонкова. М.: Наука, 1984. 399 с.
4. Кузнецов Л.Д., Дмитриенко Л.М., Рабина П.Д., Соколинский Ю.А. Синтез аммиака. М.: Химия, 1982. 296 с.
5. Караваяев М.М., Засорин А.П., Клецев Н.Ф. Каталитическое окисление аммиака. М.: Химия, 1983. 232 с.
6. Zawadzki J. — Roczn. chem., 1948, wol. 22, s. 220–233.
7. Houdry E. — In: Actes 2^e congr. intern. catal. P.: Technip, 1961, t. 1, p. 149–158.
8. Крекинг нефтяных фракций на цеолитсодержащих катализаторах / Под ред. С.Н. Хаджиева. М.: Химия, 1982. 280 с.
9. Справочник нефтехимика / Под ред. С.К. Огородникова. Л.: Химия, 1978. Т. 2. 592 с.
10. Kasansky B.A., Plate A.F. — Chem. Berichte, 1936, Bd. 69 (11), S. 1862–1869.
11. Казанский Б.А., Платэ А.Ф. — Журн. общ. химии, 1937, т. 7, № 2, с. 328–334.
12. Молдавский Б.Л., Камушер Г.Д. — Докл. АН СССР, 1936, т. 1, № 9, с. 343–348.
13. Боресков Г.К., Левицкий Э.А. — Наука в СССР, 1983, № 1, с. 16–20.
14. Боресков Г.К. — ЖВХО им. Д.И. Менделеева, 1982, т. 27, № 3, с. 27–34.
15. Березин И.В., Егоров А.М., Осипов А.П., Осипова Т.А. — ЖВХО им. Д.И. Менделеева, 1980, т. 25, № 5, с. 581–588.

2.1. ОБЩИЕ ФАКТОРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ

Рассмотрим, каким образом промежуточное взаимодействие с катализатором может приводить к увеличению скорости химических реакций, и прежде всего установим, какие факторы вообще определяют скорость химических превращений. Рассмотрим первоначально более простой случай, когда при протекании химических реакций устанавливается равновесное распределение энергии в системе. Это условие выполняется во многих случаях, поскольку протекание химических реакций происходит значительно медленнее, чем перераспределение энергии. Поэтому при отсутствии химического равновесия в большинстве случаев достигается равновесное распределение энергии между молекулами в системе, отвечающее закону Максвелла—Больцмана.

При химических реакциях образование новых соединений, новых химических связей требует разрыва определенных старых связей в исходных соединениях. Это обстоятельство и делает необходимым преодоление по пути реакции определенного энергетического барьера, с которым и связывают энергию активации химической реакции. Для многих термодинамически разрешенных реакций энергия активации настолько велика, что реакция не протекает с заметной скоростью. Вместе с тем надо отметить, что величина энергии активации в тех случаях, когда ее можно оценить, значительно меньше суммы энергий разрывааемых связей, т.е. при движении по пути реакции часть энергии, требуемой для разрыва старых связей, компенсируется энергией, освобождаемой при образовании новых. Схематично это показано на рис. 2.1.

Степень компенсации

$$H = \sum (D_i - E) / \sum D_i$$

определяет реакционную способность веществ в отношении рассматриваемой реакции.

Ряд исследований [1—4] был посвящен обобщению экспериментальных данных, отражающих указанные зависимости. Степень компенсации для некоторых реакций весьма значительна. Так, для простейших реакций молекул с атомом водорода или радикалами степень компенсации достигает 95% и более (табл. 2.1). В случае реакций

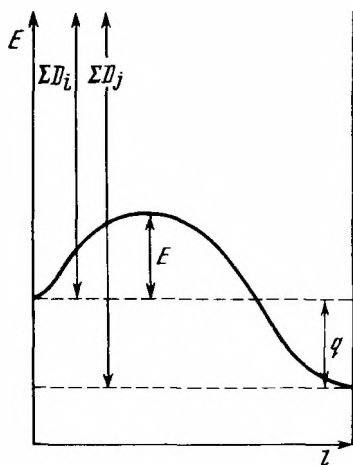
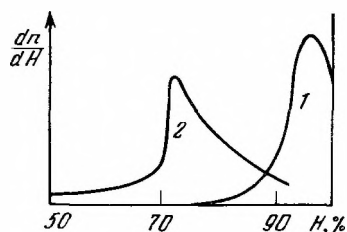


Рис. 2.1. Степень компенсации энергии разрыва старых связей при движении по пути реакции l
 q — теплота реакции; D_i — энергия разрывааемых связей; D_j — энергия образующихся связей; E — энергия активации

Рис. 2.2. Функция распределения степени компенсации

1 — реакции с участием радикалов; 2 — реакции между молекулами



между насыщенными молекулами компенсация обычно значительно меньше, но оценить ее величину трудно из-за малой скорости реакции.

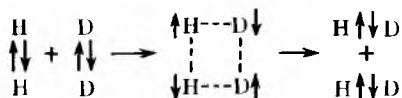
Обширные справочники по кинетическим характеристикам газо- и жидкофазных реакций, к сожалению, содержат данные главным образом для реакций с участием радикалов. Нам удалось совместно с Вершининым и Музыкантовым собрать характеристики всего для 40 реакций между молекулами. Этого недостаточно для строгой статистической обработки, но полученное распределение степени компенсации все же представляет определенный интерес (рис. 2.2). Наблюдается максимум, круто спадающий влево при степени компенсации около 70%. Кривая 1 с максимумом около 95% отвечает радикальным реакциям. В табл. 2.2 приведены численные кинетические характеристики некоторых реакций между молекулами.

Не исключено, что некоторые из этих немногочисленных реакций в действительности протекают более сложным путем или при неучтенном воздействии катализаторов.

Таким образом, взаимодействие между частицами нерадикальной природы не обеспечивает значительной компенсации энергии разрыва старых связей, требует преодоления высокого энергетического барьера и не может поэтому осуществляться с заметной скоростью.

Высокий активационный барьер в реакциях между молекулами является следствием принципа Паули, запрещающего двум электронам находиться в одном и том же состоянии. Вследствие этого частицы с замкнутыми электронными оболочками, в которых нижние орбитали заполнены, а свободные располагаются существенно выше, при сближении должны преодолевать значительные силы отталкивания.

Для простых систем возможны строгие расчеты. Так, для протекания реакции изотопного обмена в молекулярном водороде по схеме



энергия активации составляет около 419 кДж/моль, в то время как для обмена атома с молекулой при линейной ориентации



энергия активации равна всего 21–42 кДж/моль.

Таблица 2.1

Степень компенсации для реакций с участием радикалов

Реакция	E , кДж/моль	ΣD_i , кДж/моль	H , %
$\text{H} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{Cl}$	8,4	239	96
$\text{H} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{HBr} + \text{Br}$	5,0	189	97
$\text{H} + \text{D}_2 \rightarrow \text{HD} + \text{D}$	27,2	440	94
$\text{H} + \text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CH}_3\text{CO}$	25,1	356	93
$\text{H} + \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_5$	39,8	411	90
$\text{OH} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3$	35,6	423	92
$\text{OH} + \text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{CO}$	16,8	356	95

Таблица 2.2

Степень компенсации для реакций между молекулами

Реакция	E , кДж/моль	ΣD_i , кДж/моль	H , %
$\text{H}_2 + \text{J}_2 \rightarrow 2\text{HJ}$	168	578	71
$\text{CH}_3\text{J} + \text{HJ} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{J}_2$	138	524	74
$\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$	180	599	70
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{HBr}$	210	687	70
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{HCl}$	247	767	68

Для более сложных систем невозможность строгих расчетов открыла путь качественным методам, из которых наибольший успех выпал на долю работы Вудворда и Хоффмана [5,6], сформулировавших правило сохранения орбитальной симметрии по пути реакции. Исходя из этого правила с помощью корреляционной диаграммы можно установить, с каким состоянием продукта — основным или возбужденным — коррелирует по симметрии основное состояние реагентов. В первом случае реакция относится к числу разрешенных — барьера, обусловленного симметрией, нет. Во втором случае реакция является запрещенной, т.е. ее протекание требует преодоления значительного энергетического барьера. В качестве примера на рис. 2.3 и 2.4 приведена электронная диаграмма образования циклобутана из двух молекул этилена, заимствованная из книги Вудворда и Хоффмана [5]. Эта реакция относится к числу запрещенных, так как основное состояние реагентов коррелирует с возбужденным состоянием циклобутана. Учитываются только разрывающиеся и образующиеся связи. Симметрия соответствующих молекулярных орбиталей оценивается относительно плоскостей 1 и 2 (см. рис. 2.3) и характеризуется буквами *S* (симметрична) и *A* (антисимметрична). Действительный путь реакции, изображенный нижней кривой, проходит высокий энергетический барьер (см. рис. 2.4). Расстояние между показанными слева основным и возбужденным уровнями реагентов отвечает энергии разрыва π -связи этилена, необходимой для перехода в циклобутан.

Примером простых запрещенных реакций могут служить: изотопный обмен в двухатомных молекулах, гидрирование олефина молекулярным водородом, взаимодействие H_2 с N_2 , галогенами, все реакции, приведенные в табл. 2.2.

Не следует переоценивать значение самой орбитальной симметрии для реакционной способности. Правило сохранения орбитальной симметрии дает удобный и наглядный способ оценки энергетического рельефа реакционного пути, т.е. степени компенсации для синхронных превращений. Как подчеркивают авторы метода, "главное содержание принципа основано на безусловном утверждении, что химическая реакция происходит тем легче, чем в большей степени связывание сохраняется в ходе превращения" [5]. Другими словами, разрыв старых связей не должен опережать образования новых.

Можно представить сколь угодно большое число различных путей реакции, проходящих через барьеры разной высоты, но нас интересует только тот из них, которому отвечает наименьшая высота энергетического барьера. Действительно, в системе с равновесным распределением энергии вероятность состояния с энергией, большей или равной E , в соответствии с законом Максвелла—Больцмана пропорциональна экспоненте $\exp(-E/RT)$, т.е. очень быстро уменьшается с ростом E .

Чем выше энергия, тем менее вероятна реализация соответствующего состояния. Практически основное число превращений протекает по пути реакции с наименьшей возможной высотой энергетического барьера. Состояние, отвечающее вершине этого наинизшего пути реакции, называется переходным состоянием или активированным комплексом. Свойства активированного комплекса полностью определяются свойствами реагирующих молекул.

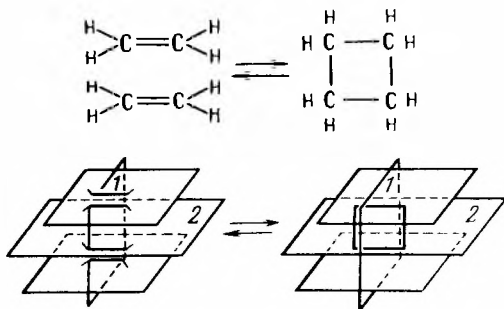


Рис. 2.3. Схема циклизации двух молекул этилена в плоскости симметрии

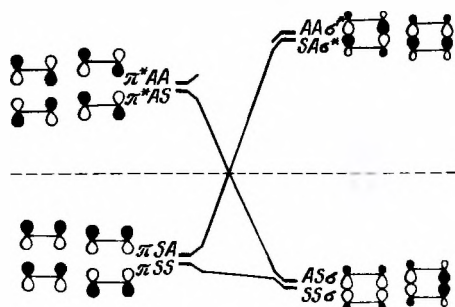


Рис. 2.4. Корреляционная диаграмма циклизации этилена

Следовательно, скорость реакции очень сильно зависит от E , а именно она должна очень быстро уменьшаться с ростом E . Но скорость реакции зависит не только от энергии, но и от вероятности реализации конфигурации активированного комплекса. Количественная оценка этой вероятности может быть сделана на основе теории абсолютных скоростей реакции [7], приводящей для скорости элементарных реакций к известному уравнению

$$w = \kappa \prod_i c_i^{\nu_i} \frac{k^* T}{h} \frac{f_{\#}}{\prod_i f_i^{\nu_i}} \exp(-E/RT). \quad (2.1)$$

Для бимолекулярной реакции между молекулами А и В

$$w = \kappa \frac{k^* T}{h} \frac{f_{\#}}{f_A f_B} \exp(-E/RT) c_A c_B. \quad (2.2)$$

Здесь c_i – концентрация реагирующих веществ, молек/см³; E – энергия активации реакции, Дж/моль; R – газовая постоянная, Дж/моль · К; T – абсолютная температура, К; k^* – постоянная Больцмана; h – постоянная Планка; κ – коэффициент прохождения, или трансмиссионный коэффициент; f_i – суммы состояний реагирующих молекул; $f_{\#}$ – сумма состояний активированного комплекса (она вычисляется так же, как для стабильных молекул, но без учета одной степени свободы колебательного движения, отвечающей перемещению активированного комплекса вдоль пути реакции).

Трансмиссионный коэффициент κ выражает вероятность того, что система, проходящая через вершину энергетического барьера, действительно прореагирует. При выполнении условия адиабатичности, т.е. условия достижения равновесного распределения электронов в системе атомных ядер в каждый момент времени их движения по пути реакции, трансмиссионный коэффициент очень близок к единице.

Уравнение (2.1) основывается на предположении о равновесии между активированными комплексами и реагирующими веществами. Так, например, для бимолекулярной реакции



протекающей через активированный комплекс $AB^{\#}$, концентрация активированных комплексов

$$c_{\#} = K_{\text{равн}} c_A c_B \exp(-E/RT), \quad (2.4)$$

где константа равновесия образования активированного комплекса

$$K_{\text{равн}} = f'_{\#} / f_A f_B, \quad (2.5)$$

и энергия активации при абсолютном нуле

$$E = \epsilon_{0\#} - \epsilon_{0A} - \epsilon_{0B}, \quad (2.6)$$

где ϵ_0 – энергия частицы при абсолютном нуле.

Выделим из суммы состояний активированного комплекса сумму состояний одного колебания, отвечающего перемещению вдоль пути реакции. Тогда

$$f'_{\#} = f_{\#} \frac{1}{1 - \exp(-h\nu_0/k^*T)}. \quad (2.7)$$

Здесь ν_0 – собственная частота этого колебания.

Движение по пути реакции можно рассматривать как замедленное колебание, и соответственно этому ν_0 должно быть малой величиной. Разлагая в соотношении (2.7) экспоненту в ряд и ограничиваясь на основании малости ν_0 двумя первыми членами разложения, находим

$$\frac{1}{1 - \exp(-h\nu_0/k^*T)} \approx \frac{k^*T}{h\nu_0} \quad (2.8)$$

и

$$f'_{\#} = f_{\#} \frac{k^*T}{h\nu_0} \quad (2.9)$$

Подставив выражение (2.9) в уравнения (2.5) и (2.4), получим искомую концентрацию активированных комплексов:

$$c_{\#} = \frac{k^*T}{h\nu_0} \frac{f_{\#}}{f_A f_B} \exp(-E/RT).$$

Скорость реакции равна концентрации активированных комплексов, умноженной на частоту переходов через вершину энергетического барьера ν_0 и на коэффициент прохождения κ , откуда сразу получаем уравнение (2.2).

В уравнениях (2.1) и (2.2) множитель k^*T/h , имеющий размерность частоты s^{-1} , равен вероятности прохождения активированного комплекса через вершину энергетического барьера в течение 1 с. Множители $(f_{\#}/f_A f_B) \exp(-E/RT)c_{ACB}$ или соответ-

ственно $\frac{f_{\#}}{\prod_i f_i^{y_i}} \exp(-E/RT) \prod_i c_i^{y_i}$ равны числу активированных комплексов в единице объема системы.

Константа равновесия образования активированного комплекса из реагирующих молекул А и В может быть выражена через свободную энергию реакции:

$$K_{равн} = \exp(-F/RT) = \exp(-E/RT) \exp(S/R) = (f_{\#}/f_A f_B) \exp(-E/RT), \quad (2.10)$$

где $F = E - ST$ — свободная энергия образования активированного комплекса из реагирующих молекул; S — энтропия образования активированного комплекса из реагирующих молекул.

Отсюда следует, что

$$f_{\#}/f_A f_B = \exp(S/R) \quad (2.11)$$

и может рассматриваться как энтропийный множитель в выражении для скорости реакции.

При образовании активированного комплекса мы переходим к более упорядоченной системе, следовательно, энтропия уменьшается и S всегда меньше нуля.

Таким образом, при заданных условиях (температура, концентрация реагирующих веществ) скорость реакции определяется свободной энергией активированного комплекса или величиной энергетического и энтропийного множителей. Значение энергетического множителя, как было показано выше, снижается при увеличении энергии активированного комплекса. Существенное влияние на величину скорости реакции оказывает и энтропийный множитель. Чем более упорядоченным должно быть строение активированного комплекса по сравнению с исходными молекулами, тем больше уменьшается энтропия и меньше значение энтропийного множителя.

Это можно проиллюстрировать простым примером. Сопоставим энтропийные множители в выражении скорости взаимодействия частиц А и В в случаях, когда их можно рассматривать как отдельные атомы и как многоатомные молекулы¹.

В первом случае реагирующие частицы будут обладать лишь энергией поступательного движения, а активированный комплекс, кроме поступательного, двумя степенями свободы вращения. Энтропийный множитель

$$\begin{aligned} \frac{f_{\#}}{f_A f_B} &= \frac{f_{\Pi\#}^3 f_B^2}{f_A^3 f_{\Pi A}^3 f_{\Pi B}^3} = \frac{\{[2\pi(m_A + m_B)k^*T]^{3/2}/h^3\} [(8\pi^2 I k^*T)/h^2]}{[(2\pi m_A k^*T)^{3/2}/h^3] [(2\pi m_B k^*T)^{3/2}/h^3]} = \\ &= \frac{2\sqrt{2\pi}(r_A + r_B)^2}{(m^*k^*T)^{1/2}} h, \end{aligned} \quad (2.12)$$

¹ Для возможности соединения двух атомов необходимо отвести энергию от образовавшейся молекулы, например в форме излучения, так как в противном случае сразу после соединения произойдет диссоциация на исходные атомы.

где m_i — масса атомов; f_{Π} и $f_{\text{в}}$ — сумма состояний поступательного и вращательного движений молекул соответственно; m^* — приведенная масса атомов; r_A, r_B — расстояния атомов от центра тяжести молекул; I — момент инерции. После умножения на частотный фактор k^*T/h приходим к выражению $2\sqrt{2\pi k^*T/m^*}(r_A + r_B)^2$, тождественному коэффициенту в уравнении для числа двойных столкновений кинетической теории газов:

$$z = \sqrt{2\pi k^*T/m^*}(r_A + r_B)^2 c_1 c_2. \quad (2.13)$$

При взаимодействии нелинейных молекул А и В, слагаемых из n_1 и n_2 атомов, для энтропийного множителя получается более сложное выражение:

$$\frac{f_{\Pi\#}^3 f_{\text{в}\#}^3 f_{\text{кол}\#}^3 (n_1 + n_2) - 7}{f_{\Pi_A}^3 f_{\text{в}_A}^3 f_{\text{кол}_A}^3 n_1 - 6 f_{\Pi_B}^3 f_{\text{в}_B}^3 f_{\text{кол}_B}^3 n_2 - 6}. \quad (2.14)$$

Для самой грубой оценки возможного изменения величины энтропийного множителя при усложнении состава активированного комплекса примем, что суммы состояний одинаковых форм движения близки по величине. Тогда отношение энтропийных множителей (2.12) и (2.14) приблизительно можно оценить как $(f_{\text{кол}}/f_{\text{в}})^5$.

Колебательные суммы $f_{\text{кол}}$ по состояниям при не очень высоких температурах близки к единице, вращательные же $f_{\text{в}}$, отнесенные к одной степени свободы, достигают десятков единиц. Отсюда следует, что уменьшение скорости реакции при переходе к многоатомным реагирующим частицам возможно более чем в 10^5 раз.

Энтропийный множитель может, таким образом, существенно влиять на скорость реакции, снижая ее в тем большей степени, чем более упорядочено расположение атомов в активированном комплексе по сравнению с исходными веществами.

Из двух переменных множителей уравнения (2.2), определяющих скорость реакции, энтропийного $f_{\#}/f_A f_B$ и энергетического $\exp(-E/RT)$, в более широких пределах может изменяться второй. Выше было доказано, что при переходе от бимолекулярной реакции между атомами к реакции между многоатомными молекулами энтропийный множитель может уменьшиться в 10^5 и более раз. Но если сравнивать энтропийные множители бимолекулярных реакций между различными молекулами, то изменения окажутся гораздо меньше, так как будут определяться только небольшими различиями вращательных сумм состояний.

Изменения энергетического множителя могут быть несравненно большими. Энергии активации реакций, протекающих со средней скоростью, составляют обычно несколько десятков килокалорий на моль. При комнатной температуре уменьшение энергии активации всего на 1 ккал увеличивает скорость реакции в 6 раз, а на 15 ккал — в 10^{11} раз. Последнее изменение охватывает весь практически интересный интервал измеримых скоростей реакций с временем достижения определенной степени превращения от одной тысячной секунды до неизмеримо медленных, для которых это время превышает десятки лет.

Существование энергетических барьеров (энергии активации), стабилизирующих существующие молекулы, является очень благоприятным фактором. Если бы каким-либо чудесным образом компенсация стала бы полной и указанные энергетические барьеры исчезли, это привело бы к катастрофе: мгновенно протекли бы все возможные химические реакции, все органические вещества превратились бы в воду и углекислоту и земля стала бы пустыней, омываемой океаном слабой азотной кислоты.

Но и обратная ситуация — полная непреодолимость указанных энергетических барьеров — также сделала бы нашу планету безжизненной, так как никакие химические реакции не могли бы проходить, во всяком случае в области не слишком высоких температур. Значит, для того чтобы существовала жизнь, могла бы осуществляться техническая деятельность людей, эти барьеры должны быть преодолимыми, но регулируемым образом. Вот эта задача преодоления энергетических барьеров, осуществления химических реакций регулируемыми путями и решается с помощью катализа. Взаимодействуя с реагирующими веществами, входя в состав активного комплекса реакции, катализатор увеличивает степень компенсации, снижает энергию активации и тем самым увеличивает скорость химического превращения.

2.2. ВЛИЯНИЕ ОТКЛОНЕНИЯ ОТ РАВНОВЕСНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭНЕРГИИ НА СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Перейдем теперь к рассмотрению случаев, когда не достигается равновесное распределение энергии в системе в процессе реакции. Такую возможность создает сама реакция, так как в результате химического превращения, с одной стороны, исчезают богатые энергией активированные комплексы, с другой – возникают обладающие избыточной энергией продукты. В первично образовавшихся продуктах сосредотачивается как энергия активации, так и теплота реакции. Как уже упоминалось, обычно это не приводит к заметным искажениям протекания реакции, так как избыточная энергия, сосредоточенная первоначально в продуктах реакции, как правило, очень быстро рассеивается. Действительно, число столкновений между молекулами на много порядков превышает число актов реакции. Поэтому если избыточная энергия находится в форме поступательного движения, вращения или колебания атомов внутри молекулы, то она весьма быстро распределяется между всеми молекулами системы и не может быть использована для следующего акта реакции.

Иначе обстоит дело, если избыточная энергия продуктов реакции аккумулируется в более устойчивой химической форме, например в виде свободных атомов или радикалов или лабильных молекул. Это хорошо известный цепной механизм. В данном случае синхронное взаимодействие заменяется стадийным, цепным, с образованием на каждой стадии частиц, аккумулирующих энергию химической реакции и реагирующих с реагентами в последующих стадиях. Высокая скорость реакции достигается благодаря тому, что концентрация богатых химической энергией промежуточных реакционноспособных частиц может стать много больше равновесной (часто на несколько порядков) за счет свободной энергии реакции. Механизм таких цепных реакций изучен весьма подробно в основном благодаря исследованиям академика Н.Н. Семенова [8, 9] и его школы. Интересно отметить, что на всех стадиях цепного механизма в реакции участвует лишняя по сравнению со стехиометрией частица, в чем есть некоторая аналогия с катализом. Однако в отличие от катализа на следующей стадии эта частица переходит в конечный продукт, в то время как катализатор непрерывно регенерируется.

Примером цепной реакции может служить образование воды. Прямое взаимодействие молекулярных водорода и кислорода требует очень высокой энергии активации. Предпочтительнее стадийный путь с участием гидроксиллов и атомов водорода:



Эта экзотермическая реакция протекает с энергией активации около 40 кДж/моль. Энергия образования воды аккумулируется в форме химической энергии атома водорода. Благодаря этому возможна последующая реакция с молекулярным кислородом, регенерирующая гидроксил:



Кроме того, образующийся по реакции (II) атом кислорода также приводит к образованию активных частиц:



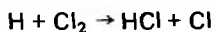
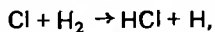
В результате концентрация активных форм, продолжающих реакцию, возрастает, реакционная цепь разветвляется и протекание процесса по цепному механизму может происходить с очень большой скоростью. Малые энергии активации каждой из этих стадий связаны с компенсацией энергии разрыва старых связей за счет образования новых, но эта компенсация осуществляется не в элементарном акте, как при "концертном" механизме, а путем передачи энергии в химической форме в последующую стадию. В соответствии с этим цепной путь можно назвать межстадийной компенсацией. Осуществление цепных реакций и других форм вторичной компенсации возможно лишь при неравновесном распределении энергии в реагирующей системе.

Действительно, при равновесном распределении энергии энергия активации стадии (II), отсчитываемая от уровня молекул исходных веществ, превысила бы 293,3 кДж и реакция не могла бы протекать с заметной скоростью.

Первое прямое определение концентрации атомов водорода в пламени было осу-

ществлено методом термоэлектрических зондов и подтвердило громадное превышение действительной концентрации над равновесной, рассчитанной по температуре пламени [10]. Более точные измерения, выполненные методом электронного парамагнитного резонанса, показали, что концентрация атомов водорода в реакционных смесях достигает 20% [11, 12].

Повышенная по сравнению с равновесной концентрация богатых энергией форм реагирующих веществ имеет место и при цепных реакциях, протекающих без разветвления цепей. Так, при термической реакции водорода с хлором по цепной схеме



концентрация атомов водорода значительно превосходит равновесную.

Термин "неравновесное распределение энергии" требует разъяснения. Очевидно, что для протекания реакции реакционная система должна быть неравновесной в отношении концентраций реагирующих веществ и продуктов. При течении реакции свободная энергия превращения может приводить к отклонениям от равновесного распределения всех форм энергии в системе. Если эти отклонения невелики и не оказывают заметного влияния на скорость, то систему можно рассматривать как квазиравновесную по всем формам энергии, кроме соотношения между реагентами и продуктами. Положение усложняется, если реакция включает несколько стадий. Если одну из стадий можно считать лимитирующей, то положение не отличается от одностадийного. Если же нельзя выделить лимитирующую стадию, то надо учитывать концентрации нескольких промежуточных продуктов, которые могут существенно отличаться от равновесных.

Нарушение равновесного распределения во всех этих случаях обусловлено свободной энергией протекающей реакции, как бы питающей саму себя. Для осуществления цепного механизма необходимо, чтобы химическое превращение сопровождалось значительным изменением свободной энергии и в данной системе было бы возможно образование частиц, аккумулирующих энергию реакции в форме, допускающей ее цепное продолжение. Вблизи равновесия цепной механизм невозможен.

Высокой скорости цепных реакций способствует также малая энергия активации с участием свободных радикалов или атомов, содержащих неспаренные электроны, по сравнению с насыщенными молекулами.

В последнее время показано, что сверхравновесное накопление энергии и в других формах, кроме химической, может оказывать определенное влияние на протекание цепных реакций, но значение этого рода вторичной активации много меньше.

По цепному механизму осуществляется большое число практически важных химических процессов: горение, парциальное окисление некоторых органических веществ в жидкой фазе, термический крекинг, галогенирование, радикальная полимеризация. Однако этот путь возможен лишь для ограниченного числа систем, в которых может осуществляться аккумуляция химической энергии и достаточно велик экзотермический эффект.

Можно предположить, что действие катализаторов в определенных случаях может быть объяснено возбуждением цепного механизма благодаря промежуточному взаимодействию с катализатором. Введение катализатора, конечно, не может увеличить выделение энергии при протекании реакции, но в результате взаимодействия с катализатором могут появиться частицы, способные аккумулировать энергию реакции и использовать ее для продолжения и разветвления реакционной цепи.

Классическим примером такого механизма действия катализаторов является влияние следов воды на реакцию взаимодействия оксида углерода с кислородом. В тщательно высушенных смесях CO с кислородом не наблюдается воспламенения даже при высоких температурах, несмотря на высокую экзотермичность реакции. Это связано с отсутствием в этой системе частиц, способных аккумулировать энергию образования CO₂ и использовать ее для развития цепной реакции.

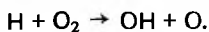
Положение коренным образом меняется при добавлении к реакционной смеси следов воды или водорода. В этом случае становится возможным образование активных частиц H и OH по реакциям



или



и развитие реакционной цепи по схеме

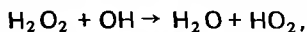


Образование при реакции наряду с гидроксилом атома кислорода открывает возможность разветвления реакционной цепи. Таким образом, каталитическое воздействие паров воды в отношении рассматриваемой реакции заключается в открытии нового цепного пути реакции благодаря образованию активных частиц, продолжающих и разветвляющих реакционную цепь в результате промежуточного химического взаимодействия с участниками реакции.

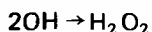
Катализатор может сделать доступным цепной вариант протекания реакции также и путем ускорения первичного образования активных частиц. Так, при реакции разложения растворов пероксида водорода в отсутствие катализаторов первичное зарождение активных частиц связано с очень медленной эндотермической реакцией ($H_{298} \approx \approx 209 \text{ кДж/моль}$) диссоциации пероксида:



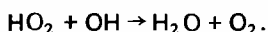
Дальнейшее развитие цепи включает последовательность двух реакций:



Наряду с этим происходит и обрыв реакционных цепей в результате взаимодействия активных частиц:

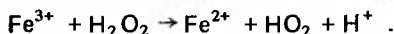


или



Поэтому при малой скорости зарождения стационарная концентрация активных частиц, а следовательно, и скорость реакции невелики.

В присутствии катализаторов, например солей железа, разложение пероксида водорода резко ускоряется благодаря инициированию свободных радикалов за счет реакции с катализатором:



В результате возрастает стационарная концентрация активных частиц, а следовательно, и скорость реакции.

С цепным механизмом связано и явление каталитического ингибирования, т.е. уменьшение скорости реакции под воздействием катализаторов. В этих случаях закрывается или существенно замедляется протекание реакции по цепному механизму в результате взаимодействия катализатора с активными частицами, продолжающими реакционную цепь. В результате происходит рекомбинация активных частиц — атомов или радикалов — и уменьшается вероятность продолжения или разветвления реакционной цепи. Отличие каталитического ингибирования от химического заключается в том, что катализатор многократно вступает во взаимодействие с активными частицами, восстанавливая свой состав после каждого акта обрыва цепи.

2.3. НОВЫЕ РЕАКЦИОННЫЕ ПУТИ В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРОВ

Из приведенного краткого рассмотрения общих факторов, определяющих скорость химических реакций, вытекает, что высокая скорость достигается при реализации цепного механизма или, в случае равновесного распределения энергии в реакционной системе, при протекании реакции по пути с малой свободной энергией активированного комплекса. В соответствии с этим и действие положительных катализаторов должно

сводиться либо к созданию возможности нового цепного пути реакции, не осуществимого без катализатора, либо к открытию реакционного пути с участием катализатора с пониженной абсолютной высотой активационных барьеров.

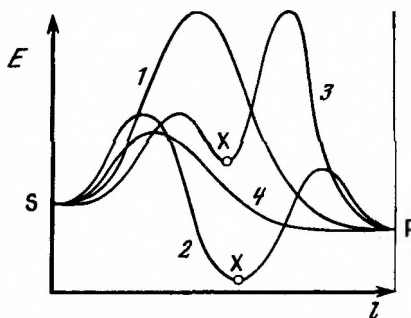
В обоих случаях это достигается в результате промежуточного химического взаимодействия катализатора с участниками реакции.

Для реакций в газовой фазе, ускоряемых газообразными катализаторами (гомогенный газовый катализ), возникновение цепного реакционного пути является преобладающей формой проявления каталитического действия.

Для большинства каталитических процессов ускорение реакции происходит за счет возникновения нового реакционного пути с меньшей высотой энергетических барьеров без нарушения равновесного распределения энергии в системе. Как уже указывалось, такой путь обычно включает образование более или менее стабильных промежуточных соединений с катализатором. Возможны, однако, реакционные пути без стабильных промежуточных соединений. В этих случаях промежуточное химическое взаимодействие реагирующих веществ с катализатором ограничивается образованием активированного комплекса, свободная энергия которого значительно ниже, чем при протекании реакции в том же направлении без катализатора.

Рис. 2.5. Влияние катализатора на изменение пути реакции 1

E — энергия системы, S — исходные молекулы, P — продукты реакции, X — промежуточные соединения; 1 — реакция в отсутствие катализатора; 2, 3 — стадийная каталитическая реакция; 4 — каталитическая реакция со слитным механизмом

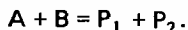


Общим для всех форм каталитического ускорения является участие катализатора в образовании активированного комплекса по крайней мере на одной из стадий реакции.

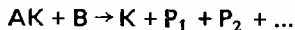
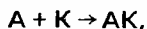
Участие катализатора в образовании активированного комплекса может существенно изменять его свойства, в том числе и свободную энергию, а следовательно, вероятность образования. Поскольку потенциальными катализаторами могут быть всевозможные вещества и их комбинации, то возможности воздействия на свойства активированного комплекса чрезвычайной велики.

Для каждого химического превращения можно предполагать существование катализатора, участие которого в активированном комплексе облегчает протекание реакции в желаемом направлении, приводящем непосредственно или через промежуточные стадии к требуемым продуктам.

Действие катализаторов заключается в открытии нового реакционного пути благодаря промежуточному химическому взаимодействию реагирующих веществ с катализатором, характеризующемуся более низкими значениями свободной энергии образования активированных комплексов всех стадий. На этом пути возможно образование одного (рис. 2.5, кривая 2) или нескольких стабильных промежуточных продуктов, отвечающих минимумам свободной энергии. Важно заметить, что стадийность сама по себе не приводит к увеличению скорости реакции, если при этом не снижаются абсолютные высоты всех энергетических барьеров, отсчитываемые от уровня энергии исходных веществ. В этом нетрудно убедиться на примере бимолекулярной реакции с энергией активации E_1 (рис. 2.5, кривая 1) :



Предположим, что в присутствии катализатора К она протекает по простейшему двухстадийному пути (рис. 2.5, кривая 3) :



Пусть энергии активации обеих стадий E_{31} и E_{32} меньше, чем энергия активации реакции без катализатора, но абсолютная высота барьера второй стадии, отсчитываемая от уровня энергии исходных веществ, находится на том же уровне, что и для кривой 1. Максимальная скорость реакции по реакционному пути 3 достигается при максимальной концентрации промежуточного продукта, близкой к равновесной по отношению к веществу А и катализатору К. Эта равновесная концентрация

$$c_{AK} = K_{P1} c_A c_K = \frac{f_{AK}}{f_A f_K} \exp(-q/RT) c_A c_K. \quad (2.15)$$

Здесь q – эндотермический тепловой эффект первой стадии.

Скорость каталитической реакции, равная скорости второй стадии,

$$w_K = \chi \frac{k^* T}{h} \frac{f_{\#2}}{f_{AK} f_B} \exp(-E_{32}/RT) c_A c_K c_B, \quad (2.16)$$

и, используя выражение (2.15), находим

$$w_K = \chi \frac{k^* T}{h} \frac{f_{\#2}}{f_A f_B f_K} \exp[-(E_{32} + q)/RT] c_A c_B c_K. \quad (2.17)$$

Но $E_{32} + q = E_1$. Это означает, что энергетический фактор в результате стадийного течения реакции не увеличился и определяется только абсолютным положением вершины энергетического барьера.

Энтропийный же фактор при течении реакции по каталитическому пути существенно уменьшается, так как участие катализатора требует большей упорядоченности системы и приводит к уменьшению энтропии активированного комплекса.

В результате при одинаковой абсолютной высоте энергетического барьера реакционный путь через промежуточное взаимодействие с катализатором характеризуется меньшей величиной скорости реакции. Действительно, скорость реакции по пути без участия катализатора

$$w = \chi \frac{k^* T}{h} \frac{f_{\#}}{f_A f_B} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) c_A c_B. \quad (2.18)$$

Используя выражение (2.17), находим относительное уменьшение скорости при переходе на каталитический путь:

$$w_K/w = f_{\#K} c_K / (f_{\#} f_K). \quad (2.19)$$

Попытаемся грубо оценить эту величину. Если рассматриваемая реакция протекает в газовой фазе при атмосферном давлении и содержание катализатора достигает 10%, то c_K будет порядка 10^{18} . Сумма состояний катализатора, если он представляет собой газообразную молекулу, состоящую из нескольких атомов, включает три суммы порядка 10^{24} , две или три суммы состояний вращения, равные от 10 до 100, т.е. всего $10^2 - 10^6$, а также колебательные суммы состояний, которые можно принять равными единице. Таким образом, сумму состояний катализатора можно оценить величиной $10^{26} - 10^{30}$. Сумма состояний активированного комплекса реакционного пути с участием катализатора будет несколько больше, чем сумма состояний активированного комплекса без участия катализатора вследствие большей массы и возрастания моментов инерции, но это увеличение не может превышать одного-двух порядков. Подставив эти оценки в уравнение (2.19), можно полагать, что уменьшение скорости реакции при переходе на каталитический путь при той же энергии активированного комплекса достигает $10^7 - 10^{10}$ раз в результате уменьшения энтропийного множителя.

Но это уменьшение может быть скомпенсировано увеличением энергетического множителя вследствие снижения энергии активированного комплекса. Оценим, при каком уменьшении энергии активированного комплекса скорость реакции по каталитическому пути будет такой же, как и в отсутствие катализатора. Это легко сделать из равенства

$$\exp(\Delta E/RT) = 10^7 + 10^{10} \text{ или } \Delta E = 2,3RT(7 + 10).$$

При температуре 500 К искомое снижение энергии активации составляет 70–100 кДж/моль. При температуре, близкой к комнатной (300 К), требуемое снижение энергии равно 40–60 кДж/моль. При реакциях в растворах вследствие большей плотности уменьшение концентрации активированных комплексов с участием катализатора будет на три порядка меньше и требуемое снижение энергии активации при 300 К составляет 20–30 кДж/моль.

Таким образом, для того чтобы рассматриваемый реакционный путь с участием катализатора был выгоден, приводил бы к увеличению скорости реакции, снижение энергии активации должно быть больше указанных величин. Вследствие экспоненциальной зависимости скорости реакции от энергии активации уже небольшое снижение энергии активированного комплекса за указанные пределы приводит к значительному каталитическому эффекту.

Приведенные выводы получены исходя из предположения об относительно высокой скорости первого этапа и достижении равновесной концентрации промежуточного продукта (случай I). Если же скорость первого этапа относительно невелика и стационарная концентрация промежуточного продукта много меньше равновесной концентрации (случай II), то скорость реакции будет близка к скорости первого этапа:

$$w = w_1 = \kappa \frac{k^* T}{h} \frac{f_{1\#}}{f_A f_B} \exp(-E_{31}/RT) c_A c_K. \quad (2.20)$$

В этом случае скорость по каталитическому пути определяется скоростью бимолекулярной реакции, аналогичной реакции без участия катализатора, но с заменой второго компонента катализатором. Скорость каталитической реакции при равной энергии активации будет несколько меньше, так как $[K] \ll [B]$, но энтропийные множители не будут существенно различаться.

В общем случае взаимодействия относительно простых молекул энтропийный множитель в выражении для скорости реакции уменьшается при увеличении общего числа молекул (реагирующие вещества и катализатор), из которых он складывается. Участие катализатора может приводить к увеличению этого числа (случай I) либо сохранению его неизменным вследствие замены одного из реагирующих веществ катализатором (случай II). В результате энтропийный множитель либо уменьшается (случай I), либо остается приблизительно тем же (случай II). В соответствии с этим каталитическое действие может проявиться лишь тогда, когда достигается увеличение энергетического множителя благодаря снижению энергии самого высокого энергетического барьера реакционного пути. Это вывод справедлив для реакционного пути любой формы независимо от числа стадий и образования промежуточных продуктов.

Надо подчеркнуть, что образование стабильных промежуточных продуктов вообще не является необходимым условием проявления каталитического действия. Промежуточное химическое взаимодействие реагирующих веществ с катализатором может ограничиваться образованием активированного комплекса, включающего катализатор (рис. 2.5, кривая 4). Включение катализатора в состав активированного комплекса, образование связей с атомами реагирующих веществ и деформация существующих ранее могут приводить к снижению энергии его образования по сравнению с некаталитическим путем. Нетрудно видеть, что скорость реакции по каталитическому пути также будет определяться уравнением (2.17), т.е. и в данном случае будет иметь место уменьшение энтропийного множителя. Это обстоятельство приводит к определенному пределу возможной скорости реакции по рассматриваемому каталитическому пути.

Промежуточное химическое взаимодействие реагентов с катализатором может протекать стадийно или слитно. В первом случае отдельные этапы каталитического процесса, а именно взаимодействие реагентов с катализатором, отделение от катализатора продуктов реакции и т.п., осуществляются раздельно, и по окончании каждого этапа до начала следующего достигается равновесное распределение энергии в промежуточных продуктах. Энергетический рельеф реакционного пути характеризуется соответственно несколькими максимумами и минимумами (рис. 2.6, кривая 1). Если равновесное распределение энергии не успевает установиться до начала следующего этапа, то энергия, освобождаемая в предыдущих этапах и частично аккумулированная системой, может снижать энергию активации следующей стадии, т.е. может иметь место увеличение степени компенсации за счет использования энергии преды-

дущих стадий (см. рис. 2.6, кривая 2). Такая форма межстадийной компенсации, которую мы называем межстадийной компенсацией II рода, существенно отличается от имеющей место при цепных реакциях, так как компенсация не выходит за пределы одного реакционного цикла, и после завершения второй стадии реализуется равновесное распределение энергии в системе.

При слитном или синхронном протекании каталитического процесса в состав активированного комплекса входят наряду с катализатором все реагирующие вещества. При этом на реакционном пути сохраняется лишь один максимум энергии (см. рис. 2.6, кривая 3). Слитный механизм можно рассматривать как предельный случай межстадийной компенсации II рода при сокращении промежутка времени между стадиями.

Стадийный механизм наблюдается для многих реакций гомогенного катализа и в большинстве случаев гетерогенного катализа при повышенных температурах.

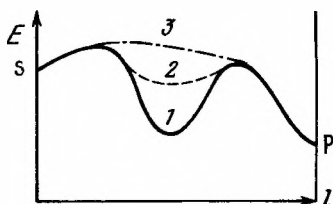
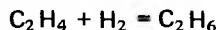


Рис. 2.6. Изменение энергии реакционной системы E вдоль пути каталитической реакции l

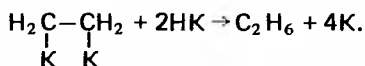
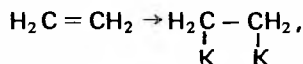
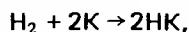
1 — стадийный механизм; 2 — стадийный механизм с межстадийной компенсацией II рода; 3 — слитный механизм

Разбиение химической реакции на несколько стадий уменьшает число и суммарную энергию разрываемых связей для отдельных стадий, но, вследствие того что при взаимодействии реагентов с катализатором энергия разрыва старых связей компенсируется энергией связей с катализатором, на одной из стадий суммарная энергия разрываемых связей становится того же порядка, что и при синхронном превращении без участия катализатора.

Так, например, при гидрогенизации этилена



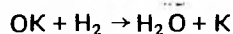
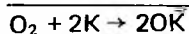
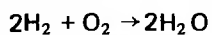
должна быть разорвана связь в водороде и двойная связь в этилене должна перейти в одинарную. Стадийное взаимодействие может осуществляться, например, по следующему пути:



Здесь K — катализатор или активный участок на поверхности твердого катализатора.

В данном случае на первой стадии разрывается только связь в молекуле водорода, на второй стадии — только двойная связь в этилене, но зато на третьей стадии должны разорваться все образовавшиеся на предыдущих стадиях связи реагентов с катализатором, а так как по своей величине они не меньше энергии разрываемых связей в реагентах, то на этой стадии положение не облегчается по сравнению с синхронным превращением.

Существенный эффект в отношении суммарной величины энергии разрываемых связей достигается только в том случае, когда расщепление на стадии приводит к уменьшению молекулярности реакции, как, например, при окислении молекулярным кислородом, в синтезе аммиака, гидрогенизации при раздельном присоединении атомов водорода и в аналогичных процессах. Так, при окислении водорода молекулярным кислородом сумма энергий разрываемых связей на всех стадиях меньше, чем при синхронном протекании:



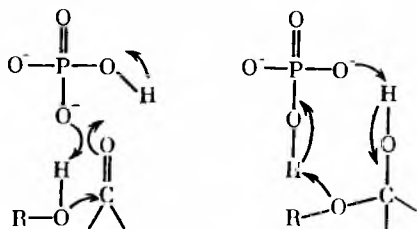
Таким образом, стадийный механизм при уменьшении молекулярности стадий позволяет уменьшить на всех стадиях сумму энергий разрываемых связей и при равной степени компенсации снизить энергию активации по сравнению с синхронным протеканием. Если при стадийном механизме молекулярность не уменьшается, то увеличение скорости реакции возможно только при увеличении степени компенсации энергии разрыва связей на стадии с максимальной суммой энергий разрываемых связей. Возрастание степени компенсации является важнейшим фактором увеличения скорости реакции в большинстве случаев каталитического действия.

При слитном (ассоциативном) механизме повышение степени компенсации достигается благодаря химическому взаимодействию с катализатором, которое может снимать запрет, вытекающий из правила сохранения орбитальной симметрии, облегчать электронные переходы между реагентами благодаря осуществлению их через катализатор, способствовать перемещению отдельных атомов между молекулами реагентов или их частями, облегчать достижение оптимальной взаимной ориентации реагентов и т.д.

Воздействие этих факторов может проявляться при вхождении реагентов в качестве лигандов в комплексные соединения металлов, особенно переходных, при хемосорбции реагентов на поверхности металлов, оксидов и других твердых соединений, при связывании в полостях цеолитов, содержащих кислотные группы и различные катионы, и, вероятно, наиболее полно при взаимодействии с активными центрами ферментов.

За последние годы появился ряд исследований и обзоров, посвященных объяснению каталитического действия снятием запрета по симметрии для реакций циклизации и димеризации олефинов, изомеризации и диспропорционирования [13]. Для реакций гидрогенизации слитный механизм действия катализаторов, по-видимому, менее распространен. Без катализатора синхронное присоединение молекулы водорода к двойной связи в олефинах принадлежит к числу реакций, запрещенный по симметрии [14]. Присутствие катализатора могло бы снять этот запрет благодаря облегчению перехода электронов на разрыхляющую орбиталь молекулы водорода и удалению электронов со связывающей π -орбитали этилена. Экспериментальные данные свидетельствуют, однако, что в большинстве случаев действия как твердых, так и растворенных катализаторов, содержащих переходные металлы, гидрогенизация осуществляется стадийно через образование атомов водорода, последовательно присоединяемых к двойной связи, что, вероятно, можно объяснить уменьшением суммы энергий разрываемых связей вследствие понижения молекулярности.

Слитный механизм широко распространен и в других областях катализа. Так, показано, что многие реакции кислотно-основного катализа, например мутаротация глюкоз, гидратация альдегидов, могут осуществляться с резко увеличенной скоростью под воздействием катализаторов полифункционального действия, сочетающих наличие кислых групп, отдающих протон, и основных, связывающих его. Приведем один из простейших примеров – гидратация альдегида или присоединение спирта под воздействием фосфатного катализатора [15]:



При этом механизме, получившем название “пушпульного” (тяни-толкай), перемещение водорода между отдельными частицами молекулы реагента происходит в форме протонов через катализатор и сопровождается противоположным движением электронов. Очень важно, что одновременность, синхронность таких переходов облегчает протекание реакции, сглаживает энергетический порог благодаря компенсации энергии разрыва старых связей.

Слитный механизм с сопряжением через катализатор является характерным для

ферментативного катализа. Многие исследователи полагают, что именно этим определяются высокая удельная активность и селективность действия ферментов. Действительно, эффективность каталитически активных групп ферментов обусловлена их определенным сочетанием и сопряжением протекающих на них элементов химического превращения. Так, по мнению Полторака, 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 приводит к высокой компенсации энергии разрыва старых связей, необходимой для течения химического превращения с малой энергией активации [16]. В качестве простого примера на рис. 2.7 приведено смещение протонов и электронов в реакции гидролиза гликозидной связи, осуществляемой лизоцимом, каталитическими группами которого являются карбоксильные группы глутаминовой (Glu) и аспарагиновой (Asp) кислот [17].

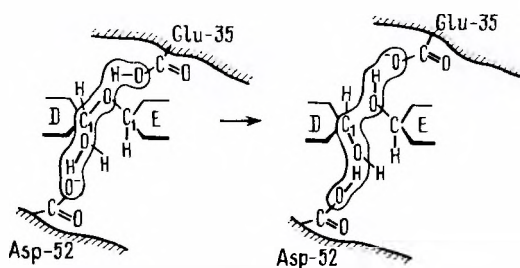


Рис. 2.7. Перенос двух протонов в реакции гидролиза гликозидной связи, осуществляемой лизоцимом

Увеличение скорости химического превращения при катализе в основном вызвано ростом степени компенсации благодаря вхождению катализатора в состав активированного комплекса реакции. Простейший механизм увеличения степени компенсации под воздействием катализатора, предложенный Манго и Шахтшнейдером, предполагает, что характер перегруппировки связей сохраняется, но в результате взаимодействия реагентов с катализатором изменяется заполнение электронных молекулярных орбиталей, снижается запрет по симметрии и превращение становится возможным, минуя переход на возбужденные уровни энергии. Эта интересная возможность каталитического действия может быть применена и к реакциям на твердых катализаторах, содержащих переходные элементы, но, по-видимому, нет оснований полагать, что ее доля в гетерогенном катализе значительна.

Увеличение компенсации энергии разрыва связей в реакциях гетерогенного катализа достигается преимущественно в результате более сложного взаимодействия реагентов с катализатором путем: 1) промежуточного разделенного взаимодействия реагентов с катализатором, приводящего к расчленению реакции на ряд стадий, или 2) слитного взаимодействия реагентов с катализатором при сопряжении отдельных элементов химического превращения через катализатор.

Отличию механизмов отвечает и различие свойств катализаторов, с участием которых осуществляется химическая реакция.

При первом, стадийном, механизме при уменьшении молекулярности реакции снижение энергии активации может быть связано с уменьшением на всех стадиях суммы энергий разрываемых связей. Но и в этом случае высокая скорость реакции может быть достигнута лишь при высокой степени компенсации. Экспериментальные данные указывают на то, что при стадийном механизме полнота компенсации обычно не достигается и энергии активации каталитических реакций имеют существенные значения. С другой стороны, благодаря малому числу частиц, образующих активированный комплекс, и простоте его строения велики энтропия активации и предэкспоненциальный множитель.

Увеличение степени компенсации при втором, слитном, механизме достигается отчасти противоположным путем по сравнению со стадийным механизмом: отдельные элементы химического превращения, стадии сочетаются между собой, синхронизируются. Но в отличие от некаталитического синхронного пути сопряжение отдельных элементов реакции осуществляется через катализатор при другой структуре и пути превращения активированного комплекса.

Подобное сопряжение может быть очень эффективным в отношении повышения компенсации, во многих случаях оно позволяет осуществлять каталитические реакции при очень низких, близких к нулю, энергиях активации. При этом вследствие необходимости объединения в активированный комплекс реагентов и катализатора с очень строгой взаимной ориентацией энтропия активированного комплекса и соответственно предэкспоненциальный множитель имеют пониженные значения.

Упомянутое различие в значениях энергий активации и предэкспоненциальных множителей приводит к тому, что течение реакций по стадийному и слитному механизмам осуществляется преимущественно в различных температурных областях. Ориентировочно это представлено на рис. 2.8.

Кривая 1 представляет максимальные значения энергии активации, при которых рассматриваемый реакционный путь еще должен учитываться при данной температуре.

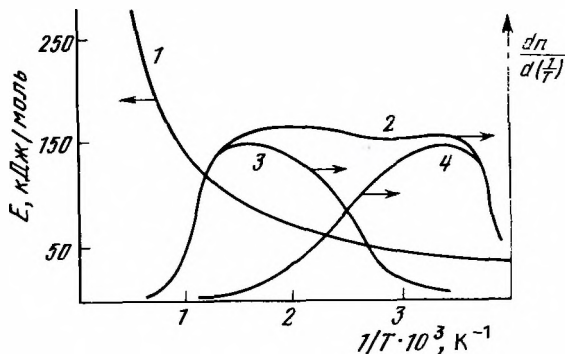


Рис. 2.8. Температурные области протекания каталитических реакций

Скорости реакции по путям с более высокими энергиями активации пренебрежимо малы. Расчет основывается на допущении, что при комнатной температуре с заметной скоростью протекают реакции с энергией активации около 40 кДж/моль и что при изменении температуры предэкспоненциальный множитель не меняется.

Кривая 2 характеризует интервал температур, в котором преимущественно осуществляются каталитические реакции. Ординаты означают число процессов, идущих в единичном температурном интервале, и имеют лишь относительное значение. При высоких температурах число устойчивых химических соединений, а следовательно, и возможных реакций невелико. Это связано с возрастанием при повышении температуры энтропийного члена в выражении свободной энергии, что делает более выгодным существование диссоциированных форм. Немногие термодинамически возможные превращения в данной температурной области протекают преимущественно некаталитическим путем. Число каталитических реакций становится заметным лишь ниже 1300 К и, быстро возрастая с понижением температуры, достигает первого максимума при 800–600 К. Второй максимум появляется в области 400–300 К. При дальнейшем снижении температуры число каталитических реакций быстро падает, так как исключаются реакционные пути с высокой энергией активации.

Кривая 3, лежащая в области первого максимума, включает реакции, протекающие по стадийному механизму. К этой категории относится большинство процессов промышленного катализа.

Кривая 4 в области второго максимума характеризует каталитические реакции, протекающие по слитному механизму; она включает обширные области жидкофазного и ферментативного катализа. В этой области в процессе эволюции созданы замечательные по своей активности и особенно селективности катализаторы для осуществления всех химических превращений, отвечающих потребности и условиям жизни.

Технический прогресс не ограничивается современным состоянием, иллюстрируемым диаграммой на рис. 2.8, и можно с уверенностью утверждать, что наука о катализе, последовательно раскрывая глубокий механизм каталитических процессов, приведет нас к созданию еще более эффективных катализаторов и новых каталитических процессов получения веществ с особо ценными свойствами.

2.4. КЛАССИФИКАЦИЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Наиболее простая система классификации каталитических процессов основывается на фазовом принципе. *Гомогенным катализом* называются каталитические процессы, при протекании которых реагирующие вещества и катализатор образуют одну фазу. В зависимости от агрегатного состояния различают гомогенный катализ в газовой фазе и гомогенный катализ в жидкой фазе.

Если каталитическая система включает несколько фаз, причем реагирующие вещества и катализатор находятся в разных фазах, то явление называется *гетерогенным катализом*.

Промежуточное положение занимают коллоидные каталитические системы, в которых реагирующие вещества находятся в растворе, а катализатором являются большие полимерные молекулы. В таких системах к чертам гомогенного катализа в растворе добавляются черты гетерогенного катализа вследствие большого числа атомов, входящих в частицы полимерного катализатора. К этой промежуточной группе принадлежат многочисленные реакции ферментативного катализа, в которых катализатором являются полимерные белковые молекулы сложного состава и строения.

В зависимости от агрегатного состояния катализатора и реагирующих веществ реакции катализа можно разделить на ряд групп (табл. 2.3).

Наибольшее практическое значение имеют процессы групп 2 и 5. При этом в большинстве случаев химическое превращение происходит на поверхности катализатора или в непосредственной близости от нее. Для некоторых реакций было обнаружено протекание определенной части превращения в объеме [18]. Калориметрическим методом могут быть измерены количества вещества, реагирующие на поверхности твердого катализатора и в газовой фазе [19]. Протекание значительной части реакций вне поверхности катализатора наблюдалось для некоторых реакций окисления [18], взаимодействия диоксида серы с восстановителями [19], разложения гидразина [20].

Участие объема в протекании большинства этих реакций обычно проявляется в сравнительно узком интервале температур. Роль твердого катализатора заключается в образовании активных частиц (атомов или радикалов) за счет свободной энергии поверхностной реакции, переходящих в газовый объем и возбуждающих в нем цепную реакцию. Для таких процессов был предложен специальный термин "гетерогенно-гомогенный катализ". В рамках нашей классификации они полностью укладываются в группу процессов гетерогенного катализа, составляя небольшую ее часть. Вместе с тем надо отметить, что влияние твердых стенок на зарождение и обрыв цепей, по-видимому, оказывает влияние на протекание очень многих цепных реакций. В дальнейшем, рассматривая процессы гетерогенного катализа, при отсутствии специальных оговорок будем предполагать, что превращение осуществляется на поверхности катализатора.

Менее изучены и гораздо менее распространены процессы группы 1. В качестве примера можно указать окисление SO_2 до SO_3 на ванадиевых катализаторах, активный компонент которых в условиях реакции находится в расплавленном состоянии на поверхности инертного носителя. К этой группе надо также отнести и процессы гидратации олефинов и их полимеризацию, протекающие на фосфорной кислоте, нанесенной на пористые носители. Каталитическое превращение протекает в данных случаях не только на поверхности, но и в объеме жидкого катализатора.

О существовании процессов группы 8 свидетельствует кинетика реакций в твердом

Таблица 2.3

Классификация каталитических реакций

Группа	Фаза протекания реакции	Фаза катализатора	Группа	Фаза протекания реакции	Фаза катализатора
1	Г	Ж	5	Ж	Т
2	Г	Т	6	Т	Г
3	Ж	Г	7	Т	Ж
4	Ж	Ж	8	Т	Т

Примечание. Г — газообразная; Ж — жидкая; Т — твердая фаза.

состоянии, позволяющая предполагать автокаталитическое влияние твердых продуктов. Изучены эти процессы слишком мало для суждения об их механизме.

Остальные группы реакций гетерогенного катализа, указанные в табл. 2.3, возможны, но сколько-нибудь надежно не исследованы.

Существенным недостатком классификации по фазовому признаку является игнорирование особенностей взаимодействия катализатора с реагирующими веществами. Между тем это взаимодействие является основным фактором, определяющим каталитическое действие, и должно служить основой рациональной классификации каталитических процессов. К сожалению, в настоящее время построение такой классификации затрудняется недостатком надежных данных о глубоком механизме каталитических реакций. Разделение на два основных класса может быть сделано на основе классификации, принятой в химической кинетике.

Химические реакции сводятся к разрыву определенных старых связей в молекулах реагирующих веществ и образованию новых.

Наиболее распространенным видом связи в химических соединениях является двухэлектронная связь. Она может образоваться при взаимодействии двух атомов с неспаренными электронами, спины которых антипараллельны. В этом случае оба электрона могут располагаться на нижней, связывающей молекулярной орбитали. При взаимодействии одинаковых атомов образующаяся молекулярная орбиталь является симметричной и электронная пара располагается на одинаковых расстояниях от обоих атомов (гомеополярная связь). В других случаях электронная пара может быть смещена в сторону одного или другого атома, что приводит к появлению дипольного момента (полярная связь). В предельном случае смещение электронной пары может привести к образованию разноименно заряженных ионов (ионная связь).

Двухэлектронная связь может образоваться также и между атомами, один из которых (донор) обладает неподеленной парой электронов, а второй (акцептор) имеет незаполненную атомную орбиталь. Такая связь называется координационной или донорно-акцепторной, она всегда полярна.

Разрыв двухэлектронной связи может приводить к разрушению электронной пары с образованием неспаренных электронов у каждого из разделяемых атомов (гомоллиз) или к переходу электронной пары без разрушения к одному из атомов (гетероллиз).

В соответствии со сказанным выше все химические реакции разделяют на две группы. Химические реакции, при протекании которых разрываются некоторые электронные пары и образуются новые электронные пары, называются гомолитическими. Химические реакции, при которых образование и разрыв двухэлектронных связей протекает без разрушения и образования электронных пар, называются гетеролитическими.

Это разделение можно применить и к взаимодействию реагирующих веществ с катализатором. В соответствии с этим будем различать *гомолитический катализ*, когда промежуточное взаимодействие реагирующих веществ с катализатором протекает по гомолитическому механизму, и *гетеролитический катализ* — в случае гетеролитической природы промежуточного взаимодействия [21].

Смысл этой классификации заключается в том, что природа промежуточного взаимодействия определяет свойства, которыми должен обладать активный катализатор. Так, при гомолитическом катализе разрыв электронных пар в реагирующем веществе обычно требует большой затраты энергии. Для того чтобы тепловым эффектом, а следовательно, и энергия активации этой стадии не были бы слишком большими, одновременно с разрывом электронных пар должно протекать и образование новых электронных пар с участием неспаренных электронов катализатора.

По гомолитическому механизму протекают реакции окислительно-восстановительно-го типа: окисления, гидрирования, дегидрирования, восстановления, синтеза аммиака и т.п. Каталитической активностью в отношении таких реакций обладают переходные элементы с незаполненными *d*- или *f*-оболочками в виде металлов, оксидов, сульфидов, растворимых комплексов и др. Эти катализаторы могут поставлять неспаренные электроны для образования новых электронных пар.

Гетеролитический механизм осуществляется при каталитических реакциях дегидратации спиртов, гидратации олефинов, крекинга, изомеризации, алкилирования углеводородов, гидролиза и многих других. Катализаторы для данной группы реакций должны обладать способностью к образованию координационной связи путем отдачи или присоединения электронной пары. В частности, они могут представлять собой протонные или

Таблица 2.4

Важнейшие каталитические промышленные процессы и катализаторы

Процесс	Катализаторы
Гомолитические процессы	
Гидрирование двойной связи бензола, фенола, анилина	Ni, Pd, Pt, Ru, Co на инертных носителях
Гидрирование CO до метана	Ni на Cr ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , MgO
Синтез аммиака из азота и водорода	Fe (промотированное), K ₂ O, Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , MgO и др.)
Синтез углеводородов из CO и водорода	Co (промотированный MgO, ThO ₂ и др.); Fe, Ni (промотированные)
Синтез спиртов из CO и водорода	ZnO—Cr ₂ O ₃ ; CuO—ZnO—Cr ₂ O ₃ ; Fe (промотированное)
Оксосинтез	Co (CO) ₄
Гидрогенолиз серосодержащих соединений нефти	Сульфиды Ni, Co и Mo на Al ₂ O ₃
Получение водорода из CO и H ₂ O	Fe ₂ O ₃ —Cr ₂ O ₃ , CuO—Cr ₂ O ₃ —ZnO
Получение водорода конверсией метана с водяным паром и кислородом	Ni на термостойких носителях
Окисление SO ₂ в SO ₃	V ₂ O ₅ —K ₂ S ₂ O ₇ на SiO ₂ , Pt на носителях
Окисление NH ₃ до NO	Pt в сплаве с Rh, Pd; Fe ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃
Полное окисление H ₂ , CO, CH ₄	Pt, Pd, CuO, Co ₃ O ₄ , MnO ₂ , NiO на носителях
Окисление этилена до окиси этилена	Ag на инертных носителях
Окисление метанола в формальдегид	Ag, молибдат Fe
Окисление нафталина во фталевый ангидрид	(V ₂ O ₅ —K ₂ O—SO ₃)/SiO ₂
Окисление бензола в maleиновый ангидрид	V ₂ O ₅ —MoO ₃
Окисление этилена в ацетальдегид	CuCl ₂ —PdCl ₂
Окисление пропилена в акролеин	Молибдат Bi
Окислительный аммонолиз пропилена	Молибдат Bi, антимолат Fe, фосфаты Fe, Co, Ni, Mn и др.
Окислительное дегидрирование олефинов в диолефины	Молибдат Bi, антимолат Fe
Дегидрирование бутана в бутилен и дивинил	Cr ₂ O ₃ —Al ₂ O ₃
Дегидрирование бутилена в дивинил	Cr ₂ O ₃ —CaO—NiO—P ₂ O ₅
Дегидрирование этилбензола в стирол	(Fe ₂ O ₃ —Cr ₂ O ₃ —K ₂ CO ₃)/SiO ₂
Гетеролитические процессы	
Крекинг углеводородов	Al ₂ O ₃ —SiO ₂ , цеолиты
Дегидратация спиртов	γ-Al ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ —SiO ₂
Изомеризация и алкилирование углеводородов	AlCl ₃ и другие катализаторы Фриделя—Крафтса
Гидратация олефинов	H ₃ PO ₄ на носителях
Сложные процессы на полифункциональных катализаторах	
Риформинг	Pt/Al ₂ O ₃
Гидрокрекинг	(CoO—MoO ₃)/Al ₂ O ₃ ; катализаторы на основе цеолитов с добавками Pt, Pd, Ni, Co
Получение дивинила из этанола по Лебедеву	MgO—Zn—Al ₂ O ₃

апротонные кислоты или основания. Наличие в их составе элементов с незаполненными *d*- или *f*-оболочками необязательно [22].

Приведенная классификация, конечно, не является строгой. Промежуточное взаимодействие при катализе гораздо более специфично и сложно и в большинстве случаев не может быть сведено к образованию ковалентных связей с неспаренными электронами катализатора или координационных связей.

Энергия взаимодействия реагирующих веществ с катализатором зависит от всех деталей электронной структуры или реагирующих веществ, так и катализатора. Тем не менее даже в общей форме разделение на гомолитические и гетеролитические процессы отражает специфику химической природы катализаторов. Это видно из табл. 2.4, где приведены важнейшие промышленные каталитические процессы и используемые для их осуществления катализаторы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сэбо З.Г. — В кн.: Химическая кинетика и цепные реакции. М.: Наука, 1966, с. 46–60.
2. Hirschfelder J.O. — J. Chem. Phys., 1941, vol. 9, p. 645–653.
3. Otozai K. — Sci. Pap. Osaka Univ., 1951, N 20, p. 1–8.
4. Otozai K. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1951, vol. 24, N 2, p. 257–261.
5. Woodward R.B., Hoffmann R. Die Erhaltung der Orbital-Symmetrie. Weinheim Verl. Chem., 1970. 178 S.
6. Woodward R.B., Hoffmann R. — J. Amer. Chem. Soc., 1965, vol. 87, N 2, p. 395–397.
7. Глестон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций. М.: Изд-во иностр. лит., 1948. 583 с.
8. Семенов Н.Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М.: Изд-во АН СССР, 1958. 686 с.
9. Семенов Н.Н. Цепные реакции. Л.: Госхимиздат, 1934. 555 с.; 2-е изд., испр. и доп. М.: Наука, 1986. 535 с.
10. Кондратьева Е.П., Кондратьев В.Н. — Журн. физ. химии, 1946, т. 20, № 11, с. 1239–1247.
11. Панфилов В.Н. — Кинетика и катализ, 1962, т. 3, № 5, с. 643–650.
12. Панфилов В.Н., Воеводский В.В. — Кинетика и катализ, 1965, т. 6, № 6, с. 577–584.
13. Лабунская В.И., Шоболдова А.Д., Хидекель М.Д. — Успехи химии, 1974, т. 43, № 3, с. 3–34.
14. Pearson R.G. — Chem. Eng. News, 1970, vol. 48, N 1, p. 66–72.
15. Дженкс В. Катализ в химии и энзимологии. М.: Мир, 1972. 463 с.
16. Полторак О.М., Чухрай Е.С. Физико-химические основы ферментативного катализа. М.: Высш. шк. 1971. 311 с.
17. Полторак О.М. — Вестн. МГУ. Химия, 1974, т. 15, № 1, с. 3–29.
18. Поляков М.В. — В кн.: Гетерогенный катализ. М.: Изд-во АН СССР, 1949, с. 320–331. (Проблемы кинетики и катализа; Т. 6).
19. Богоявленская М.Л., Ковальский А.А. — Журн. физ. химии, 1946, т. 20, № 11, с. 1325–1331.
20. Крылов О.В. — Докл. АН СССР, 1960, т. 130, № 5, с. 1063–1066.
21. Ройтер В.А. Введение в теорию кинетики и катализа. Киев: Изд-во АН УССР, 1962. 112 с.
22. Рогинский С.З. — В кн.: Электронные явления в катализе и адсорбции. М., 1955, с. 110–140. (Проблемы кинетики и катализа; Т. 8).

3.1. СВЯЗЬ МЕЖДУ АТОМАМИ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРОВ

В гетерогенном катализе на твердых катализаторах промежуточные химические взаимодействия реагентов с катализатором осуществляются лишь на поверхности, но эти поверхностные химические связи в сильнейшей степени зависят от химического строения всего твердого тела. Рассмотрим поэтому вкратце природу тех сил, которые связывают между собой отдельные элементы твердого тела, т. е. обуславливают твердое состояние вещества.

Можно выделить четыре основных типа связей в твердых телах: 1) ковалентные, 2) ионные, 3) металлические, 4) молекулярные.

Ковалентные связи между атомами твердого тела аналогичны ковалентным связям в молекулах и образуются в результате перекрывания связывающих орбиталей. Они обладают строгой направленностью, определяемой достижением максимального перекрывания орбиталей. Вследствие этого электронная плотность в пространстве между ядрами значительна и на определенном расстоянии достигает максимума.

Ионная связь осуществляется в случае значительной разницы электроотрицательностей компонентов, приводящей к образованию ионов с противоположными зарядами, между которыми имеет место кулоновское взаимодействие. При образовании твердого тела минимуму энергии отвечает равномерное распределение ионов различного заряда, так что каждый ион окружен группой ионов противоположного заряда. Равновесное расстояние между ионами определяется уравниванием сил кулоновского притяжения и сил отталкивания, возникающих вследствие частичного перекрывания соседних зарядовых облаков. С увеличением расстояния r между ионами силы отталкивания $F_{от}$ быстро уменьшаются по экспоненциальному закону:

$$F_{от} = b \exp(-r/\rho), \quad (3.1)$$

где b и ρ – константы. В случае чисто ионной связи электронная плотность снижается по мере удаления от ядер.

В подавляющем большинстве твердых тел к ионной связи примешивается в большей или меньшей степени ковалентная связь и в пространстве между ионами наблюдается определенная электронная плотность.

Металлическая связь проявляется при достаточно большом числе связываемых частиц и поэтому характерна для конденсированных систем. В металлах валентные электроны делокализованы в пространстве между положительными ионами. Отсутствие направленности связей приводит к более плотной упаковке ядер, чем в предыдущих случаях, и соответствует к более высоким координационным числам. Типичными для металлов являются: а) объемно-центрированная кубическая решетка (ОЦК) с координационным числом 14, включая 8 ближайших соседей на расстоянии r и 6 – на расстоянии $1,15r$; б) гранецентрированная кубическая решетка с координационным числом 12 и в) плотноупакованная гексагональная решетка с координационным числом также 12.

Молекулярная связь осуществляется между насыщенными неполярными молекулами или атомами инертных газов при кристаллизации в области низких температур и обусловлена силами Ван-дер-Ваальса. Поскольку эти силы притяжения незначительны, связь в молекулярных кристаллах относительно слабая. Молекулярные кристаллы характеризуются поэтому сравнительно низкой температурой плавления и небольшими величинами теплот плавления и испарения. Силы Ван-дер-Ваальса имеют ненаправленный характер, и компоненты молекулярных кристаллов располагаются по возмож-

ности плотно. В случае атомов инертных газов и молекул, форма которых позволяет рассматривать их приближенно как сферические, координационные числа велики. Поскольку промежуточное поверхностное взаимодействие при катализе связано с химическими силами, молекулярные кристаллы крайне редко проявляют каталитические свойства.

Осуществление в твердых телах того или иного типа связи определяется электронным строением валентных оболочек и размерами атомов, образующих кристалл. Как правило, отдельные типы связей проявляются не изолированно, а в определенном смешении.

Рассмотрим некоторые примеры связей в конкретных твердых телах. Начнем с более простых случаев образования твердых тел из одинаковых атомов, тождественность которых исключает возникновение ионной связи, т. е. с рассмотрения твердого состояния элементов. Образование объемной решетки на основе только ковалентной связи возможно-лишь при высокой валентности атомов. При валентности, равной единице, могут образоваться только двухатомные молекулы. Примером могут служить галогены, образующие молекулы Cl_2 , J_2 и т. п. В твердом состоянии эти молекулы связываются между собой силами Ван-дер-Ваальса, образуя молекулярный кристалл. Такая структура в твердом состоянии проявляется в случае атомов, обладающих высоким потенциалом ионизации. Для одновалентных атомов с малым потенциалом ионизации более выгодной альтернативой оказывается делокализация электронов с образованием металлической связи. Так, в случае лития, потенциал ионизации которого составляет 5,39 эВ против 10,45 эВ для иода, также образуются молекулы Li_2 . С увеличением числа соседей при переходе в твердое состояние благодаря возможности значительного перекрывания атомных орбиталей более выгодным по сравнению с образованием молекулярного кристалла становится делокализация валентных электронов в пространстве между положительными ионами лития с образованием ОЦК решетки металла. Приближенной моделью является представление о "размазывании" валентного электрона между всеми 14 связями с соседними атомами лития. Аналогично построены и решетки других металлов с различными зарядами положительных ионов и некоторыми вариациями кристаллической структуры.

При наличии двух валентных электронов у электроотрицательных атомов возможно образование цепей или циклов. Примером может служить сера. Пластическая сера (катенополимера) состоит из нитевидных полимерных молекул, связываемых между собой силами Ван-дер-Ваальса. Ромбическая сера складается из молекул, представляющих собой восьмичленные циклы, в которых атомы серы расположены не в одной плоскости. В кристалле эти молекулы связаны между собой молекулярными силами.

Примером кристаллических структур с тремя ковалентными связями может служить мышьяк, образующий двойные слои, в которых каждый атом связан ковалентно с тремя соседними атомами, находящимися на расстоянии 0,25 нм при расстояниях между слоями около 0,32 нм. Последняя величина несколько меньше той, какую можно было бы ожидать при действии между слоями только молекулярных сил. Отсюда можно сделать вывод о наличии некоторого резонанса со структурами, в которых имеет место образование связей между атомами, расположенными в разных слоях. Это означает определенную делокализацию электронов в пространстве между слоями, т. е. проявление металлической связи. Аналогично обстоит дело и в кристаллах сурьмы и висмута, но их слои еще более сближены, т. е. доля металлической связи у этих элементов еще выше.

Объемная решетка с чисто ковалентными связями может быть образована атомами с четырьмя валентностями. Так, в случае углерода тетраэдрическая гибридизация орбиталей sp^3 объясняет образование кристаллической решетки алмаза, в которой каждый атом углерода окружен четырьмя другими атомами, расположенными в вершинах тетраэдра. Такую же решетку образуют кремний, германий и серая модификация олова. Та же гибридизация орбиталей sp^3 атома углерода имеет место в молекулах насыщенных углеводородов, где расстояние между атомами углерода такое же, как и в алмазе. В основе строения другой модификации углерода – графита – лежит тригональная гибридизация орбиталей sp^2 , наблюдаемая в ароматических соединениях. В результате образуются плоскости, состоящие из шестиугольников, в которых каждый атом углерода соединен с тремя соседними локализованными σ -связями, а остальные электроны, по одному на каждый атом, образуют π -связи, делокализованные по всей плоскости. Большое расстояние между рассматриваемыми плоскостями (0,34 нм) указывает на то,

что взаимодействие между ними осуществляется только силами Ван-дер-Ваальса. Делокализация части электронов на плоскости между углеродными атомами означает, что связь носит частично металлический характер. Таким образом, в структуре графита существуют связи типа 1, 3 и 4.

Для твердых тел, образованных атомами различных элементов, возможна также и ионная связь. Доля ионного типа связи тем выше, чем больше разница электроотрицательностей связывающихся атомов. Так, в карборунде CSi вследствие малого различия электроотрицательностей углерода и кремния связи ковалентны и каждый атом имеет тетраэдрическое окружение аналогично структуре алмаза.

Структура типа алмаза возникает и в соединениях элементов различных групп при помощи тетраэдрической гибридизации орбиталей sp^3 при суммарном участии в связях 8 валентных электронов обоих атомов. Примером могут служить соединения элементов групп III и V – GaAs , InSb и даже II и VI – ZnS . В этих случаях вследствие смещения электронов атомы заряжаются и различие электроотрицательностей приводит к появлению значительной доли ионной связи. Так, в ZnS при чисто ионной связи сера должна была бы приобрести заряд -2 , в действительности, вследствие большей электроотрицательности сера приобретает небольшой избыток электронов и ее заряд равен $0,33e$. Это свидетельствует о существенном участии в связи ионного взаимодействия. Степень ковалентности все же достаточно велика для сохранения тетраэдрической направленности связей.

При значительном различии электроотрицательностей доля ионной связи становится преобладающей. Наиболее полно это проявляется у галогенидов щелочных металлов. В этих случаях кристаллическая структура определяется относительными размерами ионов. Хотя электронная плотность с удалением от ядра меняется непрерывно, на определенном расстоянии она сравнительно резко уменьшается до относительно малых величин. Это позволяет ввести условные величины, называемые радиусами ионов, предполагая, что до этих величин сближаются ионы разных знаков при образовании ионных кристаллов. Исходя из этого ионные радиусы могут быть вычислены из значений параметров ионных кристаллов.

Радиус катионов всегда меньше радиуса аниона с тем же числом электронов. С увеличением заряда ионный радиус уменьшается. При одинаковом заряде с возрастанием порядкового номера ионные радиусы увеличиваются.

В зависимости от соотношения радиусов катиона и аниона наибольшая величина энергии кулоновского взаимодействия достигается при различных кристаллических структурах. Так, для галогенидов щелочных металлов при отношении радиусов катиона и аниона от $0,414$ до $0,732$ кристаллы имеют структуру гранецентрированного куба с чередованием разноименных ионов (структура хлористого натрия), а при соотношении больше $0,732$ – структуру хлористого цезия, состоящую из простых кубов, сочлененных таким образом, что каждый ион находится в центре куба, образованного ионами другого знака. Величина $0,414 = \sqrt{2} - 1$ – минимальное соотношение ионных радиусов, при котором достигается соприкосновение катионов с анионами в решетке хлористого натрия, а $0,732 = \sqrt{3} - 1$ – минимальное соотношение радиусов, при котором ионы разных знаков соприкасаются в решетке хлористого цезия. Известен и ряд отклонений от этого правила, что связано с недостаточной строгостью представления об ионах как о твердых сферах.

Ионная связь осуществляется и в оксидах металлов, но здесь она во многих случаях сочетается в значительной доле с ковалентной связью. Поскольку радиус кислорода превышает радиус большинства катионов металлов, то во многих оксидах ионы кислорода образуют плотную структуру и в полостях между ними размещаются относительно небольшие катионы.

Так, в шпинелях, оксидах, содержащих два катиона (A и B), общей формулы $A[B_2]O_4$ анионы кислорода образуют кубическую плотную упаковку с пустотами октаэдрической и тетраэдрической координации. Катионы A располагаются в тетраэдрических полостях, занимая одну восьмую от их общего числа, а катионы B занимают половину октаэдрических полостей. Встречаются и другие варианты распределения катионов. В так называемых обратных шпинелях $B[AB]O_4$ в тетраэдрических пустотах располагается половина ионов B, а вторая половина ионы A находятся в октаэдрических полостях.

В смешанных оксидах, содержащих несколько металлов, могут образовываться

твердые растворы с сохранением кристаллической структуры, но с некоторым изменением параметров решетки либо соединения с новой, существенно измененной кристаллической структурой.

Различают твердые растворы замещения, внедрения и вычитания. Для образования твердых растворов замещения необходима близость размеров катионов обоих металлов. Если размеры катионов отличаются незначительно, то чистые оксиды изоморфны и твердые растворы образуются при любом соотношении компонентов. При увеличении разницы в размерах катионов области растворимости суживаются. Примером полной растворимости могут служить системы NiO–MgO и CoO–MgO с радиусами катионов Ni^{2+} , Mg^{2+} и Co^{2+} , равными соответственно 0,74; 0,74 и 0,78 [1], примером частичной растворимости – твердый раствор меди в оксиде магния с ограниченным содержанием меди (до 20%).

В твердых растворах внедрения дополнительные ионы располагаются в пространстве между ионами в исходном кристалле. Это возможно, если дополнительные ионы, как правило катионы, обладают малыми ионными радиусами по сравнению с ионами исходной решетки. Примером может служить нестехиометрический оксид цинка, в котором в результате частичного восстановления возникает избыток цинка. Этот избыточный цинк располагается в междоузлиях стехиометрической решетки оксида цинка.

В твердых растворах вычитания, наоборот, часть мест, занимаемых в нормальном кристалле катионами или анионами, остается свободной. Примером может служить нестехиометрический оксид никеля, содержащий в результате прогрева в окислительной атмосфере избыток кислорода. Электрическая нейтральность достигается переходом части ионов Ni^{2+} в Ni^{3+} , и в соответствии с этим возникают катионные вакансии в количестве, равном половине числа ионов Ni^{3+} .

Для изучения гетерогенного катализа очень важно, что вблизи поверхности структура кристаллов может несколько отличаться от объемных характеристик. Так, постоянная решетки в приповерхностной области обычно уменьшается, изменяется симметрия, увеличивается число вакансий и часто изменяется химический состав.

3.2. СРАВНЕНИЕ СКОРОСТЕЙ РЕАКЦИЙ ГОМОГЕННОГО И ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛИЗА

Интересно сопоставить скорость реакций гетерогенного катализа, осуществляемых на поверхности твердых катализаторов, со скоростью реакций гомогенного катализа при равной энергии активации.

Различия сводятся к тому, что при гетерогенном катализе концентрация катализатора заменяется числом мест поверхности, на которых может осуществляться промежуточное взаимодействие с реагентами. Кроме того, сумма состояний этих участков поверхности вследствие отсутствия поступательного движения и вращений близка к единице. Того же порядка будет и сумма состояний активированного комплекса, если он локализован на определенном участке поверхности. Не исключено двумерное перемещение активного комплекса по поверхности катализатора, но при наличии химических связей с катализатором вероятность этого очень мала.

При локализации активного комплекса на поверхности твердого катализатора соотношение скоростей гетерогенной и гомогенной каталитических реакций при одинаковой энергии активации будет определяться соотношением.

$$\frac{w_{\text{гет}}}{w_{\text{гом}}} = \frac{f_{\text{к гом}} c_{\text{к гет}}}{f_{\# \text{ гом}} c_{\text{к гом}}} \quad (3.2)$$

Здесь $f_{\text{к гом}}$ и $f_{\# \text{ гом}}$ – суммы состояний катализатора и активированного комплекса соответственно; $c_{\text{к гом}}$ – концентрация катализатора при гомогенном катализе; $c_{\text{к гет}}$ – число мест на поверхности твердого катализатора, на которых может осуществляться промежуточное химическое взаимодействие.

Это соотношение вытекает из уравнения (2.17) или (2.18) в применении их к гетерогенной и гомогенной каталитическим реакциям и в предположении близости к единице и соответственно равенства $f_{\text{к гет}}$ и $f_{\# \text{ гет}}$. Отношение $f_{\text{к гом}}/f_{\# \text{ гом}}$ меньше единицы, но не сильно от нее отличается. Для газообразных систем при атмосферном давлении и содержании катализатора около 10% $c_{\text{к гом}}$ порядка 10^{18} . Для растворов вслед-

ствие большей плотности она может достигать $10^{20} - 10^{21}$. Для твердых катализаторов число элементарных участков в случае однородности составляет 10^{15} на 1 см^2 , или 10^{19} на 1 м^2 . Внутренняя поверхность большинства промышленных катализаторов достигает десятков и даже сотен $\text{м}^2/\text{см}^3$. Надо, однако, учитывать, что в большинстве случаев только на части этой поверхности могут протекать процессы взаимодействия с реагентами, являющиеся стадией каталитической реакции. Доля таких активных мест меняется для различных катализаторов в широких пределах.

Из соотношения (3.2) можно заключить, что предэкспоненциальный множитель в выражении скорости реакции не отличается значительно у реакций гетерогенного и гомогенного катализа. Решающее значение для скорости каталитической реакции имеет снижение энергии активированных комплексов всех стадий каталитического пути реакции.

3.3. ПРОМЕЖУТОЧНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В ГЕТЕРОГЕННОМ КАТАЛИЗЕ

Механизм действия твердых катализаторов не отличается по своей сущности от действия катализаторов в гомогенных системах. При гетерогенном катализе ускорение реакций также достигается открытием нового реакционного пути благодаря промежуточному химическому взаимодействию реагирующих веществ с катализатором.

Химическое взаимодействие на поверхности твердых катализаторов приводит к образованию более сложных промежуточных продуктов, чем при гомогенном катализе. Это связано с тем, что твердые катализаторы представляют собой либо совокупность кристаллов (металлы, оксиды, соли), либо макромолекулы полимерных образований (силикагель, алюмокремнегели, органические и металлоорганические полимеры), включающие очень большое число атомов. При химическом взаимодействии с реагентами связи поверхностных атомов с остальными атомами катализатора не разрываются полностью и промежуточные соединения и активированные комплексы представляют собой очень сложные, многоатомные соединения. Дополнительные трудности возникают вследствие неоднородности энергий связи при поверхностном взаимодействии, вызванной взаимным влиянием частиц на поверхности, а также нарушениями регулярности в строении поверхности твердых катализаторов. Эти нарушения связаны с содержанием примесей или отклонениями от стехиометрии основного состава. Все это приводит к чрезвычайному разнообразию и богатству возможностей гетерогенного катализа, но вместе с тем и очень затрудняет предвидение каталитического действия.

Интересно отметить, что в теории гетерогенного катализа представления о промежуточном химическом взаимодействии реагентов с твердыми катализаторами длительное время не получали признания. Это связано с тем, что химические превращения твердых тел рассматривались только как фазовые превращения, а при трактовке каталитических реакций это приводило к большим трудностям и вызывало справедливые возражения. В результате развитие теории катализа на химической основе задержалось и вместо нее выдвигались предположения о решающей роли различных физических свойств твердых катализаторов. Только в конце 30-х годов Вагнером и Хауффе [2], Брунсом [3] и нашими работами в области серноокислотного катализа [4, 5] была доказана невозможность протекания реакций гетерогенного катализа с промежуточными фазовыми превращениями катализатора. Несколько ранее было показано, что химическое взаимодействие газов с твердым телом может носить поверхностный характер и приводить к образованию поверхностных соединений. Появились термины "химическая адсорбция", "хемосорбция". На этой основе стало возможным развивать правильный химический подход к явлениям гетерогенного катализа.

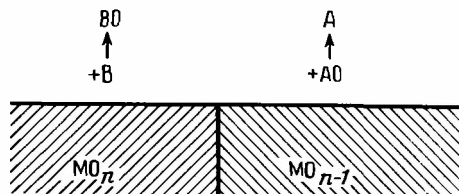
Тем не менее ошибочные представления о роли фазовых превращений в гетерогенном катализе неоднократно появлялись и в более поздних работах.

Периодически делаются попытки трактовать механизм отдельных реакций гетерогенного катализа в предположении промежуточного фазового превращения катализатора, например высшего оксида в низший и обратно, оксида в сульфат и т. п. Путаница связана с тем, что в процессах катализа часто происходят фазовые превращения катализатора, если его первоначальный состав не отвечает стационарному в условиях реакции; важно, что эти фазовые превращения не могут быть промежуточными стадиями нового реакционного пути, открываемого катализатором.

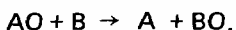
Против представления о том, что промежуточные соединения при гетерогенном катализе образуют отдельные фазы, можно привести возражения общего характера.

Так, если бы промежуточные соединения образовывали отдельные фазы, то при достижении равновесия они должны были бы в соответствии с правилом фаз исчезнуть, а каталитическая реакция — прекратиться. Между тем экспериментально с помощью меченых атомов показано, что для ряда обратимых реакций гетерогенного катализа в состоянии равновесия прямая и обратные реакции протекают с равными скоростями по тем же кинетическим уравнениям, что и вдали от равновесия [4, 5].

Рис. 3.1. Схема протекания реакции гетерогенного катализа, предполагающая образование промежуточного соединения в форме отдельной фазы



Невозможность существования промежуточных соединений в форме отдельных фаз в стационарных условиях следует и из общих кинетических соображений. В этом случае реакция, очевидно, должна была бы протекать на границе раздела фаз. Рассмотрим в качестве примера реакцию окисления



протекающую через промежуточное образование фазы низшего оксида (рис. 3.1):



Скорости стадий (I) и (II), отнесенных к единице границы раздела, не зависят от положения этой границы, т.е. от количества промежуточного соединения. Поэтому если скорость стадии (I) превышает скорость стадии (II), то граница раздела фаз на рис. 3.1 будет смещаться в сторону, отвечающую уменьшению количества фазы высшего оксида до полного ее исчезновения. Если же скорость стадии (I) меньше скорости стадии (II), то граница будет смещаться в сторону уменьшения фазы низшего оксида вплоть до ее исчезновения. Таким образом, сосуществование фаз высшего и низшего оксидов невозможно [2].

Приведенные соображения доказывают, что в реакциях гетерогенного катализа химическое взаимодействие может приводить лишь к образованию поверхностных соединений. В этом случае при определенной поверхностной концентрации промежуточного соединения будет достигаться стационарное состояние, так как скорости стадий противоположным образом зависят от заполнения поверхности продуктом промежуточного взаимодействия. Так, в рассмотренном примере скорость взаимодействия катализатора с окислителем уменьшается с ростом заполнения поверхности кислородом.

Сделанный вывод не исключает возможности изменения состава твердого катализатора в процессе катализа и превращения его в другое соединение, образующее иную фазу. Более того, эти превращения всегда будут иметь место, если исходный состав катализатора не соответствует стационарному в условиях осуществления каталитической реакции. Так, если для осуществления реакции гидрогенизации берется никелевый катализатор, содержащий оксид никеля (II), то в результате воздействия реакционной смеси при повышенной температуре будет происходить ее восстановление с образованием фазы металлического никеля. Это превращение, однако, не является этапом каталитической реакции, а побочным процессом, сопровождающимся изменением каталитической активности. Каталитическая же реакция гидрогенизации протекает по пути промежуточного химического взаимодействия на поверхности кристаллов металлического никеля.

Наследие отрицательного отношения к химическому подходу в трактовке гетерогенного катализа сохранилось на очень длительное время, и даже сейчас, при определении катализа как результата промежуточного химического взаимодействия реагентов с катализатором, часто приходится сталкиваться с возражениями. Ранее же, в 20-х и

30-х годах, это привело к появлению попыток объяснить явления гетерогенного катализа без учета химических свойств катализаторов. Так, известный немецкий ученый М. Боденштейн и др. высказывали мнение, что на поверхности твердых катализаторов возможно образование более плотной конденсированной фазы, в которой реакция протекает с повышенной скоростью, например, в результате простого увеличения концентраций реагирующих веществ.

Далее, рядом ученых выдвигались теории, объясняющие действие твердых катализаторов интенсивной, избирательной передачей энергии от катализатора к молекулам реагирующих веществ. Предполагалось, что роль катализатора заключается в ускорении образования активных молекул реактантов, содержащих избыточную энергию. Советский физикохимик Л.В. Писаржевский, так много сделавший для развития электронных представлений в химии, полагал, что эту функцию выполняют электроны твердого катализатора [7, 8].

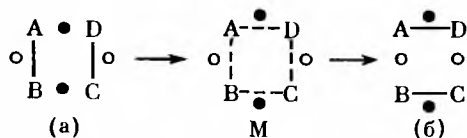
Ададуров [9] считал, что энергия передается в форме излучения и для активности необходимо совпадение частот спектральных линий катализатора и реагирующих веществ. В соответствии с этим он назвал свои представления радиационной теорией катализа. Независимо от оценки реальности предполагаемых переходов энергии эти представления не могут объяснить ускорение реакции под действием катализаторов, если полагать, что протекание реакции не нарушает равновесия распределения энергии в молекулах реакционной системы. Скорость химической реакции определяется равновесной концентрацией активированных комплексов, а не скоростью их образования. Как бы интенсивно ни происходил обмен энергией между реактантом и катализатором, концентрация активированных комплексов не может стать выше равновесной. Катализатор не может ускорить протекание реакции по пути с высокой энергией активированного комплекса, высокой энергией активации. Ускорение возможно лишь в том случае, если взаимодействие с катализатором откроет новый путь с меньшей высотой энергетического барьера. Должен заметить, что, несмотря на очевидность недостатков изложенных представлений, их рецидивы встречаются и в наше время. Так, на IV Международном конгрессе по катализу в 1968 г. был сделан доклад американским ученым Гарднером [10], в котором высказывались идеи, близкие к представлениям Ададурова.

3.4. ГЕОМЕТРИЧЕСКОЕ СООТВЕТВИЕ

Одновременно с этими взглядами развивались и теоретические представления, авторы которых не отказывались от идеи химического промежуточного взаимодействия, но при этом приписывали главную роль в каталитическом действии все же не химическим свойствам катализатора, а другим его характеристикам.

Из этих представлений наибольшую популярность получила мультиплетная теория катализа, выдвинутая академиком А.А. Баландиным в 1929 г. В первом варианте теории каталитическое действие в основном связывалось с геометрическим соответствием между кристаллографическими параметрами катализатора и расстояниями между отдельными атомами в молекулах реагирующих веществ [11–13]. Предполагалось, что это условие обязательно для благоприятного протекания каталитической реакции.

Значение геометрического соответствия очевидно в тех случаях, когда несколько атомов реагирующих молекул, расположенных на определенном расстоянии друг от друга, взаимодействуют с катализатором. Простейший случай такого рода получил в мультиплетной теории название реакции "дуплетного типа" и изображается следующей схемой:



Здесь А, В и С, D – атомы двух реагирующих молекул, взаимодействующие с катализатором. Точки и кружки изображают атомы катализатора. "Притяжение катализатора обусловлено химическими силами, под действием которых связи А–В и С–D ос-

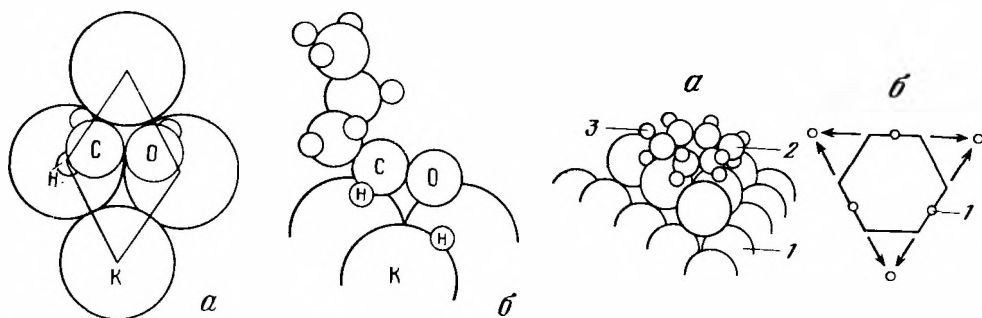


Рис. 3.2. Модель активного комплекса при дублетной дегидрогенизации *n*-бутилового спирта на никеле по Баландину [14]

a — вид сверху; *б* — вид сбоку; К — атом катализатора

Рис. 3.3. Секстетная модель дегидрогенизации циклогексана на металлах по Баландину [14]

1 — атомы металла катализатора; 2 — атомы углерода; 3 — атомы водорода. *a* — в изометрии; *б* — в проекции сверху (стрелками указано направление взаимодействия водорода циклогексана с атомами катализатора)

лабляются. В результате образуется промежуточная форма М — мультиплетный активный комплекс, который является неустойчивым и стремится перейти в более прочное состояние — исходное (*a*) или конечное (*б*)” [14, с. 8].

На рис. 3.2 представлена соответствующая модель дегидрирования *n*-бутилового спирта по Баландину.

Более сложной является “секстетная модель” реакции дегидрогенизации циклогексана, с изучения которой началось развитие мультиплетной теории (рис. 3.3). Шести-членное кольцо налагается плоско на грань кристалла катализатора с расположением атомов в виде равносторонних треугольников. Переходы атомов водорода указаны стрелками (см. рис. 3.3, б). Модель предвидит, что из элементов только металлы, кристаллизующиеся в кубической (гранецентрированные кубы, решетка А1) и в гексагональной (решетка А3) системах, могут быть активными катализаторами дегидрирования циклогексана. Дополнительным требованием для возможности образования секстета является определенная величина кратчайшего межатомного расстояния в кристаллах катализатора. Иначе атомы водорода в циклогексане будут или слишком удалены от притягивающих их атомов катализатора, или кольцо не наложится на грань кристалла катализатора. Наибольшей активностью обладают металлы с параметром решетки от 0,2775 нм Pt до 0,2492 нм Ni.

Эта первая попытка предвидеть каталитическое действие на основе мультиплетной теории при сопоставлении с экспериментальными данными быстро натолкнулась на противоречие, показавшее, что геометрическое соответствие недостаточно и что оно не является определяющим признаком каталитической активности. Так, например, при очень близких кристаллографических параметрах у меди и никеля каталитическая активность меди в отношении реакций гидрирования бензола и дегидрогенизации циклогексана на много порядков ниже каталитической активности никеля. Отсюда ясно вытекает, что не геометрическое соответствие, а химические свойства катализатора являются определяющими для проявления каталитической активности.

Это противоречие достаточно скоро стало ясно и автору мультиплетной теории, который в 1940 г. дополнил ее представлением о значении для каталитической активности величины энергии промежуточного взаимодействия реагентов с катализатором, названным им принципом энергетического соответствия [15]. Ниже дано изложение этой части мультиплетной теории (см. раздел 3.8.2) и общее рассмотрение значения энергии промежуточного взаимодействия для скорости каталитических реакций. Этот важный подход нам придется неоднократно использовать и в последующем изложении. Здесь я хочу еще раз подчеркнуть, что для предвидения каталитического действия рассмотрение химизма промежуточного взаимодействия, характеризуемого его энергией, оказалось несравненно плодотворнее представлений о необходимости строго геометрического соответствия.

3.5. ЗНАЧЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ НАРУШЕНИЙ

Значительный этап в развитии теории гетерогенного катализа был связан с представлениями о неоднородности поверхности твердых катализаторов. Эти взгляды были высказаны еще в середине 20-х годов в очень интересных работах Констебла [16] и Тейлора [17, 18], введших понятие о каталитически активных центрах поверхности твердых катализаторов. Неоднородность каталитических свойств поверхности многих твердых катализаторов была в дальнейшем доказана экспериментально и даже охарактеризована количественно с помощью методов селективного отравления, меченых атомов, адсорбционной калориметрии и др. К сожалению, эти правильные и полезные представления о неоднородности катализаторов в дальнейшем получили одностороннее развитие. Особенности структуры, или, вернее, структурные нарушения, стали рассматриваться как основной, самодавлеющий фактор, определяющий появление каталитических свойств. В этот период появились мнения, что каталитическими свойствами обладают только определенные кристаллографические элементы — ребра или углы кристаллов каталитически активных веществ (Шваб [19, 20] и Странский [21]), или определенные нарушения нормальной кристаллической структуры [22].

Более общие представления приписывали каталитические свойства всем нарушениям кристаллической структуры, обладающим избыточной свободной энергией. Этот подход лежит в основе "теории пересыщения" Рогинского [23, 24], который полагал, что для получения активного катализатора надо создать на поверхности любые нарушения и, чем богаче эти места свободной энергией, тем большей каталитической активностью они будут обладать. Крайней формой выражения этих взглядов является представление, что из каждого вещества можно приготовить активный катализатор путем значительной деформации его поверхностной структуры. В результате все внимание стало уделяться таким активным структурам и химические свойства отошли на второй план.

К этой группе структурных увлечений надо отнести и "теорию ансамблей" Кобозева [25, 26], полагавшего, что каталитической активностью обладают лишь аморфные образования, состоящие из одного или нескольких атомов каталитически активного вещества — ансамблей, располагающихся на поверхности носителей или кристаллов того же вещества. Поверхность же самого кристалла согласно этой теории в каталитическом отношении совершенно инертна.

3.6. УДЕЛЬНАЯ КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

Представления об особой роли в катализе нарушений кристаллической структуры были подвергнуты нами экспериментальной проверке в конце 40-х годов. Это стало возможным благодаря развитию адсорбционных методов измерения общей поверхности катализаторов (метод БЭТ, см. главу 4) и в ряде случаев поверхности активного компонента катализаторов на инертных носителях. Одновременно были развиты методы учета влияния процессов переноса веществ к внутренней поверхности зерен катализаторов. На этой основе нами было введено понятие удельной каталитической активности, равной скорости каталитической реакции, отнесенной к единице поверхности катализатора, доступной для реагирующих веществ.

Для ряда каталитически активных веществ и различных реакций были предприняты исследования зависимости удельной каталитической активности от способа приготовления и последующей обработки катализаторов, влияющей на число возможных нарушений на их поверхности [27–29]. Старые утверждения о значительном влиянии этих факторов не подтвердились и, по-видимому, связаны с недоучетом вариации внутренней поверхности катализаторов и ее доступности для реакционной смеси. При неизменности химического состава удельная каталитическая активность для ряда оксидных и металлических катализаторов оказалась приблизительно постоянной при значительной вариации величины поверхности, размера кристаллитов и условий обработки.

В 1953 г. эти данные были обобщены в докладе на Всесоюзной конференции по проблемам гетерогенного катализа [30] и впервые подвергнуты подробному обсуждению. Нами был выдвинут тезис о приблизительно постоянстве удельной каталитической активности катализаторов одинакового состава. Это объясняется тем, что под действием реагирующей системы катализаторы приходят в определенное одинаковое стационар-

ное состояние независимо от исходного состояния поверхности, определяемого условиями приготовления или предварительной обработки. Положение о приблизительном постоянстве удельной каталитической активности привело к оживленной дискуссии и вызвало сначала много возражений, так как противоречило многим привычным в то время представлениям. Обсуждение оказалось весьма полезным для развития теории гетерогенного катализа.

Положение о том, что удельная каталитическая активность в основном определяется химическим составом катализатора, получило поддержку большинства ученых. В 1968 г. в заключительном докладе на IV Международном конгрессе по катализу [31, 32] было отмечено, что представления о ведущей роли химического состава, значении изменений катализатора под воздействием реакционной смеси и приблизительном постоянстве удельной каталитической активности для большинства однокомпонентных катализаторов получили многочисленные подтверждения.

Вместе с тем были установлены отдельные случаи существенных отклонений от этого правила. Уже в докладе 1953 г. [30] сформулированы возможные причины его нарушения. Они могут быть связаны с различием каталитических свойств разных граней кристалла. Экспериментальные исследования с монокристаллами показали, что в некоторых случаях различия могут быть значительными. Практически это не очень существенно, так как в промышленных поликристаллических катализаторах трудно достижимы значительные стабильные вариации в образовании граней разных индексов. Второй причиной изменения удельной каталитической активности может быть малая скорость воздействия реакционной смеси на первоначальную структуру поверхности катализатора, что несомненно имеет место при достаточно низких температурах, когда стационарное состояние поверхности катализатора под воздействием реакции не достигается и каталитическая активность определяется начальным состоянием катализатора, зависящим от способа приготовления и условий предварительной обработки. Так, многие оксиды под воздействием тренировки в вакууме при повышенных температурах, γ -облучения, взрывной волны [33] и т. п. приобретают очень высокую, хотя и неустойчивую, каталитическую активность в отношении изотопного обмена в водороде [34–37] и кислороде [38, 39] при низких температурах и некоторых других химических превращениях [40–42]. При этом каталитическая активность в основном связана не с появлением дислокаций, а с нарушениями химической природы — отклонениями от стехиометрии, появлением f -центров, захватом примесей и т. п.

Как будет показано ниже, в таких случаях механизм промежуточного взаимодействия с катализатором отличается от механизма катализа при повышенных температурах. Превращение осуществляется через активные комплексы, содержащие оба реагирующих компонента и отличающиеся не только малой энергией, но и малой энтропией вследствие необходимости строгой взаимной ориентации реагентов и катализатора [43].

В 1966 г. Будар с соавт. [44, 45] в США предприняли исследование возможных изменений удельной каталитической активности металлов в зависимости от их дисперсности. Они пришли к выводу, что для большинства реакций положение о приблизительном постоянстве удельной каталитической активности выполняется, но для некоторых реакций обнаружены значительные отклонения. Было предложено реакции первого типа называть "структурно-нечувствительными" или "легкими", а реакции второго типа — "структурно-чувствительными" или "требовательными". Эти особенности определяются, однако, не столько природой реакции, сколько условиями ее проведения. Вероятно, для каждой реакции можно найти область условий, в которых, например при повышенных температурах, она будет вести себя как легкая, но при изменении условий, например при снижении температуры, может перейти в разряд требовательных. Подавляющее большинство каталитических реакций, используемых в промышленности, принадлежит к первому типу, и правило постоянства удельной каталитической активности может служить надежной основой для разработки оптимальных методов приготовления катализаторов.

Необходимо заметить, что все сказанное справедливо для однокомпонентных катализаторов и для двухфазных, если каталитические свойства фаз существенно различаются, например, при нанесении активного компонента в форме отдельной фазы на инертный носитель. Экспериментальные исследования показали, что для металлов удельная каталитическая активность сохраняет постоянство вплоть до размеров кри-

сталлов >3 нм. При снижении размера кристаллов иногда наблюдаются отклонения, обычно в сторону уменьшения удельной каталитической активности. В качестве примера на рис. 3.4 приведены экспериментальные данные для платины различной дисперсности в реакции окисления водорода [46]. В случае силикагеля не наблюдается уменьшения удельной каталитической активности вплоть до размера частиц платины 1,2 нм. Для платины же, нанесенной на оксид алюминия, снижение удельной каталитической активности начинается при уменьшении размеров кристаллов платины с 3 нм. Эти изменения, вероятно, связаны с взаимодействием платины с носителем, которое усиливается с ростом дисперсности и необходимо для устойчивости катализатора. Это означает, что каталитические свойства таких катализаторов уже не определяются только металлом, а должны зависеть от природы носителя и характера его взаимодействия с металлом.

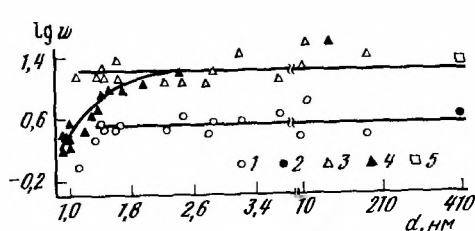


Рис. 3.4. Изменение удельной каталитической активности платины различной дисперсности на силикагеле и γ -Al₂O₃ и без носителей в отношении реакции окисления водорода. Избыток H₂: 1 – Pt/SiO₂, 2 – Pt-губка; избыток O₂: 3 – Pt/SiO₂, 4 – Pt/Al₂O₃, 5 – Pt-губка

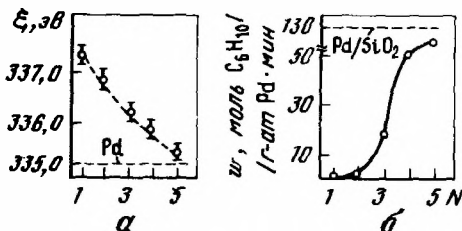


Рис. 3.5. Влияние числа атомов Pd в закрепленных кластерах на энергию связи электрона ϵ (а) и каталитическую активность в отношении диспропорционирования циклогексана w (б)

N — число атомов Pd в активном центре

В этой связи интересны результаты, полученные при исследовании дисперсной платины на оксиде алюминия рентгеноспектральным методом (EXAFS) [47]. Было найдено, что в кристаллах платины < 2 нм обнаруживается дефицит электронов, переходящих, вероятно, в оксид алюминия. С уменьшением размера кристаллов электронная дефицитность возрастает. Обнаружена корреляция между электронной дефицитностью и удельной каталитической активностью платины в отношении реакции окисления аммиака.

Интересно подойти к проблеме влияния дисперсности металлов на их удельную каталитическую активность со стороны образований из небольшого числа атомов. Такие системы могут быть получены путем закрепления на носителе кластерных комплексов. На рис. 3.5 представлены изменения энергии электрона на уровне Pd_{3d_{5/2}} [48] и каталитической активности [49] в реакции диспропорционирования циклогексана в бензол и циклогексен в зависимости от числа атомов Pd в закрепленном кластере. С увеличением числа атомов Pd электронные свойства по данным электронной спектроскопии для химического анализа (ЭСХА) приближаются к металлическому палладию. Каталитическая активность начинает проявляться при числе атомов Pd, большем или равном 3, а при числе атомов 5 и более каталитические свойства близки к свойствам металла.

Каталитические свойства многокомпонентных катализаторов часто определяются образованием определенного химического соединения. Правило постоянства удельной каталитической активности в этом случае надо относить к поверхности этого соединения, если оно образует отдельную фазу.

Если активный компонент распределяется в объеме или на поверхности носителя, не образуя отдельной фазы, то каталитическая активность, отнесенная к одному атому активного компонента, доступного для реагирующих веществ, может изменяться в широких пределах в зависимости от координации каталитически активного иона и природы окружающих лигандов, как это показано для твердых растворов, содержащих катионы переходных металлов [50].

Во всех случаях, когда правило приблизительного постоянства удельной каталитической активности справедливо, оно не исключает возможности преимущественного протекания реакции на некоторых особых по своей структуре местах поверхности,

концентрация которых в стационарном состоянии одинакова, хотя и может быть очень малой. В последнее время развивается стремление специально создавать устойчивые, каталитически активные образования путем закрепления на поверхности носителей комплексов определенного состава, образования кластеров из нескольких одинаковых или различных атомов переходных металлов и т. п. В соответствии с этим возникает и новый, более глубокий этап развития теории, направленной на выявление зависимости атомной каталитической активности компонентов этих образований от их состава, строения, координационной насыщенности и других факторов.

3.7. ВОЗМОЖНОСТИ ПРЕДВИДЕНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ

Представления о решающей роли для каталитической активности химического состава катализатора и характера промежуточного химического взаимодействия реагентов с катализатором позволяют подойти к основной проблеме гетерогенного катализа — предвидению каталитического действия твердых катализаторов.

На основании представлений о химической природе катализа возможны два подхода к рассмотрению промежуточного химического взаимодействия:

1) коллективный, учитывающий общие уровни энергии электронов всего твердого катализатора на основе зонной теории, принимая во внимание зарядение приповерхностного слоя;

2) локальный, базирующийся на электронной структуре атомов или ионов на поверхности катализатора, учитывая их взаимодействие только с ближайшими соседями.

Коллективный подход был впервые использован Доуденом [51] при попытке объяснить каталитические свойства сплавов переходных металлов с металлами группы IV. Так, найденное Доуденом и Рейнольдсом [52] исчезновение каталитической активности в сплавах никеля и меди при содержании меди свыше 60% было объяснено заполнением в сплаве пустот в *d*-зоне *s*-электронами меди.

Хотя последующие исследования и показали, что в этом случае дело обстоит не столь просто, работы Доудена имели большое значение для развития представлений об электронных факторах, определяющих свойства твердых катализаторов.

Особенно широкое распространение коллективный подход получил в конце 40-х годов в применении к катализаторам-полупроводникам в форме так называемых электронных теорий адсорбции и катализа в работах Волькенштейна [53], Хауффе [54] и др. Эти исследования инициировали большое число экспериментальных работ по корреляции изменений полупроводниковых и каталитических свойств при введении добавок и других вариациях состава. Преимущества этого подхода заключаются в возможности применения к адсорбции и катализу представлений, теории и методов исследования, широко развитых в физике полупроводников, и в простоте сопоставления с экспериментальными данными. Это обеспечило значительную популярность электронных теорий, достигшую максимума в период I Конгресса по катализу (1956 г.) [55]. Простота трактовки каталитических задач с этих позиций достигается, однако, за счет упрощенного представления о взаимодействии реагирующих веществ с катализатором, сводящемся к приобретению или потере электрона. Все химические свойства реагирующего вещества относят к потенциалу ионизации или к средству к электрону, а химические особенности катализатора — к положению уровня Ферми. Подобное абстрагирование от химических свойств оказалось полезным для решения ряда проблем физики полупроводников, связанных с их электрическими, оптическими и другими свойствами, но для такого химического по своей сущности явления, как катализ, это приближение оставляет за границами рассмотрения наиболее важные характеристики. Подход с позиций коллективного взаимодействия позволяет оценивать в ряду катализаторов изменение лишь в той части энергии промежуточного взаимодействия, которая отвечает смещению уровня Ферми. Но эти изменения в большинстве случаев не основные, что в значительной степени снижает возможности электронных теорий для предвидения каталитического действия [56].

В последние годы в каталитических исследованиях при оценках вероятности промежуточного взаимодействия чаще используется локальный подход. Инициатива в этом отношении также принадлежит Доудену [57], предложившему использовать для приближенных сравнительных расчетов теорию кристаллического поля. Более

строгие расчеты, основывающиеся на использовании теории поля лигандов, часто связаны с очень большими трудностями. Весьма полезной оказывается аналогия со свойствами индивидуальных комплексных соединений.

Для квантовохимических расчетов выбирается молекулярная модель адсорбционного комплекса, включающая адсорбированный атом или молекулу и часть твердого тела. Выбор модели определяется задачей исследования. С усложнением модели резко возрастают технические трудности решения.

Следует заметить, что коллективный и локальный подходы не исключают друг друга и выбор между ними определяется лишь удобством использования данных о свойствах твердых катализаторов, существенных для промежуточного химического взаимодействия с реагентами. Принципиально каталитическое действие можно было бы предвидеть исходя как из одной, так и из другой модели при наличии всех необходимых характеристик. Так, если исходить из зонной энергетической модели твердого катализатора, дополненной положением локальных уровней энергии, характерных для исходного катализатора, а также возникающих в результате взаимодействия с реакционной системой, то можно было бы рассчитывать вероятности образования активных комплексов стадий каталитической реакции и, следовательно, предсказывать каталитические свойства.

К тождественному результату должно привести и рассмотрение локального взаимодействия с учетом влияния не только ближайших, но и более удаленных от рассматриваемого центра групп атомов твердого катализатора. Но поскольку в обоих случаях точный расчет невозможен, то предпочтение надо отдать той модели, которая позволяет более полно использовать дополнительные данные, вытекающие из химических закономерностей и аналогии со свойствами известных химических соединений. В этом отношении локальный подход часто открывает больше возможностей, так как он оперирует параметрами, значение которых можно оценить на основе изучения свойств близких веществ обычными химическими методами. Это связывает катализ с обобщениями большого экспериментального материала, накопленного в химии комплексных соединений, реакционной способности органических соединений и других областях химии. На этом пути уже достигнуты значительные успехи в области гомогенного катализа, и можно ожидать его плодотворного применения и к некоторым объектам гетерогенного катализа. Подробнее взаимодействие химических веществ с поверхностью твердых тел рассмотрено в двух следующих главах.

3.8. КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ И ЭНЕРГИЯ ПРОМЕЖУТОЧНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С КАТАЛИЗАТОРОМ

Предвидение каталитического действия является наиболее важной и вместе с тем очень трудной задачей теории катализа. Изменение скорости реакции как при гомогенном, так и при гетерогенном катализе обусловлено промежуточным химическим взаимодействием реагирующих веществ с катализатором. Это означает, что проблема предвидения каталитического действия принципиально не отличается от предсказания скорости химических реакций, но является более сложной из-за участия дополнительного компонента — катализатора.

Предсказать активность катализатора можно и на основе оценки энергии и энтропии образования активированных комплексов всех стадий каталитического процесса исходя из электронной структуры реагирующих веществ и катализатора. К сожалению, расчет энергии активированного комплекса из этих данных пока невозможен даже для простейших некаталитических реакций.

Значительную роль в предвидении каталитического действия приобретают поэтому приближенные методы, справедливые для отдельных групп катализаторов и реакций [31, 32]. Невозможность оценки полной энергии активированного комплекса для стадий каталитического процесса заставляет ограничиваться учетом изменений энергии лишь некоторых важнейших связей, образующихся или разрывающихся при превращении активированного комплекса. На этом основаны все многочисленные корреляции каталитических свойств с разнообразными, часто довольно неожиданными термодинамическими характеристиками катализаторов и реагирующих веществ. При рассмотрении таких корреляций очень важно иметь в виду, что существо дела заключается не в прямой связи термодинамических и каталитических характеристик. Определяющими

для энергии активированного комплекса каталитической реакции являются энергии химических связей, образующихся или разрывающихся при его превращении. Термодинамические свойства служат лишь средством приближенной характеристики энергии этих связей. Чем точнее изменение определенных термодинамических свойств передает изменение переменных связей активированного комплекса, тем отчетливее проявляется корреляция этих термодинамических характеристик с каталитическими свойствами и становится более надежным использование соответствующих корреляционных зависимостей для предвидения каталитического действия.

3.8.1. Соотношение Бренстеда—Поляни

Впервые подобная корреляция была установлена еще в 1924 г. Бренстедом [58, 59] для процессов кислотно-основного катализа и несколько позже обобщена в работах Поляни [60, 61].

Связь между изменениями энергии активации и теплот химических превращений, называемая обычно соотношением Бренстеда—Поляни, может быть записана в следующей форме:

$$E = E_0 \pm \alpha q \quad (3.3)$$

или

$$\Delta E = \pm \alpha \Delta q.$$

Здесь E — энергия активации; q — теплота химического превращения, причем

$$E_0 > 0 \text{ и } 0 < \alpha < 1. \quad (3.4)$$

Н.Н. Семенов [62] подчеркивает фундаментальное значение этого соотношения для химической кинетики. Обобщение обширного экспериментального материала по взаимодействию радикалов и атомов (кроме атомов галогенов) и насыщенных молекул показывает, что почти во всех случаях связь между энергией активации E и теплотой реакции q может быть приближенно представлена выражением

$$E = 11,5 - 0,25 q \quad (3.3a)$$

при протекании в экзотермическом направлении и

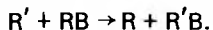
$$E = 11,5 + 0,75 q \quad (3.36)$$

при течении в направлении поглощения тепла.

Сама форма найденной приближенной зависимости указывает на ограниченность области ее применения. Действительно, при $q > 46$ энергия активации становится отрицательной, что не имеет смысла.

Соотношения вида (3.3) справедливы лишь в пределах отдельных групп реакций, когда вариация природы компонента, меняя теплоту реакции, не влияет заметно на характер взаимодействия. Несмотря на указанную ограниченность, соотношение Бренстеда—Поляни очень важно для химической кинетики, и в частности для явлений катализа, и служит пока основным средством предвидения изменения скорости реакции при вариации катализатора.

Условия, при которых выполняется соотношение Бренстеда—Поляни, можно качественно наглядно установить при рассмотрении в виде примера простой реакции обменного взаимодействия радикала с молекулой [63]:



Здесь R и R' — атомы или радикалы, а B — атом или группа атомов, связанных с радикалами.

Энергетическая схема протекания реакции представлена на рис. 3.6 в координатах: путь реакции l — энергия системы ϵ . Энергия отсчитывается от состояния, отвечающего диссоциации соединений ($R \cdots B \cdots R'$).

Рассмотрим группу реакций, в которых меняется только природа радикала R , в то время как R' и B остаются неизменными. Предположим, что влияние изменений R на энергию всех состояний в системе можно выразить с помощью некоторого параметра λ , зависящего от природы R и равного нулю для стандартного радикала R_0 .

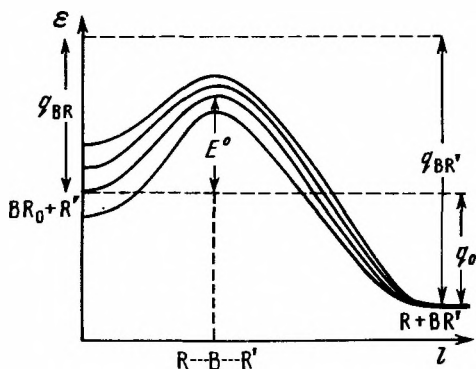


Рис. 3.6. Соотношение между энергией связи ϵ , разрывающейся при реакции, и энергией активации E

Конкретный физический смысл этого параметра не имеет значения для дальнейших рассуждений. Изменение R будет изменять форму кривой потенциальной энергии системы, как показано на рис. 3.6.

Энергия исходного состояния

$$\epsilon_I = \epsilon_{0I} + \lambda (\partial \epsilon_I / \partial \lambda)_{\lambda=0},$$

где ϵ_{0I} — энергия исходного состояния для радикала R_0 .

Энергия конечного состояния при принятой системе отсчета не зависит от природы R

и для всех радикалов остается такой же, как и для R_0 :

$$\epsilon_{II} = \epsilon_{0II}.$$

Энергия активированного комплекса

$$\epsilon_{\#} = \epsilon_{0\#} + \lambda (\partial \epsilon_{\#} / \partial \lambda)_{\lambda=0},$$

где $\epsilon_{0\#}$ — энергия активированного комплекса для радикала R_0 .

Отсюда теплота реакции

$$q = \epsilon_I - \epsilon_{II} = \epsilon_{0I} - \epsilon_{0II} + \lambda (\partial \epsilon_I / \partial \lambda)_{\lambda=0} = q_0 + \lambda (\partial \epsilon_I / \partial \lambda)_{\lambda=0}, \quad (3.5)$$

где q_0 — теплота реакции для радикала R_0 .

Энергия активации реакции

$$E = \epsilon_{\#} - \epsilon_I = \epsilon_{0\#} - \epsilon_{0I} - \lambda [(\partial \epsilon_I / \partial \lambda)_{\lambda=0} - (\partial \epsilon_{\#} / \partial \lambda)_{\lambda=0}] = E^0 - \lambda [(\partial \epsilon_I / \partial \lambda)_{\lambda=0} - (\partial \epsilon_{\#} / \partial \lambda)_{\lambda=0}], \quad (3.6)$$

где E^0 — энергия активации реакции для радикала R_0 .

Исключив λ из уравнений (3.5) и (3.6), находим

$$E = E^0 + q_0 \frac{(\partial \epsilon_I / \partial \lambda)_{\lambda=0} - (\partial \epsilon_{\#} / \partial \lambda)_{\lambda=0}}{(\partial \epsilon_I / \partial \lambda)_{\lambda=0}} - q \frac{(\partial \epsilon_I / \partial \lambda)_{\lambda=0} - (\partial \epsilon_{\#} / \partial \lambda)_{\lambda=0}}{(\partial \epsilon_I / \partial \lambda)_{\lambda=0}},$$

или

$$E = E^0 - \alpha q, \quad (3.7)$$

где

$$E^0 = E^0 + q_0 \frac{(\partial \epsilon_I / \partial \lambda)_{\lambda=0} - (\partial \epsilon_{\#} / \partial \lambda)_{\lambda=0}}{(\partial \epsilon_I / \partial \lambda)_{\lambda=0}};$$

$$\alpha = \frac{(\partial \epsilon_I / \partial \lambda)_{\lambda=0} - (\partial \epsilon_{\#} / \partial \lambda)_{\lambda=0}}{(\partial \epsilon_I / \partial \lambda)_{\lambda=0}}.$$

Уравнение (3.7) будет совпадать с соотношением Бренстеда—Поляни при условии выполнения неравенств (3.4) и постоянстве E_0 и α .

Естественно допустить, что при не слишком больших изменениях природы радикала R производные $(\partial \epsilon_I / \partial \lambda)_{\lambda=0}$ и $(\partial \epsilon_{\#} / \partial \lambda)_{\lambda=0}$ имеют одинаковый знак, т. е. кривые потенциальной энергии (рис. 3.6) при изменении природы радикала R не пересекаются. В активированных комплексах расстояния между атомами несколько увеличены и связи между ними "разрыхлены" по сравнению с исходным состоянием. Это дает основание полагать, что изменения энергии активированного комплекса при изменении природы радикала R , т. е. изменения параметра λ , будут по абсолютной величине всегда меньше соответствующих изменений энергии исходного состояния:

$$|(\partial \epsilon_{\#} / \partial \lambda)_{\lambda=0}| < |(\partial \epsilon_I / \partial \lambda)_{\lambda=0}|.$$

Тогда

$$0 < \frac{(\partial \epsilon_I / \partial \lambda)_{\lambda=0} - (\partial \epsilon_{\#} / \partial \lambda)_{\lambda=0}}{(\partial \epsilon_I / \partial \lambda)_{\lambda=0}} = \alpha < 1$$

и

$$E_0 = E^0 + q_0 \frac{(\partial \epsilon_I / \partial \lambda)_{\lambda=0} - (\partial \epsilon_{\#} / \partial \lambda)_{\lambda=0}}{(\partial \epsilon_I / \partial \lambda)_{\lambda=0}} > 0.$$

Для постоянства E_0 и α необходимо, кроме того, чтобы относительное изменение ϵ_I и $\epsilon_{\#}$ в рассматриваемом ряду радикалов R было постоянным:

$$(\partial \epsilon_I / \partial \lambda)_{\lambda=0} / (\partial \epsilon_{\#} / \partial \lambda)_{\lambda=0} = \text{const.}$$

В той мере, в какой это условие выполняется в пределах рассматриваемой группы радикалов, будет оправдываться и соотношение Бренстеда–Поляни. Совершенно аналогично обстоит дело и для более сложных реакций, включая каталитические процессы.

Для каталитических реакций, протекающих при равновесном распределении энергии в системе реагирующих веществ, соотношение Бренстеда–Поляни открывает подход к проблеме предвидения каталитического действия. Оно позволяет найти связь между скоростью каталитической реакции и энергией промежуточного взаимодействия при катализе и свести задачу предвидения каталитического действия к поискам зависимости энергии промежуточного взаимодействия от химического состава катализатора.

3.8.2. Энергия промежуточного взаимодействия с катализатором

Рассмотренное соотношение между теплотами и энергиями активации химических превращений позволяет установить связь между каталитической активностью и энергией промежуточного взаимодействия реагирующих веществ с катализатором.

В начальный период развития теории катализа высказывались мнения, что чем больше энергия связи реагирующих веществ с катализатором, тем вероятнее проявление каталитического действия. Это положение неверно, и в его несостоятельности легко убедиться даже при качественном рассмотрении изменения энергии вдоль пути реакции. Рассмотрим в качестве примера каталитическую реакцию, протекающую с образованием одного промежуточного соединения реагирующего вещества с катализатором (рис. 3.7).

При увеличении энергии образования промежуточного соединения (переход от X_1 к X_2 и к X_3) энергия активации первой стадии каталитического процесса уменьшается и соответственно возрастает ее скорость. Однако одновременно возрастает энергия активации и уменьшается скорость второй стадии процесса. В результате скорость каталитической реакции будет мала как при очень низкой энергии промежуточного взаимодействия вследствие медленности первой стадии, так и при очень высокой энергии промежуточного взаимодействия вследствие малой скорости второй стадии.

Наибольшую скорость реакции надо ожидать при некоторой средней, оптимальной величине энергии взаимодействия с катализатором. Представление об оптимальной величине энергии промежуточного взаимодействия для решения задачи предвидения каталитического действия впервые использовал Баландин [15, 64, 65] в форме принципа энергетического соответствия мультиплетной теории катализа.

А.А. Баландин рассматривал реакцию между двумя молекулами, в которых разрываются связи А–В и С–D и образуются новые связи А–С и В–D. Реакция протекает через промежуточное взаимодействие обеих молекул с катализатором, продукт которого Баландин называет “мультиплетным комплексом” (см. схему на с. 44).

При образовании мультиплетного комплекса связи между атомами А и В, а также С и D значительно ослабляются, но возникают новые связи этих атомов с катализатором — АК, ВК, СК и DK. Каждый из атомов (А, В, С, D) может быть, кроме того, соединен с какими-либо группами атомов, но связи между ними в процессе реакции существенно не меняются и с катализатором эти атомы при образовании мультиплетного комплекса непосредственно не связываются.

Для определения энергии мультиплетного комплекса Баландин делает допущение, что при его образовании связи А–В и С–D разрываются полностью.

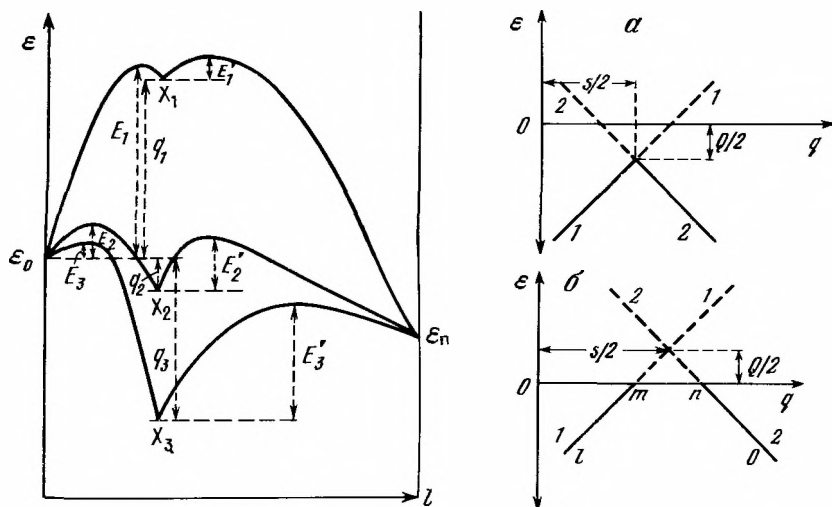


Рис. 3.7. Изменение энергии ϵ вдоль пути реакции l для каталитической реакции с промежуточным взаимодействием реагирующего вещества с катализатором

ϵ_0 — энергия исходного вещества; ϵ_{Π} — энергия продуктов; X_1 , X_2 и X_3 — продукты промежуточного взаимодействия; q_1 , q_2 и q_3 — теплоты промежуточного взаимодействия; E_1 , E_2 и E_3 — соответствующие значения энергии активации первой стадии; E' , E'_2 и E'_3 — то же, для второй стадии

Рис. 3.8. Изменение энергии активации эндотермической (а) и экзотермической (б) реакций в зависимости от величины адсорбционного потенциала (по Баландину)

1-1 — энергия ϵ_1 образования мультиплетного комплекса; 2-2 — энергия ϵ_2 превращения мультиплетного комплекса с образованием конечных продуктов реакции и регенерацией катализатора

Тогда энергия образования мультиплетного комплекса

$$\epsilon_1 = -Q_{AB} - Q_{CD} + (Q_{AK} + Q_{BK} + Q_{CK} + Q_{DK}) = -Q_{AB} - Q_{CD} + q. \quad (3.8)$$

$q = Q_{AK} + Q_{BK} + Q_{CK} + Q_{DK}$ — сумму энергий всех связей с катализатором — Баландин называет адсорбционным потенциалом.

Энергия второй стадии каталитического процесса — превращение мультиплетного комплекса с образованием конечных продуктов реакции и регенерацией катализатора:

$$\epsilon_2 = Q_{AC} + Q_{BD} - q. \quad (3.9)$$

Далее Баландин допускает, что энергии активации стадий каталитической реакции равны их эндотермичности, т.е. отрицательному тепловому эффекту. Энергия активации всего процесса будет равна энергии активации более медленной, т.е. более эндотермической, стадии.

На рис. 3.8 представлено изменение энергии стадий образования и превращения мультиплетного комплекса для эндотермической и экзотермической реакций с ростом адсорбционного потенциала. С увеличением адсорбционного потенциала возрастает тепловой эффект первой стадии и уменьшается тепловой эффект второй стадии. На рисунке эти изменения изображаются прямыми 1-1 и 2-2, проходящими с тангенсом угла наклона +1 и -1 в соответствии с уравнениями (3.8) и (3.9).

Минимальная энергия активации всей реакции отвечает точке пересечения этих прямых. Из уравнений (3.8) и (3.9) при $\epsilon_1 = \epsilon_2$ находим координаты точки пересечения:

$$\begin{aligned} -Q_{AB} - Q_{DC} + q &= Q_{AC} + Q_{BD} - q, \\ q &= (Q_{AB} + Q_{CD} + Q_{AC} + Q_{BD}) / 2 = s/2, \end{aligned} \quad (3.10)$$

где $s = Q_{AB} + Q_{CD} + Q_{AC} + Q_{BD}$ — сумма энергии всех связей, образующихся и разрывающихся при реакции.

Подставив найденное значение q в уравнение (3.8), находим вторую координату точки пересечения:

$$\begin{aligned} \epsilon &= -Q_{AB} - Q_{DC} + (Q_{AB} + Q_{CD} + Q_{AC} + Q_{BD})/2 = \\ &= (Q_{AC} + Q_{BD} - Q_{AB} - Q_{CD})/2 = Q/2, \end{aligned} \quad (3.11)$$

где Q — тепловой эффект реакции.

Для эндотермических реакций точка пересечения лежит ниже, а для экзотермических — выше оси абсцисс. Если реакция эндотермична, то ординаты точек контурной линии на рис. 3.8, а, взятые с обратным знаком, равны энергии активации реакции.

Минимальная величина энергии активации отвечает точке пересечения и равна половине отрицательного теплового эффекта реакции. Минимум энергии активации, а следовательно, и максимум скорости реакции отвечают оптимальному значению адсорбционного потенциала:

$$q_{\text{opt}} = s/2 \quad (3.12)$$

Как большие, так и меньшие значения энергии взаимодействия с катализатором приводят к росту энергии активации и уменьшению скорости реакции.

В дальнейшем Баландин пришел к выводу, что действительная энергия активации ниже эндотермичности стадий образования или превращения мультиплетного комплекса вследствие того, что связи А—В и С—D не разрываются полностью при его образовании. По аналогии с уравнением (3.36) он полагает, что энергия активации

$$E = -0,75 q. \quad (3.13)$$

Несколько сложнее обстоит дело для экзотермических реакций (см. рис. 3.8, б). В этом случае точка пересечения линий ϵ_1 и ϵ_2 лежит выше оси абсцисс. Поскольку отрицательные значения энергии активации лишены физического смысла, Баландин полагает, что для всех точек, расположенных выше оси абсцисс, энергия активации равна нулю. Тогда энергии активации равны ординатам точек линии $Imno$, взятым с обратным знаком. Оценить энергию активации можно лишь для малых и больших адсорбционных потенциалов.

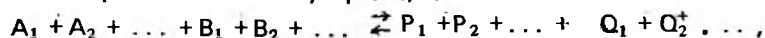
В интервале mn адсорбционные потенциалы оптимальны и энергии активации равны нулю. Последний вывод не согласуется с экспериментальными данными, показывающими, что и для экзотермических каталитических реакций наблюдаемая энергия активации, как правило, значительна и не может быть приравнена нулю. Это несоответствие связано с ошибочностью предположения Баландина о том, что энергия активации равна или составляет некоторую долю от эндотермичности реакции. В действительности образование активированного комплекса связано с затратой энергии как для эндотермических, так и для экзотермических реакций. Это обусловлено затратой энергии на раздвижение атомов и деформацию связей и валентных углов, необходимых для образования активированного комплекса.

Тем не менее Баландину удалось прийти к правильному выводу о существовании оптимальной энергии промежуточного взаимодействия реагирующих веществ с катализатором, отвечающей минимальной величине энергии активации и максимуму скорости реакции. Это связано с тем, что для эндотермических реакций энергия активации хотя и не равна абсолютной величине теплового эффекта, но изменяется симбатно этой величине.

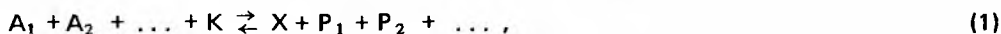
Надо заметить, что вывод об оптимальной величине энергии связи реагирующих веществ с катализатором, сделанный Баландиным, может быть получен и без детального рассмотрения механизма реакции и строения мультиплетного комплекса. Он непосредственно вытекает из предположения о равенстве или пропорциональности энергии активации эндотермическому эффекту рассматриваемой стадии реакции. Действительно, в этом случае минимум энергии активации (максимум скорости реакции) достигается при величине энергии промежуточного взаимодействия реагирующих веществ с катализатором, делящей эндотермический эффект реакции поровну между стадиями каталитического пути. Представление об оптимальном значении энергии промежуточного взаимодействия имеет поэтому общее значение и не ограничивается схемами мультиплетной теории.

Более строгое рассмотрение вопроса об оптимальной энергии промежуточного взаимодействия реагирующих веществ с катализатором может быть проведено на основе соотношения Бренстеда—Поляни.

Рассмотрим каталитическую реакцию



протекающую в результате промежуточного взаимодействия с катализатором всех или части реагирующих веществ с образованием промежуточного соединения X через стадии



Здесь K означает катализатор.

Пусть q — теплота первой стадии; \vec{k}_1, \vec{k}_2 и \vec{E}_1, \vec{E}_2 — константы скорости и энергии активации первой и второй стадий при переходе от исходных веществ к продукту; \vec{k}_1, \vec{k}_2 и \vec{E}_1, \vec{E}_2 — то же, для протекания первой и второй стадий в обратном направлении.

Энергетическая схема протекания реакции представлена на рис. 3.7. При вариации катализатора может изменяться уровень энергии продукта промежуточного взаимодействия, т.е. значения q . Требуется найти значение q , при котором скорость реакции максимальна при заданных концентрациях реагирующих веществ.

Рассмотрим вначале более простой, частный случай, когда скоростями обратных реакций как первой, так и второй стадий можно пренебречь.

На основе правила Бренстеда—Поляни энергия активации первой стадии

$$\vec{E}_1 = \vec{E}_{01} - \alpha_1 q.$$

При протекании второй стадии образовавшиеся связи реагирующих веществ с катализатором должны разрываться и энергия активации должна возрастать с увеличением q :

$$\vec{E}_2 = \vec{E}_{02} + (1 - \alpha_2) q.$$

В соответствии с этим скорость первой стадии¹

$$w_1 = K'_{01} \exp [(-E_{01} - \alpha_1 q)/RT] [K] f([A_i]) = k_{01} \exp[\alpha_1 q/RT] [K] f([A_i]) \quad (3.14)$$

и скорость второй стадии

$$w_2 = K'_{02} \exp \left[-\frac{E_{02} + (1 - \alpha_2) q}{RT} \right] [X] f([B_i]) = k_{02} \exp[-(1 - \alpha_2) q/RT] [X] f([B_i]). \quad (3.15)$$

Здесь $[K]$ и $[X]$ — концентрации катализатора и промежуточного продукта; $k_{01} = K'_{01} \exp(-E_{01}/RT)$ и $k_{02} = K'_{02} \exp(-E_{02}/RT)$ — не зависящие от q множители в выражении констант скорости первой и второй стадий каталитической реакции.

Если концентрация катализатора, а следовательно, и концентрация промежуточного вещества невелики по сравнению с концентрациями реагирующих веществ, то через определенный промежуток времени при относительно небольшом изменении концентраций реагирующих веществ будет достигнуто стационарное состояние реакционной системы.

Тогда общая скорость реакции

$$w = w_1 = w_2.$$

Из соотношений (3.14) и (3.15) находим стационарную концентрацию промежуточного продукта:

$$k_{01} \exp(\alpha_1 q/RT) [K] f([A_i]) = k_{02} \exp[-(1 - \alpha_2) q/RT] [X] f([B_i]).$$

Здесь $[K] = [K]_H - [X]$ — стационарная концентрация катализатора; $[K]_H$ — начальная концентрация катализатора;

$$[X] = \frac{k_{01} f([A_i]) \exp(\alpha_1 q/RT) [K]_H}{k_{01} f([A_i]) \exp(\alpha_1 q/RT) + k_{02} f([B_i]) \exp[-(1 - \alpha_2) q/RT]} =$$

¹ В случае реакций гетерогенного катализа скорость реакции может зависеть не только от концентрации веществ, вступающих во взаимодействие на первой стадии, но и от концентраций всех компонентов реакционной смеси, т.е. в общем виде надо вводить в уравнение функцию от концентрации всех компонентов реакционной смеси. Для данной задачи это не имеет значения.

$$= \frac{k_{01} f([A_i]) [K]_H}{k_{01} f([A_i]) + k_{02} f([B_i]) \exp[-(1 + \alpha_1 - \alpha_2)q/RT]}$$

Отсюда скорость реакции

$$w = w_1 = w_2 = \frac{k_{02} f([B_i]) \exp[-(1 - \alpha_2)q/RT] k_{01} f([A_i]) [K]_H}{k_{01} f([A_i]) + k_{02} f([B_i]) \exp[-(1 + \alpha_1 - \alpha_2)q/RT]} = \frac{k_{02} f([B_i]) [K]_H \exp[-(1 - \alpha_2)q/RT]}{1 + \frac{k_{02} f([B_i])}{k_{01} f([A_i])} \exp \frac{[-(1 + \alpha_1 - \alpha_2)q]}{RT}} \quad (3.16)$$

Если $k_{02} f([B_i])/k_{01} f([A_i]) = \gamma > 1$, то при очень малых значениях q можно пренебречь единицей в знаменателе. В этом случае скорость реакции приближается к скорости первой стадии при $[K] = [K]_H$ и возрастает с ростом q пропорционально $\exp(\alpha_1 q/RT)$ (линия *ab* на рис. 3.9).

При больших значениях q можно пренебречь вторым членом знаменателя по сравнению с первым, тогда скорость реакции близка к скорости второй стадии при $[X] = [K]_H$ и снижается с ростом q пропорционально $\exp[-(1 - \alpha_2)q/RT]$ (линия *de* на рис. 3.9).

Из условия максимума скорости реакции $dw/dq = 0$ находим

$$k_{01} f([A_i]) (1 - \alpha_2) = k_{02} f([B_i]) \alpha_1 \exp[-(1 + \alpha_1 - \alpha_2)q_{\text{опт}}/RT],$$

где $q_{\text{опт}}$ — оптимальная энергия промежуточного взаимодействия, отвечающая максимуму скорости реакции.

Отсюда

$$\frac{(1 + \alpha_1 - \alpha_2)q_{\text{опт}}}{RT} = \ln \frac{\alpha_1}{1 - \alpha_2} + \ln \gamma \quad (3.17)$$

и

$$q_{\text{опт}} = \frac{RT}{1 + \alpha_1 - \alpha_2} \ln \gamma \frac{\alpha_1}{1 - \alpha_2},$$

где

$$\gamma = \frac{k_{02} f([B_i])}{k_{01} f([A_i])}.$$

Если $\alpha_1 = \alpha_2$, то

$$q_{\text{опт}} = RT \ln \gamma \frac{\alpha}{1 - \alpha} \quad (3.17a)$$

и при $\alpha_1 = \alpha_2 = 0,5$

$$q_{\text{опт}} = RT \ln \gamma. \quad (3.17b)$$

При $\gamma \rightarrow 1$ оптимальное значение q приближается к нулю. Найденные уравнения позволяют оценить, насколько уменьшается скорость реакции при отклонении энергии промежуточного взаимодействия от оптимального значения на $\pm \Delta q$. Исходя из уравнения (3.16) находим

$$\frac{w}{w_{\text{max}}} = \frac{\exp[(1 - \alpha_2)q_{\text{опт}}/RT] + \gamma \exp[-\alpha_1 q_{\text{опт}}/RT]}{\exp[(1 - \alpha_2)(q_{\text{опт}} \pm \Delta q)/RT] + \gamma \exp\{-[\alpha_1 (q_{\text{опт}} \pm \Delta q)]/RT\}}$$

Здесь w_{max} — максимальная скорость реакции при $q = q_{\text{опт}}$ и w — скорость при энергии взаимодействия $q = q_{\text{опт}} \pm \Delta q$.

Согласно уравнению (3.17)

$$\exp(q_{\text{опт}}/RT) = \left[\gamma \frac{\alpha_1}{(1 - \alpha_2)} \right] \frac{1}{1 + \alpha_1 - \alpha_2},$$

$$\frac{w}{w_{\max}} = \frac{\left(\gamma \frac{\alpha_1}{1-\alpha_2}\right)^{\frac{1-\alpha_2}{1+\alpha_1-\alpha_2}} + \gamma \left(\gamma \frac{\alpha_1}{1-\alpha_2}\right)^{-\frac{\alpha_1}{1+\alpha_1-\alpha_2}}}{\left(\gamma \frac{\alpha_1}{1-\alpha_2}\right)^{\frac{1-\alpha_2}{1+\alpha_1-\alpha_2}} \exp[\pm(1-\alpha_2)\Delta q/RT] + \gamma \left(\gamma \frac{\alpha_1}{1-\alpha_2}\right)^{\frac{\alpha_1}{1+\alpha_1-\alpha_2}} \exp[\pm\alpha_1\Delta q/RT]} = \frac{\alpha_1 \frac{\alpha_1 \Delta q}{RT}}{1 + (1-\alpha_2)/\alpha_1} \cdot \exp[\pm(1-\alpha_2)\Delta q/RT] + \frac{1-\alpha_2}{\alpha_1} \exp[\pm\alpha_1\Delta q/RT] \quad (3.18)$$

На рис. 3.9 приведены результаты расчета w/w_{\max} в зависимости от $\Delta q/RT$ для различных значений α_1 и α_2 .

При оптимальной величине энергии промежуточного взаимодействия концентрация промежуточного продукта составляет определенную долю начальной концентрации катализатора:

$$\frac{[X]_{\text{опт}}}{[K]_{\text{н}}} = \frac{k_{01} f([A_i])}{k_{01} f([A_i]) + k_{02} f([B_i]) \exp[-(1+\alpha_1-\alpha_2)q_{\text{опт}}/RT]} = \frac{\alpha_1}{1+\alpha_1-\alpha_2} \quad (3.19)$$

При $\alpha_1 = \alpha_2$ $[X]_{\text{опт}}/[K]_{\text{н}} = \alpha_1$, *при $\alpha_1 = \alpha_2 = 0,5$ $[X]_{\text{опт}}/[K]_{\text{н}} = 0,5$.

Сделанные выводы применимы и для гетерогенного катализа. Если поверхность катализатора однородна, то $[X]/[K]_{\text{н}}$ представляет собой долю поверхности катализатора, покрытую промежуточным продуктом.

Полученный вывод об оптимальной энергии промежуточного взаимодействия справедлив и при обратимости обеих стадий каталитического процесса.

Энергии активации обратных стадий:

$$\bar{E}_1 = \bar{E}_{01} + (1-\alpha_1)q; \quad \bar{E}_2 = \bar{E}_{02} - \alpha_2 q.$$

Скорость образования промежуточного продукта

$$\vec{w}_1 + \vec{w}_2 = \vec{k}_{01} \exp(\alpha_1 q/RT) [K] f([A_i]) + \vec{k}_{02} \exp(\alpha_2 q/RT) [K] f([Q_i]),$$

и скорость его превращения

$$\vec{w}_2 + \vec{w}_1 = \vec{k}_{02} \exp[-(1-\alpha_2)q/RT] [X] f([B_i]) + \vec{k}_{01} \exp[-(1-\alpha_1)q/RT] [X] f([P_i]).$$

Положим для простоты $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha$, тогда в стационарном состоянии

$$[X] = [K]_{\text{н}} \{ \vec{k}_{01} f([A_i]) \exp(\alpha q/RT) + \vec{k}_{02} f([Q_i]) \exp(\alpha q/RT) \} / \Sigma,$$

где

$$\Sigma = \vec{k}_{02} f([A_i]) \exp(\alpha q/RT) + \vec{k}_{02} f([Q_i]) \exp(\alpha q/RT) + \vec{k}_{02} f([B_i]) \exp[-(1-\alpha)q/RT] + \vec{k}_{01} f([P_i]) \exp[-(1-\alpha)q/RT].$$

Отсюда

$$[X] = [K]_{\text{н}} / [1 + \gamma' \exp(-q/RT)],$$

где

$$\gamma' = \frac{\vec{k}_{02} f([B_i]) + \vec{k}_{01} f([P_i])}{\vec{k}_{01} f([A_i]) + \vec{k}_{02} f([Q_i])}.$$

Скорость реакции

$$w = \vec{w}_2 - \vec{w}_1 = \vec{w}_1 - \vec{w}_2 = \frac{[K]_{\text{н}} \exp[-(1-\alpha)q/RT] \{ \vec{k}_{02} f([B_i]) + \vec{k}_{01} f([P_i]) \}}{1 + \gamma' \exp(-q/RT)}.$$

Условие максимума скорости:

$$\frac{dw}{dq} = 0 \quad \text{или} \quad \frac{\alpha}{1 - \alpha} \gamma' = \exp(-q_{\text{опт}}/RT).$$

Отсюда

$$q_{\text{опт}} = RT \ln \left[\gamma' \frac{\alpha}{1 - \alpha} \right],$$

что совпадает с уравнением (3.17а).

Вывод об оптимальной энергии промежуточного взаимодействия справедлив и для более сложных реакций.

Если реакция может осуществляться по нескольким путям, то изменение энергии промежуточного взаимодействия будет сказываться как на скорости превращения исходных веществ, так и на селективности процесса.

Следует, однако, всегда иметь в виду, что найденная зависимость скорости каталитической реакции от энергии промежуточного взаимодействия реагирующих веществ с катализатором справедлива лишь в пределах определенных групп катализаторов и реакций, удовлетворяющих правилу Бренстеда—Поляни. Основным условием для этого является тождественность механизма каталитической реакции и характера связей при промежуточном взаимодействии.

Последнее связано с тем, что скорость стадий каталитической реакции зависит не только от величины энергии промежуточного взаимодействия, но и от типа связи реагирующих веществ с катализатором, ее ковалентности, полярности, участия определенных орбиталей и т.п. Это может приводить к отдельным нарушениям рассмотренной зависимости каталитической активности от энергии промежуточного взаимодействия.

Тем не менее обработка экспериментальных данных указывает на многочисленные случаи линейной корреляции между изменением энергии активации или логарифма скорости каталитической реакции и различными параметрами, включающими энергии связей, определяющие энергии взаимодействия реагирующих веществ с катализатором [66, 67]. В последние годы число сообщений о таких корреляциях очень быстро увеличивается.

Наибольшие успехи в этом направлении были достигнуты для реакции каталитического окисления на твердых катализаторах на основе представления о решающем значении для каталитической активности величины энергии связи кислород—катализатор [68]. Многочисленные экспериментальные исследования показали, что изменение

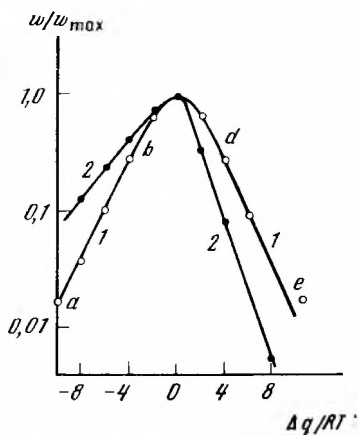


Рис. 3.9. Относительное изменение скорости реакции при отклонении энергии связи от оптимальной $1 - \alpha_1 = \alpha_2 = 0,5$; $2 - \alpha_1 = \alpha_2 = 0,7$

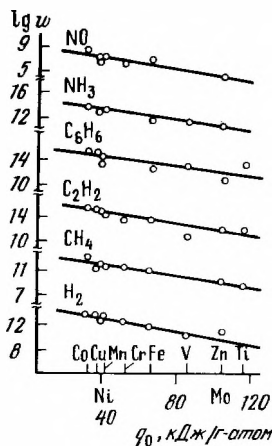


Рис. 3.10. Зависимость скоростей окисления различных веществ от теплоты адсорбции кислорода

энергии активированного комплекса реакции полного окисления можно приближенно оценить по изменению энергии связи кислорода на поверхности катализаторов. Для реакций глубокого окисления водорода [69], метана [70], ацетилена [71], бензола [72], аммиака [73] и разложения оксида азота [74], протекающих при повышенных температурах, установлена линейная корреляция между энергией связи кислорода на поверхности катализатора и энергиями активации или логарифмами скорости реакции (рис. 3.10). При этом во всех случаях скорость реакции возрастает с уменьшением энергии связи кислорода, что позволяет заключить, что лимитирующая стадия этих реакций включает отрыв кислорода от поверхности катализатора.

Более строгое решение задачи предвидения каталитического действия требует, конечно, учета изменения энергий всех связей активированного комплекса. Так, в случае реакций окисления надо учитывать и изменение энергий связи с катализатором окисляемого вещества. Для активных катализаторов полного окисления с малой энергией связи кислорода последний настолько реакционноспособен, что скорость окисления мало зависит от взаимодействия катализатора с окисляемым веществом. При высоких же энергиях связи кислорода такое взаимодействие для активации окисляемого вещества необходимо. Так, в реакциях селективного окисления, где недопустимо наличие слабосвязанного кислорода, окисляющего продукты неполного окисления, применимы катализаторы с высокой энергией связи кислорода, но избирательно воздействующие на окисляемое вещество. В этих случаях для предвидения каталитического действия недостаточно учитывать только изменение энергии связи кислорода.

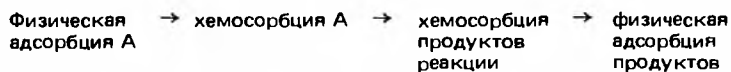
Метод предвидения каталитической активности на основе изменения энергий определенных связей реагентов с катализаторами, образующихся или разрушающихся в процессе реакции, имеет общее значение и, кроме реакций окисления, успешно применяется к процессам гидрогенизации, гидрогенолиза, связывания азота и др.

3.8.3. Основные стадии промежуточного взаимодействия при гетерогенном катализе

В простейшем случае мономолекулярной реакции, приводящей к изомеризации или диссоциации вещества А:



каталитическое превращение может включать следующие стадии:



Изменение энергии вдоль пути реакции представлено на рис. 3.11. Физическая адсорбция (точка II) протекает с большой скоростью без энергии активации и приводит к равновесному покрытию поверхности катализатора. С повышением температуры равновесное покрытие уменьшается, и начиная с определенной температуры может непосредственно осуществляться хемосорбция. Хемосорбция реагирующего вещества осуществляется через активированный комплекс (точка I), энергия которого превышает энергию реагирующего вещества, т.е. в большинстве случаев характеризуется определенной энергией активации. Величина энергии активации (E_1) определяет скорость хемосорбции.

При хемосорбции (точка III) происходит смещение электронной плотности, приводящее к ослаблению или разрыву некоторых связей в молекуле реагирующего вещества и образованию новых связей с поверхностными атомами твердого катализатора. Эти изменения могут в определенных случаях приводить к уменьшению энергии активации превращения реагента в хемосорбированные продукты реакции (IV) через активированный комплекс (2). Энергия активации (E_2) характеризует скорость этого этапа и зависит от рода химического превращения и природы реагента и катализатора, определяющих строение и энергию продукта хемосорбции.

Десорбция продуктов реакции также связана с энергией активации (E_3), тем большей, чем выше теплота хемосорбции продуктов реакции. Десорбция физически адсорбированных продуктов реакции требует энергии активации, равной теплоте их физической адсорбции, которая много ниже теплоты хемосорбции, и поэтому покрытие

поверхности катализатора физически адсорбированными продуктами реакции всегда очень близко к равновесному.

Скорости стадий хемосорбции, химического превращения и десорбции характеризуются различными значениями энергии активации в зависимости от природы катализатора и реагирующего вещества. Следует отметить, что предэкспоненциальные множители разных стадий различны, и нельзя поэтому утверждать, что всегда наиболее медленной будет стадия с самым высоким энергетическим пиком. Так, в рассматриваемом случае мономолекулярной реакции скорость хемосорбции

$$w_1 = \frac{k^* T}{h} \frac{f_{1\#}}{f_A f_K} \exp(-E_1/RT) [A] [K]. \quad (3.20)$$

Скорость химического превращения

$$w_2 = \frac{k^* T}{h} \frac{f_{2\#}}{f_X} \exp(-E_2/RT) [X]. \quad (3.21)$$

Скорость десорбции

$$w_3 = \frac{k^* T}{h} \frac{f_{3\#}}{f_Y} \exp(-E_3/RT) [Y]. \quad (3.22)$$

Здесь $f_{1\#}$, $f_{2\#}$, $f_{3\#}$ — суммы состояний активированных комплексов; f_A , f_K , f_X , f_Y — суммы состояний реагирующего вещества в газовой фазе, участков на поверхности катализатора, на которых осуществляется хемосорбция, хемосорбированных молекул реагента и хемосорбированных молекул продукта; E — энергия активации; $[A]$ — концентрация реагирующего вещества в газовой фазе, моль/см³; $[K]$ — число свободных участков, отнесенное к 1 см³ газовой фазы; $[X]$ — то же, для участков, занятых хемосорбированными молекулами реагирующего вещества; $[Y]$ — то же, для участков, занятых хемосорбированными молекулами продукта.

Если K , X , Y и активированные комплексы локализованы на поверхности и обладают только колебательными степенями свободы, то значения f_K , f_X , f_Y и $f_{i\#}$ близки к 1.

Тогда соотношения скоростей стадий, отнесенных к одному участку поверхности, участвующему в реакции,

$$\frac{w_1}{[K]} : \frac{w_2}{[X]} : \frac{w_3}{[Y]} = \frac{[A]}{f_A} \exp(-E_1/RT) : \exp(-E_2/RT) : \exp(-E_3/RT).$$

Сумма состояний многоатомной молекулы в газовой фазе (f_A) лежит в пределах $10^{26} - 10^{29}$. Концентрация A зависит от его давления и температуры. При атмосферном давлении и температуре 500 К $[A] = 1,6 \cdot 10^{20}$. Для этих условий $RT \ln([A]/f_A)$ лежит в пределах 50–75 кДж/моль.

На эту величину E_1 должна быть меньше E_2 и E_3 , для того чтобы скорость хемосорбции, отнесенная к одному свободному участку поверхности ($w_1/[K]$), была бы близка к соответствующим скоростям второй ($w_2/[X]$) и третьей ($w_3/[Y]$) стадий.

Если при некоторой температуре $w_1/[K]$ имеет тот же порядок, что $w_2/[X]$ и $w_3/[Y]$, то при повышении температуры первая величина станет меньше остальных и стадия хемосорбции будет лимитирующей. При этом снизятся наблюдаемая энергия активации и стационарная концентрация X .

В предельном случае стабильное хемосорбированное состояние реагента может не возникать и взаимодействие с твердым катализатором ограничится образованием одного активированного комплекса с участием катализатора, превращение которого приведет сразу к продуктам реакции и освобождению участка поверхности катализатора. Соответствующий путь каталитической реакции изобразится линией I–4–VI на рис. 3.11.

В проведенном анализе предполагалась необратимость всех стадий. В случае обратимости быстрые стадии будут приводить к достижению равновесных концентраций промежуточных продуктов. Так, например, если стадии хемосорбции реагента и десорбции продуктов протекают быстрее стадий химического превращения и приводят к достиже-

нию равновесных значений $[X_i]_p$ и $[Y_i]_p$ по отношению к концентрациям в газовой фазе, то скорость реакции

$$w = \frac{k^* T}{h} \frac{f_{2\#}}{f_X} \exp(-E_2/RT) [X]_p \quad (3.23)$$

При малых величинах равновесных покрытий

$$[X]_p \ll [K]_0 \quad \text{и} \quad [Y_i]_p \ll [K]_0,$$

$$[X]_p = \frac{f_X}{f_A f_K} \exp(q/RT) [K]_0 [A],$$

где q_A — теплота хемосорбции реагента; $[K]_0$ — общее число участков на поверхности катализатора, на которых может происходить хемосорбция А, отнесенное к 1 см^3 газовой фазы.

Подставив значение $[X]_p$ в (3.23), находим

$$w = \frac{k^* T}{h} \frac{f_{2\#}}{f_A} \exp[-(E_2 - q_A)/RT] [A] [K]_0,$$

т.е. скорость реакции при постоянном E_2 возрастает с увеличением теплоты хемосорбции, определяющей равновесное покрытие.

Сопоставляя реакционный путь с участием твердого катализатора (линия I—II—1—III—2—IV—3—V—VI на рис. 3.11) с энергией активации без катализатора (линия I—5—VI на рис. 3.11), иногда вводят понятие теплоты адсорбции активированного комплекса, понимая под ней разность энергий активированного комплекса некаталитической реакции и одного из активированных комплексов той же реакции в случае

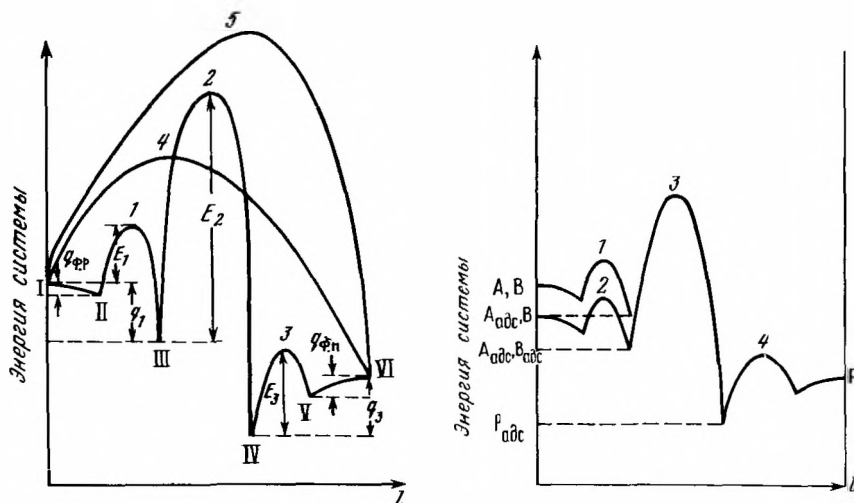


Рис. 3.11. Изменение энергии при движении вдоль пути реакции l при гетерогенном катализе мономолекулярного превращения

I — исходное вещество; II — физическая адсорбция исходного вещества; III — хемосорбция исходного вещества; IV — хемосорбция продуктов реакции; V — физическая адсорбция продуктов реакции; VI — продукты реакции; $1, 2, 3$ — активированные комплексы хемосорбции исходного вещества, превращения и десорбции продуктов реакции; 4 — активированный комплекс каталитической реакции, протекающей без хемосорбции; 5 — активированный комплекс некаталитической реакции; E_1, E_2 и E_3 — соответствующие энергии активации; $q_{ф.р.}$, $q_{ф.п}$ — теплоты физической адсорбции реагентов и продуктов соответственно

Рис. 3.12. Изменение энергии при гетерогенной каталитической бимолекулярной реакции $1, 2, 3, 4$ — активированные комплексы хемосорбции реагентов А и В, химического превращения и десорбции продуктов соответственно

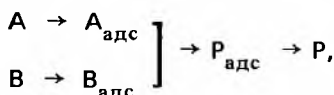
гетерогенного катализа [75]. В рассмотренном выше случае мономолекулярной реакции с лимитирующей стадией химического превращения и равновесием хемосорбции теплота адсорбции активированного комплекса равна уменьшению энергии активации каталитической реакции по сравнению с реакцией без участия катализатора. Для той же реакции в случае быстрой и необратимой хемосорбции реагента уменьшение энергии активации при осуществлении реакции по каталитическому пути равно разности теплот хемосорбции активированного комплекса и реагента. Надо заметить, что понятия теплоты адсорбции активированного комплекса носит формальный характер и непродуктивно. Так, в рассматриваемом случае мономолекулярной реакции реакционный путь проходит через три энергетических максимума. Неясно, который из них надо рассматривать как продукт активированного комплекса некаталитической реакции, тем более что каждый из них в определенных случаях может отвечать лимитирующей стадии.

В случае бимолекулярных реакций гетерогенного катализа возможно несколько реакционных путей. Так, например, реакция



может осуществляться через стадии хемосорбции обоих компонентов, при предварительной хемосорбции только одного компонента и путем образования активированного комплекса стадии химического превращения из молекул реагентов газовой фазы и катализатора без их предварительной хемосорбции.

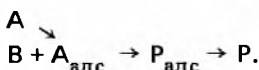
Энергетическая схема первого случая



представлена на рис. 3.12. $A_{\text{адс}}$, $B_{\text{адс}}$, $P_{\text{адс}}$ — хемосорбированные реагенты и продукты.

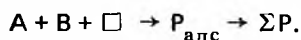
Для осуществления стадии химического превращения хемосорбированные реагенты должны располагаться рядом на поверхности катализатора или достаточно быстро изменять свое положение путем поверхностной диффузии или в результате обратимости хемосорбции. Если эти процессы протекают с большой скоростью и покрытие поверхности хемосорбированными реагентами велико, то этому пути отвечает наибольшая величина предэкспоненциального множителя в выражении для скорости реакции. Рассмотренный вариант протекания бимолекулярной реакции часто называют "механизмом Лэнгмюра—Хиншелвуда". На рис. 3.12 десорбция продуктов реакции представлена протекающей через один активированный комплекс 4; вообще говоря, десорбция каждого продукта характеризуется отдельной величиной энергии активации, различной для разных продуктов.

При втором варианте



Энергетическая схема изобразится линией, аналогичной линии I-1-2-3-VI (см. рис. 3.11) для мономолекулярной реакции. Подвижность хемосорбированного реагента не имеет значения, но величина предэкспоненты может быть меньше, так как один из реагентов участвует в образовании активированного комплекса химического превращения из газовой фазы.

Еще меньше величина предэкспоненты при третьем варианте, когда активированный комплекс химического превращения образуется с участием газообразных молекул обоих компонентов:



Здесь \square — свободный активный участок поверхности катализатора, на котором возможно протекание реакции по третьему варианту.

Во многих случаях бимолекулярные реакции гетерогенного катализа протекают по еще более сложным схемам в результате диссоциативной хемосорбции реагентов,

многократных превращений реагирующих веществ с выделением промежуточных продуктов в газовую фазу, взаимодействия промежуточных продуктов с реагентами и т.п. Это часто приводит к разнообразию конечных продуктов и сложным кинетическим закономерностям реакций гетерогенного катализа.

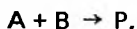
3.8.4. Оптимальные теплоты хемосорбции реагентов и продуктов

Хотя предэкспоненциальный множитель и может существенно меняться для различных схем, основное значение для скорости отдельных стадий и общей скорости реакции имеют величины энергии активации, определяемые химической природой реагирующих веществ и катализатора.

В соответствии с рассмотренным выше положением об оптимальном значении энергии промежуточного взаимодействия реагирующих веществ с катализатором надо ожидать существования оптимальной теплоты хемосорбции реагирующего вещества, являющейся стадией каталитического процесса. С увеличением теплоты хемосорбции в соответствии с правилом Бренстеда—Поляни должна уменьшаться энергия активации стадии хемосорбции и возрастать ее скорость, но одновременно будет увеличиваться энергия активации и уменьшаться скорость следующей стадии — химического превращения. При оптимальной теплоте хемосорбции влияние на обе стадии уравновешивается и скорость всего процесса становится максимальной.

При гетерогенном катализе положение усложняется необходимостью учета влияния на общую скорость скорости третьей стадии — десорбции продуктов реакции и соответственно теплоты хемосорбции продуктов. Обычно полагают, что хемосорбция продуктов всегда вредна, так как приводит к блокировке поверхности, и теплота хемосорбции продуктов должна быть минимальной. Существует даже такое определение хорошего катализатора — оптимальная теплота хемосорбции реагирующих веществ и минимальная теплота адсорбции продуктов. Это представление неверно. Теплота адсорбции продукта влияет не только на энергию активации десорбции и скорость этой стадии, но и на энергию активации и скорость стадии химического превращения. Поэтому точно так же, как и для теплоты хемосорбции реагента, существует оптимальная теплота хемосорбции продукта, и увеличение теплоты хемосорбции по сравнению с этой величиной приводит к падению скорости реакции.

Рассмотрим в качестве примера простую реакцию гетерогенного катализа



протекающую по схеме, включающей стадию хемосорбции реагента А



взаимодействие $A_{\text{адс}}$ со вторым реагентом В с образованием адсорбированного продукта



и десорбцию продукта



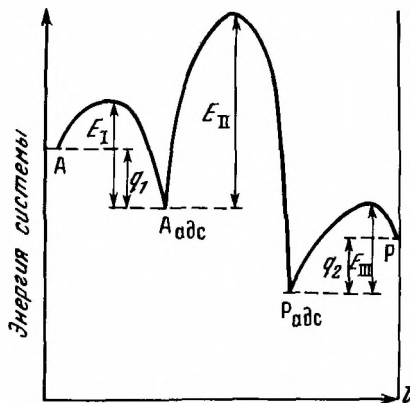
Здесь \square — свободный для хемосорбции участок на активной поверхности катализатора. Энергетический путь реакции включает три максимума, отвечающих трем стадиям реакции, и два минимума, соответствующих хемосорбированному реагенту А и продукту Р (рис. 3.13).

Если теплота хемосорбции реагента q_1 и теплота хемосорбции продукта q_2 , то энергии активации приведенных выше стадий в соответствии с правилом Бренстеда—Поляни будут равны:

$$\begin{aligned} E_I &= E_{0I} - \alpha_1 q_1, \\ E_{II} &= E_{0II} + (1 - \alpha_2) q_1 - \alpha_3 q_2, \\ E_{III} &= E_{0III} + (1 - \alpha_4) q_2. \end{aligned} \quad (3.24)$$

Энергия активации первой стадии уменьшается с ростом теплоты хемосорбции реагента, энергия активации второй стадии возрастает с увеличением теплоты хемосорбции

Рис. 3.13. Энергетический путь реакции $A + B \rightarrow P$, включающей адсорбцию реактанта A , взаимодействие со вторым реактантом B из газовой фазы и десорбцию продукта реакции P



реактанта и уменьшается с ростом теплоты хемосорбции продукта, энергия активации третьей стадии возрастает с ростом теплоты хемосорбции продукта. Уже отсюда видно, что влияние теплот хемосорбции реактанта и продукта проявляется симметрично и должны существовать оптимальные значения как q_1 , так и q_2 .

Для упрощения дальнейших выкладок примем все коэффициенты одинаковыми. Будем также считать рассматриваемую реакцию и ее стадии необратимыми и все активные участки на поверхности катализатора равноценными.

Скорость стадии хемосорбции реактанта

$$w_I = K_{0I} \exp[-(E_{0I} - \alpha q_1)/RT] f([A]) (1 - \theta_1 - \theta_2) = k_I \exp(\alpha q_1/RT) (1 - \theta_1 - \theta_2).$$

Скорость стадии химического превращения

$$w_{II} = K_{0II} \exp\left[\frac{E_{0II} + (1 - \alpha)q_1 - \alpha q_2}{RT}\right] f([B]) \theta_1 = k_{II} \exp\left[\frac{\alpha q_2 - (1 - \alpha)q_1}{RT}\right] \theta_1.$$

Скорость стадии десорбции продукта

$$w_{III} = K_{0III} \exp\left[-\frac{E_{0III} + (1 - \alpha)q_2}{RT}\right] \theta_2 = k_{III} \exp\left[-\frac{(1 - \alpha)q_2}{RT}\right] \theta_2.$$

Здесь θ_1 — доля поверхности катализатора, покрытая хемосорбированным реактантом; θ_2 — доля поверхности, занятая хемосорбированным продуктом; $f([A])$ и $f([B])$ — функции, отражающие зависимость скорости первой и второй стадий от концентрации реактантов; k_I, k_{II}, k_{III} — коэффициенты, не зависящие от теплот хемосорбции реактанта и продукта.

Общая скорость реакции при условии достижения стационарности $w = w_I = w_{II} = w_{III}$. Отсюда находим

$$k_I \exp\left(\frac{\alpha q_1}{RT}\right) (1 - \theta_1 - \theta_2) = k_{II} \exp\left[\frac{\alpha q_2 - (1 - \alpha)q_1}{RT}\right] \theta_1 = k_{III} \exp\left[-\frac{(1 - \alpha)q_2}{RT}\right] \theta_2.$$

$$\theta_1 = \left\{ 1 + \frac{k_{II}}{k_I} \exp\left(\frac{\alpha q_2 - q_1}{RT}\right) + \frac{k_{II}}{k_{III}} \exp\left[\frac{q_2(1 - \alpha)q_1}{RT}\right] \right\}^{-1}, \quad (3.25)$$

$$\theta_2 = \theta_1 \frac{k_{II}}{k_{III}} \exp\left[\frac{q_2 - (1 - \alpha)q_1}{RT}\right] \quad (3.26)$$

и скорость реакции

$$w = \frac{k_{II} \exp\{\alpha q_2 - (1 - \alpha)q_1\}/RT}{1 + \frac{k_{II}}{k_I} \exp\left(\frac{\alpha q_2 - q_1}{RT}\right) + \frac{k_{II}}{k_{III}} \exp\left[\frac{q_2 - (1 - \alpha)q_1}{RT}\right]} \quad (3.27)$$

Оптимальные значения q_1 и q_2 находим из условий

$$\left(\frac{\partial w}{\partial q_1}\right)_{q_2 = \text{const}} = 0, \quad \left(\frac{\partial w}{\partial q_2}\right)_{q_1 = \text{const}} = 0.$$

Первое условие приводит к соотношению

$$\frac{\alpha}{1-\alpha} \frac{k_{II}}{k_I} \exp \frac{\alpha q_2}{RT} = \exp \frac{q_{1 \text{ опт}}}{RT}$$

или

$$q_{1 \text{ опт}} = RT \ln \left[\frac{k_{II}}{k_I} \frac{\alpha}{1-\alpha} \right] + \alpha q_2. \quad (3.28)$$

Оптимальная степень покрытия поверхности катализатора хемосорбированным реактантом

$$\theta_{1 \text{ опт}} = [1 + (1-\alpha)/\alpha + \theta_2/\theta_{1 \text{ опт}}]^{-1} = \alpha(1-\theta_2).$$

Оптимальное покрытие реактантом отвечает доле α от поверхности катализатора, свободной от хемосорбированного продукта.

Из второго условия находим

$$\frac{\alpha}{1-\alpha} \frac{k_{III}}{k_{II}} \exp \left[\frac{(1-\alpha) q_1}{RT} \right] = \exp \frac{q_{2 \text{ опт}}}{RT}$$

или

$$q_{2 \text{ опт}} = RT \ln \left[\frac{k_{III}}{k_{II}} \frac{\alpha}{1-\alpha} \right] + (1-\alpha) q_1. \quad (3.29)$$

Сочетая уравнения (3.28) и (3.29), получим

$$q_{1 \text{ опт}} = \frac{RT}{1-\alpha(1-\alpha)} \left[\alpha \ln k_{III} + (1-\alpha) \ln k_{II} - \ln k_I + (1+\alpha) \ln \frac{\alpha}{1-\alpha} \right],$$

$$q_{2 \text{ опт}} = \frac{RT}{1-\alpha(1-\alpha)} \left[\ln k_{III} - \alpha \ln k_{II} - (1-\alpha) \ln k_I + (2-\alpha) \ln \frac{\alpha}{1-\alpha} \right].$$

Оптимальное покрытие поверхности хемосорбированным продуктом реакции

$$\theta_{2 \text{ опт}} = \theta_{1 \text{ опт}} \alpha / (1-\alpha).$$

Поскольку

$$\theta_{1 \text{ опт}} = \alpha(1-\theta_{2 \text{ опт}}),$$

то

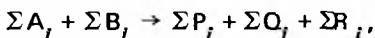
$$\theta_{1 \text{ опт}} = \frac{\alpha(1-\alpha)}{1-\alpha-\alpha^2} \quad \text{и} \quad \theta_{2 \text{ опт}} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha-\alpha^2}.$$

В случае $\alpha = 0,5$

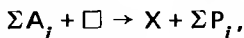
$$\theta_{1 \text{ опт}} = \theta_{2 \text{ опт}} = 1/3.$$

Таким образом, максимальная скорость каталитической реакции достигается при определенном и довольно значительном покрытии поверхности катализатора в стационарном состоянии хемосорбированным продуктом. В частном случае ($\alpha = 0,5$) при оптимальных энергиях связи реактанта и продукта с катализатором поверхность катализатора поровну распределяется между свободными участками, покрытыми хемосорбированными реактантом (θ_1) и продуктом (θ_2).

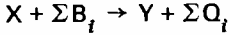
Найденные соотношения применимы и для более сложных каталитических реакций типа



включающих стадию хемосорбции



стадию химического превращения



и стадию десорбции продуктов



Здесь X — продукт поверхностного промежуточного взаимодействия с катализатором реагентов A_i , а Y — хемосорбированные катализатором конечные продукты реакции R_i .

Сделанный выше вывод о возможности благоприятного влияния энергии хемосорбции продуктов каталитической реакции на ее скорость справедлив и в случае обратимости реакции и ее отдельных стадий.

В качестве примера рассмотрим ту же реакцию, но предположив обратимость хемосорбционных стадий. Будем считать, что хемосорбция и десорбция реагента и продукта протекают много быстрее химического превращения и практически достигается адсорбционное равновесие. Тогда, предполагая равноценность каталитически активных участков поверхности, находим

$$\theta_1 = \frac{b_{01} [A] \exp(q_1/RT)}{1 + b_{01} [A] \exp(q_1/RT) + b_{02} [P] \exp(q_2/RT)},$$

$$\theta_2 = \frac{b_{02} [P] \exp(q_2/RT)}{1 + b_{01} [A] \exp(q_1/RT) + b_{02} [P] \exp(q_2/RT)}$$

и скорость реакции

$$w = \frac{k_{II} \exp\{\alpha_2 q_2 - (1 - \alpha_1) q_1\} / RT \} b_{01} [A] \exp(q_1/RT)}{1 + b_{01} [A] \exp(q_1/RT) + b_{02} [P] \exp(q_2/RT)}.$$

Условие максимума по q_1 дает

$$q_{1 \text{ опт}} = RT \ln \left[\frac{\alpha_1}{1 - \alpha_1} \frac{1 - b_{02} [P] \exp(q_2/RT)}{b_{01} [A]} \right]$$

и для оптимума энергии связи продукта

$$q_{2 \text{ опт}} = RT \ln \left[\frac{\alpha_2}{1 - \alpha_2} \frac{1 - b_{01} [A] \exp(q_1/RT)}{b_{02} [P]} \right].$$

Таким образом, и в этом случае при заданном q_1 скорость реакции возрастает с ростом q_2 до достижения максимума при $q_2 = q_{2 \text{ опт}}$.

Объединенные оптимальные значения q_1 и q_2 , отвечающие абсолютному максимуму скорости реакции, возможны лишь при условии

$$(\partial w / \partial q_1)_{q_2 = \text{const}} = 0 \quad \text{и} \quad (\partial w / \partial q_2)_{q_1 = \text{const}} = 0.$$

В этом случае

$$q_{1 \text{ опт}} = RT \ln \frac{\alpha_1}{b_{01} [A] (1 - \alpha_1 - \alpha_2)},$$

$$q_{2 \text{ опт}} = RT \ln \frac{\alpha_2}{b_{02} [P] (1 - \alpha_1 - \alpha_2)}.$$

Степени покрытия при оптимальных энергиях связи

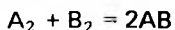
$$\theta_{1 \text{ опт}} = \alpha_1, \quad \theta_{2 \text{ опт}} = \alpha_2.$$

Энергия связи продуктов с катализатором не будет влиять на энергию активации стадий химического превращения лишь в том маловероятном случае, когда химическое превращение приводит непосредственно к выделению всех продуктов в газовую фазу и только после этого происходит их адсорбция.

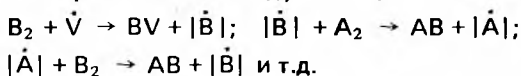
Энергия связи продуктов реакции с катализатором влияет на скорость реакции в той же мере, как и энергия хемосорбции реагентов, и поэтому должна рассматриваться как столь же существенный параметр, определяющий каталитическую активность.

3.9. РОЛЬ РАДИКАЛОВ В ГЕТЕРОГЕННОМ КАТАЛИЗЕ

В заключение остановимся еще на одной попытке объяснить природу явления гетерогенного катализа, сделанной в 1953 г. Семеновым и Воеводским и основанной на представлении о "радикальном" механизме катализа [76]. Ученые исходили из положения, не вызывающего сомнений, что радикалы обладают повышенной реакционной способностью по сравнению с насыщенными молекулами. Далее они предположили, что поскольку на поверхности катализаторов поверхностные атомы обладают ненасыщенными валентностями, то твердые катализаторы можно рассматривать как "полирадикалы". Это позволило рассматривать реакции гетерогенного катализа как цепные реакции, протекающие с участием этих полирадикалов. Так, например, для схематичной реакции



можно предположить следующий цепной механизм на поверхности катализатора:



Здесь $|\dot{A}|$ и $|\dot{B}|$ – свободные радикалы на поверхности катализатора; \dot{V} – поверхностная валентность катализатора.

Сама по себе эта схема не содержит новых элементов для объяснения гетерогенного катализа. Кратность участия катализатора в промежуточных реакциях и естественное предположение о повышенной реакционной способности промежуточных образований позволяют все каталитические реакции рассматривать как цепные. Формально эта схема не отличается от многих, предполагавшихся для описания кинетики ряда каталитических реакций. Элемент нового, на основе которого можно было бы объяснить высокую скорость каталитических реакций, проявляется лишь тогда, когда дополнительно предполагается, что концентрация реакционноспособных образований (радикалов) может быть много выше равновесного значения за счет свободной энергии образования конечных продуктов, как это имеет место для большинства гомогенных цепных реакций. В такой форме "радикальный" подход может объяснить высокую скорость каталитических реакций, но теряет общее значение. Действительно, превышение концентрации активных частиц над равновесной возможно лишь вдали от равновесия и при высокой экзотермичности суммарной реакции. Каталитические реакции вблизи равновесия или катализ реакций изотопного обмена не могут поэтому осуществляться по цепному механизму.

Между тем надежно установлено, что эти каталитические процессы характеризуются закономерностями, сходными для большинства каталитических реакций. В результате "радикальный" подход не может рассматриваться как генеральное объяснение действия катализаторов. Пока не установлено ни одного случая протекания поверхностной цепной реакции с неравновесной концентрацией активных частиц, но известно много случаев, когда протекание поверхностной каталитической реакции приводит в определенных условиях к возникновению объемной цепной реакции. Это обстоятельство всегда надо иметь в виду при изучении реакций гетерогенного катализа. Следует учитывать также и возможность того, что состояние твердого катализатора в результате протекания каталитической реакции может стать существенно отличным от равновесного за счет свободной энергии реакции.

Неоднократно высказывалось мнение, что в присутствии твердых катализаторов возможно возникновение энергетических цепей в результате сохранения на поверхности катализатора энергии экзотермических стадий и использования ее для уменьшения энергии активации возникновения новых реакционных циклов. Основанием служило предположение о малой скорости релаксации избыточной энергии, выделяющейся в результате адсорбции или других элементарных экзотермических процессов на по-

верхности твердых катализаторов [77–80]. Подробный анализ теоретических и экспериментальных данных о скоростях колебательной релаксации адсорбированных молекул свидетельствует о том, что такой механизм хотя в принципе и возможен, но маловероятен [81]. Таким образом, гетерогенный катализ в подавляющем большинстве случаев не связан с неравновесным распределением энергии, определяющим увеличение скорости превращения при цепном механизме.

3.10. ГЕТЕРОГЕННО-ГОМОГЕННЫЙ КАТАЛИЗ

В большинстве случаев все стадии каталитической реакции протекают на поверхности катализатора. При сложных, многостадийных процессах часто наблюдается переход в фазу реагентов стабильных промежуточных продуктов, но дальнейшее их превращение происходит лишь при возвращении на поверхность катализатора.

Однако в некоторых случаях, как впервые показал Поляков [82–84], значительная часть превращения осуществляется в газовом объеме, иногда на большом расстоянии от поверхности катализатора.

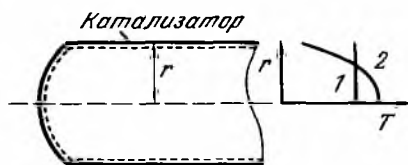
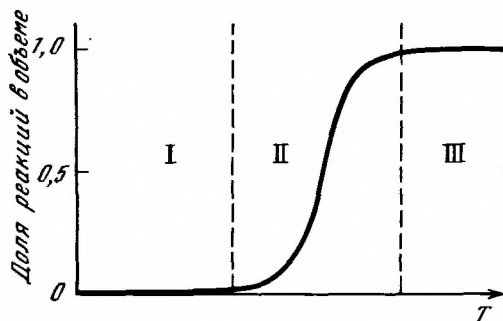


Рис. 3.14. Определение доли объемной реакции по Богоявленской и Ковальскому [85] 1—объемной реакции нет; 2—часть превращения осуществляется в объеме

Рис. 3.15. Влияние температуры на объемное протекание реакции



Богоявленская и Ковальский [85] предложили простой калориметрический метод для определения места протекания реакции.

Рассмотрим один из возможных вариантов, когда катализатор нанесен на внутреннюю поверхность стенок реакционного сосуда, а по оси сосуда и в других частях объема возможно измерение температуры реакционной смеси при помощи термометров сопротивления или других приборов (рис. 3.14). Если все стадии экзотермической реакции совершаются на поверхности катализатора, то в стационарном состоянии температура катализатора и реакционной смеси во всем объеме будут одинаковы. Если же часть экзотермических химических превращений происходит в объеме, то возникнет тепловой поток из объема к стенкам сосуда. Соответствующий градиент температуры $dT/dr < 0$ позволяет рассчитать долю химического превращения, протекающего в объеме. Исследование этими и другими методами [9] ряда реакций гетерогенного катализа показало переход части химического превращения в объем в случае некоторых реакций окисления, взаимодействия диоксида серы с восстановителями, разложения гидразина и др. Для этих процессов предложен термин “гетерогенно-гомогенный катализ”. Переход реакции в объем связан, как правило, с развитием цепного механизма в результате образования первичных активных частиц — атомов или свободных радикалов — при протекании реакции на поверхности катализатора. Переход реакции в объем зависит от температуры и обычно возрастает с ее повышением (рис. 3.15). В области I реакция протекает полностью на поверхности катализатора, в области II наблюдается частичный переход в объем, и, наконец, в области III реакция преимущественно осуществляется в объеме, причем в этой области присутствие твердого катализатора может и не оказывать влияния на ее скорость.

Подавляющее большинство промышленных каталитических реакций осуществляется в области I.

Изложенное позволяет заключить, что, хотя теоретически мы еще не умеем предсказывать состав катализаторов для проведения определенной реакции, сущность

гетерогенного катализа ясна и не связана с какими-либо особыми воздействиями, выходящими за границы химической науки.

В основе каталитического действия лежит промежуточное химическое взаимодействие реактантов с катализатором, открывающее новый, более легкий реакционный путь с пониженным активационным барьером. Таким образом, определяющими для каталитических свойств являются химический состав катализатора, соответствие между химическими свойствами катализатора и реагирующих веществ.

Предвидение каталитического действия осложняется тем, что даже простейшие реакции гетерогенного катализа могут протекать по многим реакционным путям, различающимся числом стадий, энергиями активаций и энтропиями активированных комплексов. При повышении температуры возрастает вероятность реакционных путей с более высокой энергией активации. В соответствии с этим при повышенных температурах преобладают реакционные пути, отвечающие раздельному взаимодействию реактантов с катализатором. Такие активированные комплексы включают наименьшее число реагирующих частиц и имеют простое строение, что отвечает высоким значениям энтропии активированного комплекса и соответственно предэкспоненциального множителя в выражении скорости реакции.

В пределах групп катализаторов со сходным механизмом отчетливо проявляется корреляция между изменениями энергии активации и изменениями энергий определенных связей между катализатором и реактантом. В этих случаях быстро достигается стационарное состояние катализатора и удельная каталитическая активность определяется только составом катализатора и не зависит от условий предварительной обработки.

При низких температурах каталитические реакции ограничиваются путями с малыми энергиями активации. Это возможно лишь при образовании больших активированных комплексов со строгим взаимным расположением молекул реактантов относительно определенных участков поверхности катализатора для возможности компенсации при движении по реакционному пути энергии, затрачиваемой на разрыв или деформацию связей в реактантах энергией, выделяющейся при образовании новых связей. При протекании каталитической реакции по такому механизму, который мы назвали "ассоциативным" или "слитным", энтропия активированного комплекса много меньше, чем при стадийном механизме, и соответственно меньше величина предэкспоненциального множителя в выражении скорости реакции. Удельная каталитическая активность в этих случаях может зависеть от условий предварительной обработки катализатора, так как образование упомянутых выше сложных активированных комплексов возможно обычно лишь на определенных, химически измененных участках поверхности катализатора. При слитных механизмах менее отчетливо может проявляться и зависимость от энергии связи реактант—катализатор.

Для перехода от корреляционных соотношений к закономерностям предвидения каталитического действия необходимо дополнительно учитывать, как зависят энергии связей при промежуточном взаимодействии реагирующих веществ с катализатором от основных свойств катализатора — химического состава и строения. Решение этой задачи не может быть дано в общем виде, и приходится довольствоваться приближенными подходами, основывающимися на особенностях электронной структуры катализаторов, полупроводниковых, кислотно-основных, окислительно-восстановительных и других свойствах, определяемых расчетным или экспериментальным путем.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Бокий Г.Б.* Кристаллохимия. М.: Наука, 1971. 400 с.
2. *Wagner C., Hauffe K.* — Ztschr. Elektrochem. und angew. phys. Chem., 1938, Bd. 44, S. 172—178.
3. *Бруно Б.П.* — Журн. физ. химии, 1947, т. 21, № 9, с. 1011—1017.
4. *Боресков Г.К.* Катализ в производстве серной кислоты. М.; Л.: Госхимиздат, 1954. 348 с.
5. *Боресков Г.К.* — Журн. физ. химии, 1945, т. 19, № 10/11, с. 535—550.
6. *Иоффе И.И., Письмен Л.М.* Инженерная химия гетерогенного катализа. М.: Химия, 1965. 456 с.
7. *Писаржевский Л.В.* Избранные труды в области катализа. Киев: Изд-во АН УССР, 1955. 152 с.
8. *Писаржевский Л.В.* — Укр. хим. журн., 1925, т. 1, с. 1—18.

9. Ададуров И.Е. — Журн. физ. химии, 1931, т. 2, № 1, с. 130—141; 142—146.
10. Гарднер Р.А. — В кн.: Основы предвидения каталитического действия: Тр. IV Международ. конгр. по катализу. М.: Наука, 1970, т. 2, с. 399—413.
11. Баландин А.А. — Журн. Рус. физ.-хим. о-ва. Ч. хим., 1929, т. 61, № 6, с. 909—937.
12. Баландин А.А. — Журн. Рус. физ.-хим. о-ва. Ч. хим., 1930, т. 62, № 3, с. 703—728.
13. Balandin A.A. — Ztschr. phys. Chem. B, 1929, Bd. 2, H. 4, S. 289—316.
14. Баландин А.А. Мультиплетная теория катализа. М.: Изд-во МГУ, 1963. Ч. 1. 103 с.
15. Баландин А.А. Мультиплетная теория катализа. Ч. 2. Энергетические факторы в катализе. М.: Изд-во МГУ, 1964. 243 с.
16. Constable F.H. — Proc. Roy. Soc. London A, 1925, vol. 108, p. 355—378.
17. Taylor H.S. — J. Phys. Chem., 1926, vol. 30, p. 145—171.
18. Taylor H.S. — Proc. Roy. Soc. London A, 1925, vol. 108, p. 105—111.
19. Schwab G.M., Pietsch E. — Ztschr. phys. Chem. B, 1928, Bd. 1, S. 385—408.
20. Schwab G.M., Pietsch E. — Ztschr. Elektrochem., 1929, Bd. 35, S. 573—582.
21. Stransky I.N. — Ztschr. Elektrochem., 1930, Bd. 36, S. 25—26.
22. Smekal A. — Ztschr. Elektrochem., 1929, Bd. 35, S. 567—572.
23. Roginski S.Z. — Acta physicochim. URSS, 1936, vol. 4, N 5, p. 729—756.
24. Рогинский С.З. — Журн. физ. химии, 1941, т. 15, № 1, с. 1—30.
25. Кобозев Н.И. — Журн. физ. химии, 1939, т. 13, № 1, с. 1—26.
26. Кобозев Н.И. — Журн. физ. химии, 1940, т. 14, № 5/6, с. 663—685.
27. Чесалова В.С.; Боресков Г.К. — Докл. АН СССР, 1952, т. 85, № 2, с. 377—379.
28. Боресков Г.К., Чесалова В.С. — Журн. физ. химии, 1956, т. 30, № 11, с. 2560—2567.
29. Боресков Г.К., Спилько М.Г., Чесалова В.С. — Журн. физ. химии, 1956, т. 30, № 12, с. 2787—2793.
30. Боресков Г.К. — В кн.: Гетерогенный катализ в химической промышленности: Материалы Всесоюз. совещ. М., 1953. М.: Госхимиздат, 1955, с. 5—28.
31. Боресков Г.К. — В кн.: Основы предвидения каталитического действия: Тр. IV Междунар. конгр. по катализу. М.: Наука, 1970, т. 2, с. 437—451.
32. Боресков Г.К. — Кинетика и катализ, 1969, т. 10, № 1, с. 5—21.
33. Бацанов С.С., Боресков Г.К., Гродасова Г.В. и др. — Кинетика и катализ, 1967, т. 8, № 6, с. 1348—1355.
34. Kohn H.W., Taylor E.H. — J. Phys. Chem., 1959, vol. 63, N 4, p. 500—505.
35. Kohn H.W., Taylor E.H. — J. Phys. Chem., 1959, vol. 63, N 6, p. 966—970.
36. Holm V.C.F., Blue R.W. — Industr. and Eng. Chem., 1951, vol. 43, p. 501—505.
37. Holm V.C.F., Blue R.W. — Industr. and Eng. Chem., 1952, vol. 44, p. 107—113.
38. Boreskov G.K., Muzykantov V.S. — Ann. N.Y. Acad. Sci., 1973, vol. 213, p. 137—160.
39. Сазонов Л.А., Соколовский В.Д., Боресков Г.К., Митрофанова Г.Н. — Докл. АН СССР, 1968, т. 178, № 5, с. 1126—1128.
40. Taylor E.H. — Pure and Appl. Chem., 1964, vol. 9, N 3, p. 409—422.
41. Бару В.Г. — Успехи химии, 1963, т. 32, № 11, с. 1340—1366.
42. Кекельбергс Р., Крук А., Френе А. — В кн.: Катализ: Новые физические методы исследования. М.: Мир, 1964, с. 161—252.
43. Боресков Г.К. — Кинетика и катализ, 1970, т. 11, № 2, с. 374—382.
44. Boudart M., Aldag A., Benson J.E. et al. — J. Catal., 1966, vol. 6, N 1, p. 92—99.
45. Boudart M., Aldag A.W., Ptak L.D., Benson J.E. — J. Catal., 1968, vol. 11, N 1, p. 35—45.
46. Маршнев В.И., Боресков Г.К., Панкратова Г.А., Соломенников А.А. — Кинетика и катализ, 1982, т. 23, № 6, с. 1349—1364.
47. Katzer J.R., Sayers D.E. — In: Symp. on catal. mater.: Symp. C. Boston, 1978, p. C-9.
48. Семиколенов В.А., Лихолобов В.А., Ждан П.А. и др. — Кинетика и катализ, 1981, т. 22, № 5, с. 1247—1252.
49. Семиколенов В.А., Лихолобов В.А., Ермаков Ю.И. — Кинетика и катализ, 1981, т. 22, № 6, с. 1475—1479.
50. Юрьева Т.М., Кузнецова Л.И., Боресков Г.К. — Кинетика и катализ, 1982, т. 23, № 2, с. 264—275.
51. Dowden D.A. — J. Chem. Soc., 1950, p. 242—265.
52. Dowden D.A., Reynolds P.W. — Discuss. Faraday Soc., 1950, N 8, p. 184—188.
53. Волькенштейн Ф.Ф. Электронная теория катализа на полупроводниках. М.: Физматгиз, 1960. 188 с.
54. Hauffe K. Reaktionen in und an Festen Stoffen. В.: Springer, 1955. Bd. 2. 696 S.
55. Hauffe K. — Adv. Catal., 1957, vol. 9, p. 187—203.
56. Киселев В.Ф., Крылов О.В. Электронные явления в адсорбции и катализе на полупроводниках и диэлектриках. М.: Наука, 1979. 234 с.
57. Dowden D.A., Wells D. — In: Actes 2^e congr. intern. catal. P.: Technip, 1961, t. 2, p. 1499—1521.
58. Bronsted J.N., Pedersen K.J. — Ztschr. phys. Chem., 1924, Bd. 108, S. 185—235.
59. Бренстед Дж.Н. — 8 кн.: Новые идеи в области катализа. Л.: Госхимтехиздат, 1932, с. 194—221.
60. Evans M.G., Polanyi M. — Trans. Faraday Soc., 1936, vol. 32, p. 1333—1360.
61. Evans M.G., Polanyi M. — Trans. Faraday Soc., 1938, vol. 34, p. 11—24.
62. Семенов Н.Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М.: Изд-во АН СССР, 1958. 686 с.
63. Кондратьев В.Н. Кинетика химических газовых реакций. М.: Изд-во АН СССР, 1958. 690 с.
64. Баландин А.А. — Журн. физ. химии, 1940, т. 14, № 9/10, с. 1160—1175.
65. Баландин А.А. — Журн. орган. химии, 1942, т. 12, № 7/8, с. 337—342.
66. Ионеда И. — В кн.: Основы предвидения каталитического действия: Тр. IV Междунар. конгр. по катализу. М.: Наука, 1970, т. 2, с. 35—49.
67. Боресков Г.К., Поповский В.В., Сазонов В.А. — В кн.: Основы предвидения каталитического действия: Тр. IV Междунар. конгр. по катализу. М.: Наука, 1970, т. 1, с. 343—354.

68. *Boreskov G.K.* — Discuss. Faraday Soc., 1966, N 41, p. 263—276.
69. *Поповский В.В., Боресков Г.К.* — В кн.: Физика и физико-химия катализа. М.: Изд-во АН СССР, 1960, с. 67—72. (Проблемы кинетики и катализа; т. 10).
70. *Андрюшкевич Т.В., Поповский В.В., Боресков Г.К.* — Кинетика и катализ, 1965, т. 6, № 5, с. 860—863.
71. *Половский В.В.* — Кинетика и катализ, 1969, т. 10, № 6, с. 1068—1074.
72. *Кимхай О.Н., Поповский В.В., Боресков Г.К.* и др. — Кинетика и катализ, 1971, т. 12, № 2, с. 371—377.
73. *И'chenko N.I., Golodets G.I.* — J. Catal., 1975, vol. 39, N 1, p. 73—86.
74. *Юрьева Т.М., Поповский В.В., Боресков Г.К.* — Кинетика и катализ, 1965, т. 6, № 6, с. 1041—1045.
75. *Панченков Г.М., Лебедев В.П.* Химическая кинетика и катализ. М.: Изд-во МГУ, 1961, 551 с.
76. *Семенов Н.Н., Воеводский В.В.* — В кн.: Гетерогенный катализ в химической промышленности. М.: Госхимиздат, 1955, с. 233—255.
77. *Мажуга В.В., Соколов Н.Д.* — В кн.: Хемосорбция и ее роль в катализе. М.: Наука, 1970, с. 73—76. (Проблемы кинетики и катализа; Т. 14).
78. *Ковалевский С.А., Шуб Б.Р.* — В кн.: Нестационарные и неравновесные процессы в гетерогенном катализе. М.: Наука, 1978, с. 29—35. (Проблемы кинетики и катализа; Т. 17).
79. *Кожушнер М.А., Шуб Б.Р.* — В кн.: Нестационарные и неравновесные процессы в гетерогенном катализе. М.: Наука, 1978, с. 11—17. (Проблемы кинетики и катализа; Т. 17).
80. *Крылов О.В.* — Кинетика и катализ, 1980, т. 21, № 1, с. 79—96.
81. *Жданов В.Л.* — Докл. АН СССР, 1980, т. 254, № 2, с. 392—396.
82. *Поляков М.В.* — Журн. Рус. физ.-хим. о-ва, 1927, т. 59, с. 847—849.
83. *Поляков М.В.* — Журн. физ. химии. Ч. хим., 1932, т. 3, с. 201—203.
84. *Поляков М.В.* — Успехи химии, 1948, т. 17, № 3, с. 351—369.
85. *Богоявленская М.Л., Ковальский А.А.* — Журн. физ. химии, 1946, т. 20, № 11, с. 1325—1331.

**ФИЗИЧЕСКАЯ АДСОРБЦИЯ
И ГЕОМЕТРИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА КАТАЛИЗАТОРОВ**

Основную роль в процессах гетерогенного катализа играет взаимодействие реагентов с поверхностью твердых катализаторов. Определенные взаимодействия всегда имеют место на поверхности раздела фаз твердого тела с газом или жидкостью и приводят к увеличению концентраций отдельных веществ на этой поверхности по сравнению с концентрацией в объеме газовой или жидкой фазы. Это широко распространенное и давно изучаемое явление получило название адсорбции. Взаимодействия, приводящие к адсорбции, очень разнообразны, но можно выделить достаточно отчетливо две группы, вызываемые преимущественно взаимодействиями физической или химической природы. Первая группа – физическая, или вандерваальсова, адсорбция – вызывается теми же силами, что и молекулярное взаимодействие, т.е. силами взаимодействия постоянных и индуцированных диполей и квадруполей. По природе сил взаимодействия, а следовательно, и по величине теплового эффекта явления физической адсорбции близки к явлению конденсации газов и паров. Вторая группа – химическая адсорбция или хемосорбция – вызывается силами, возникающими в результате перераспределения электронов между адсорбируемым веществом (адсорбатом) и твердым телом (адсорбентом), т.е. образованием химических связей. В соответствии с этим хемосорбцию можно определить как химическое взаимодействие газов или растворенных веществ с поверхностью твердых тел, не приводящее к образованию новой объемной фазы.

Установлен ряд приближенных критериев, совокупность которых позволяет в большинстве случаев на основе экспериментальных характеристик различать физическую и химическую адсорбцию.

1. Теплоты хемосорбции по порядку величины близки к теплотам химических реакций и обычно превышают 80 кДж/моль, а иногда достигают 400 кДж/моль и более. Теплоты физической адсорбции близки к теплотам конденсации и обычно лежат в пределах 10–50 кДж/моль и сравнительно редко приближаются к 80 кДж/моль. Если наблюдаемые теплоты адсорбции превышают 80 кДж/моль, то можно с достаточной уверенностью относить исследуемое явление к хемосорбции. Нельзя, однако, утверждать, что адсорбция имеет физическую природу в случае малой величины теплоты адсорбции, так как и для хемосорбции также возможны, хотя и редко, малые величины теплоты адсорбции.

2. Температурная область протекания физической адсорбции не может значительно превышать температуру конденсации адсорбата. Для хемосорбции такого ограничения нет, и она может проявляться как при низких, так и при гораздо более высоких температурах.

3. Полезным критерием может служить температурная зависимость скорости адсорбции. Физическая адсорбция протекает с большой скоростью, как правило, без энергии активации. Хемосорбция, как большинство химических взаимодействий, протекает через активированный комплекс, энергия которого превышает энергию исходных молекул, т.е. с определенной энергией активации. С повышением температуры скорость хемосорбции возрастает в соответствии с величиной энергии активации по закону Аррениуса. Одно время значительное распространение получил термин “активированная адсорбция”, относившийся к адсорбционным процессам, скорость которых возрастает с повышением температуры. Активированная адсорбция не охватывает, однако, все процессы хемосорбции. Так, например, многие процессы хемосорбции на чистых поверхностях металлов протекают с большой скоростью без энергии активации, но с большими теплотами адсорбции. Отсутствие температурной зависимости скорости адсорбции не может поэтому служить достаточным основанием для отнесения адсорбционного про-

цесса к типу физической адсорбции. Более однозначным критерием является отсутствие значительной температурной зависимости скорости десорбции. Энергия активации десорбции равна сумме энергии активации адсорбции и теплоты адсорбции. Малая зависимость скорости десорбции от температуры возможна лишь при малых величинах как энергии активации, так и теплоты адсорбции, а это характерно для физической адсорбции в отличие от химической.

4. Физическая адсорбция не обладает значительной специфичностью, так как она может осуществляться сходным образом на поверхностях различной химической природы. Благодаря этой особенности физическая адсорбция и может быть использована для измерения общей поверхности твердых тел. В противоположность этому хемосорбция вследствие своей химической природы очень специфична в отношении химических свойств сорбента. В соответствии с этим хемосорбция весьма чувствительна к чистоте поверхности сорбента.

5. Физическая адсорбция может приводить к образованию полимолекулярных пленок, так как силы взаимодействия в последующих слоях не отличаются резко от сил взаимодействия в первом слое. При хемосорбции химическое взаимодействие требует непосредственного контакта с поверхностью и возможность полислоистой сорбции исключается. Количество адсорбированного вещества при хемосорбции может в некоторых случаях превышать однослойное покрытие вследствие проникновения адсорбата на некоторую глубину в приповерхностном слое в междоузлия кристаллической решетки сорбента. Так, при хемосорбции кислорода на серебре Тёмкин и Кулькова [1] нашли, что сорбированное количество может более чем в 3 раза превышать число атомов кислорода, отвечающее монослойному покрытию поверхности. Еще большую хемосорбцию кислорода на единицу поверхности сорбента наблюдали Калиш и Бурштейн [2] на платине. При этом не образуется объемная фаза оксида. Это явление отличается также от растворения во всем объеме металла (абсорбция), так как ограничивается лишь приповерхностным слоем, а количество поглощенного в нем адсорбата значительно превышает равновесную растворимость. В рассмотренных случаях проникновение атомов адсорбата на определенную глубину, по-видимому, облегчается деформацией решетки металла вблизи поверхности.

Приведенные критерии, рассматриваемые в отдельности, не всегда позволяют однозначно охарактеризовать тип адсорбции, но примененные совместно обычно позволяют надежно отличать физическую адсорбцию от хемосорбции. Надо, однако, иметь в виду, что при отсутствии резкой границы между явлениями физического и химического взаимодействия возможны явления адсорбции, характеризующиеся промежуточными свойствами между физической адсорбцией и хемосорбцией.

Физическая адсорбция всегда экзотермична. Это вытекает из того, что энтропия вследствие большей упорядоченности адсорбированного слоя, сокращения числа степеней свободы движения молекул в результате физической адсорбции всегда понижается ($\Delta S < 0$). Для уменьшения свободной энергии адсорбции

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (4.1)$$

необходимо, чтобы ΔH было отрицательно, т.е. теплота адсорбции была бы больше нуля.

В случае хемосорбции жесткость этого ограничения уменьшается, так как при химическом взаимодействии энтропия адсорбции не обязательно должна уменьшаться, что делает возможным эндотермическую хемосорбцию.

На возможность эндотермической адсорбции и ее роли в гетерогенном катализе указывал Де Бур [3].

Тем не менее случаи эндотермической хемосорбции, по-видимому, очень редки. Надежные данные о поглощении тепла при хемосорбции получены для адсорбции молекулярного водорода на стекле и диссоциативной адсорбции водорода на поверхности железа, загрязненной серой.

Для гетерогенного катализа, протекающего на поверхности твердых катализаторов, имеют значение все формы адсорбции. Однако в соответствии с основным тезисом о химической природе промежуточного взаимодействия реагентов с катализатором решающую роль в гетерогенном катализе играет определенный тип хемосорбции. Это хемосорбционное взаимодействие может осуществляться не только при столкновении молекул реагента из газовой фазы с поверхностью катализатора, но и через промежуточную стадию физической адсорбции.

Физическая адсорбция, хотя и не играет решающей роли в осуществлении реакций гетерогенного катализа, тем не менее очень полезна как средство характеристики твердых катализаторов. Благодаря небольшой зависимости физической адсорбции от химического состава поверхности она удобна для определения общей величины поверхности, формы и размеров частиц, из которых слагаются зерна катализаторов, формы и размеров пор, наличия сужений в разветвленной системе пор и других деталей геометрического строения пористых катализаторов и носителей, особенно в сочетании с электронной микроскопией и ртутной порометрией. В настоящей главе физическая адсорбция и рассматривается в основном с точки зрения решения этих задач.

4.1. СИЛЫ, ВЫЗЫВАЮЩИЕ ФИЗИЧЕСКУЮ АДсорбЦИЮ

Силы взаимодействия молекул адсорбата с поверхностью адсорбента имеют ту же природу, что и силы взаимодействия между молекулами жидкости, называемые обычно силами Ван-дер-Ваальса. В отличие от химического взаимодействия силы Ван-дер-Ваальса не связаны с перекрыванием электронных орбиталей. В них можно выделить три компонента, различающихся по своей природе.

Наибольшее значение имеют дисперсионные силы, открытые Лондоном в 1930 г. [4, 5] и проявляющиеся во всех случаях физической адсорбции. Они возникают вследствие непрерывного движения электронов в атомах, приводящего к образованию мгновенных диполей. Электрическое поле мгновенного диполя одного атома индуцирует дипольный момент соседнего атома, что приводит к возникновению сил притяжения между ними. Потенциальная энергия, возникающая между двумя атомами, находящимися на расстоянии r ,

$$U_d(r) = -C/r^6, \quad (4.2)$$

Постоянная C пропорциональна произведению поляризуемостей взаимодействующих частиц. Аналогичные эффекты возникают при взаимодействии атомов или молекул с частицами поверхности твердого тела.

Дисперсионные силы определяются теми же факторами, которые обуславливают дисперсию показателя преломления, что и привело к их названию. Как следует из уравнения (4.2), дисперсионные силы быстро убывают с расстоянием, и теплота адсорбции первого слоя в части, обусловленной действием дисперсионных сил, значительно превышает теплоты адсорбции последующих слоев, не отличающихся заметно от теплот конденсации.

Если молекулы адсорбата представляют собой постоянные диполи, а поверхность адсорбента имеет ионную структуру, то между ними возникают дипольные ориентационные силы. Соответствующий им вклад в потенциальную энергию

$$U_\mu(r) = -F\mu\cos\theta, \quad (4.3)$$

где μ — дипольный момент молекулы адсорбата; F — сила электрического поля и θ — угол между осями диполя и направлением поля.

Поскольку сила электрического поля быстро уменьшается с расстоянием, важно, чтобы диполь адсорбата мог достаточно близко подойти к поверхности. Это требование выполняется в случае молекул воды, аммиака, спиртов и аминов, что приводит к значительным силам притяжения, иногда даже превышающим вклад дисперсионных сил. Значительную роль в этих случаях играет и образование водородных связей. Для молекул, в которых заряды, образующие диполь, расположены в средней части молекулы, как, например, в кетонах и эфирах, и не могут поэтому расположиться вблизи поверхности, силы взаимодействия много ниже.

Адсорбируемые молекулы, не являющиеся постоянными диполями, могут под влиянием электростатического поля адсорбента приобрести индуцированный диполь F/α . Возникающие в результате силы притяжения называются индукционными и дают следующий вклад в величину потенциальной энергии:

$$U_a(r) = -F^2\alpha/2, \quad (4.4)$$

где α — поляризуемость молекул адсорбата. Этот вклад значительно ниже предыдущего.

Наряду с силами притяжения на молекулу адсорбата действуют силы отталкивания, потенциал которых может быть представлен эмпирическим выражением

$$U_r(r) = b/r^{12}, \quad (4.5)$$

где b — константа. Из выражений (4.2) — (4.5) может быть вычислено изменение потенциальной энергии в зависимости от расстояния молекулы адсорбата от поверхности и ее равновесное положение. На рис. 4.1 приведена кривая потенциальной энергии дисперсионного взаимодействия молекулы с изолированным атомом на поверхности идеального ковалентного кристалла по Хонигу [6].

Трудность оценки значений постоянных в рассмотренных уравнениях не позволяет пока надежно вычислять теоретически адсорбционные характеристики. Тем не менее из приведенных уравнений могут быть сделаны некоторые полезные качественные

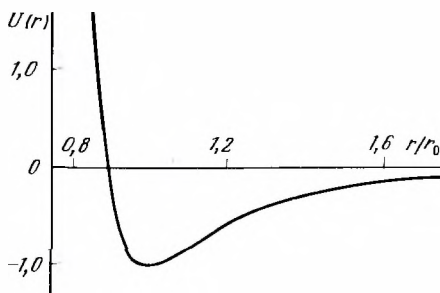


Рис. 4.1. Потенциальная энергия дисперсионного взаимодействия молекулы с изолированным атомом на поверхности идеального ковалентного кристалла как функция относительного расстояния

r_0 — равновесное расстояние

выводы. Так, например, можно предсказать, что теплота адсорбции, связанная с действием дисперсионных сил в тонких порах, будет больше, чем на плоской поверхности, так как молекула адсорбата в тонкой поре одновременно взаимодействует с большим, чем на плоскости, числом частиц адсорбента. Если же теплота адсорбции определяется в основном электростатическим взаимодействием дипольной молекулы с поверхностью, то, наоборот, в тонких порах теплота адсорбции будет меньше, чем на плоской поверхности, так как в них адсорбированная молекула может взаимодействовать с участками поверхности разного заряда, что приводит к уменьшению электростатического взаимодействия.

4.2. ГЕОМЕТРИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ ПОРИСТЫХ ТЕЛ

До недавнего времени строение пористых тел было мало исследовано и формально рассматривалось как система цилиндрических капилляров. С изобретением и усовершенствованием электронного микроскопа и разработкой методов препарирования образцов появилась возможность непосредственного рассмотрения деталей геометрического строения, показавшего, что действительная пористая структура далека от предполагаемой [13].

Все пористые тела по своему строению могут быть разделены на два класса — корпускулярные системы и губчатые [7]. Первые из них составлены из частиц той или иной формы, большей частью беспорядочно упакованных. Жесткость системы обусловлена силами сцепления между частицами, которые могут иметь физическую или химическую природу. Наиболее прочные структуры образуются при срастании частиц в результате процессов поверхностной или объемной диффузии или отложения материала, поступающего из другой фазы, у точек контакта частиц. Поры в корпускулярных структурах образованы промежутками между частицами. Их размеры и форма зависят от размеров и формы частиц и плотности их упаковки. Чем крупнее частицы и чем рыхлее они упакованы, тем больше размер пор. Форма аморфных частиц обычно сферическая. Кристаллические частицы имеют самую различную форму в зависимости от их кристаллографического строения и дефектности структуры.

В губчатых структурах нет возможности выделить отдельные частицы. Поры в них образованы каналами, полостями или пустотами в сплошном твердом теле. Большая часть этих структур имеет ячеистое строение, в котором пустоты-ячейки соединены

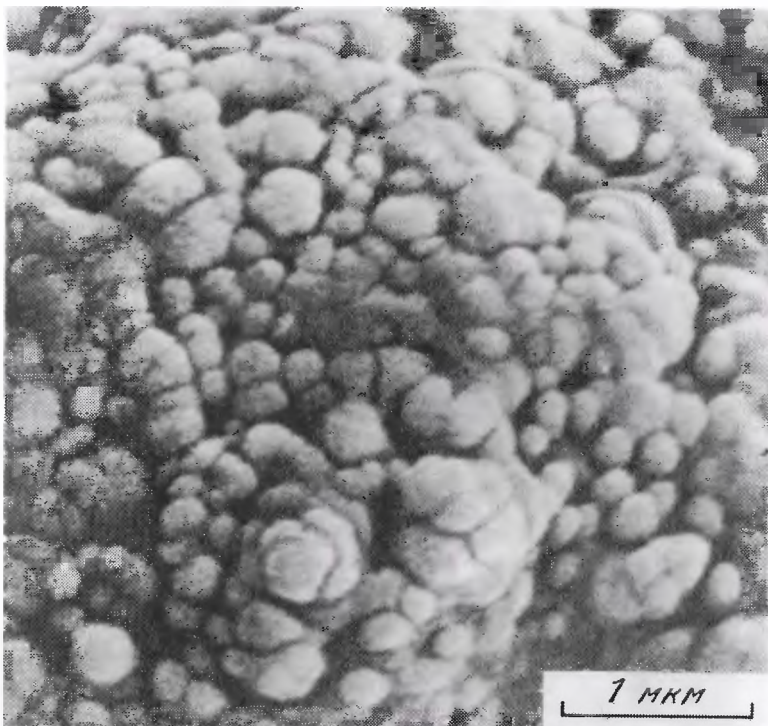


Рис. 4.2. Фрагмент вторичной структуры силикагеля по данным сканирующей электронной микроскопии

друг с другом более узкими проходами-горлами (бутылкообразные поры). Каждая пора в такой структуре имеет одно или несколько горл, ведущих в соседние поры.

Губчатые структуры образуются при химическом воздействии реагентов на непористое твердое тело. В результате избирательного удаления части вещества в нем образуются поры. Так, при активировании угля в окислительной атмосфере при температуре несколько ниже 1300 К часть углерода выгорает и образуется разветвленная система пор. Воздействием кислот на натриево-боросиликатное стекло удаляется натриево-боратный компонент и остается кремнеземный остов, пронизанный бутылкообразными порами. Аналогично получают никель Ренея выщелачиванием алюминия из никель-алюминиевого сплава.

Подавляющее число промышленных катализаторов и носителей имеет корпускулярное строение (см. обзоры [8–10]).

Широко распространенные катализаторы и носители, такие, как силикагель, алюмосиликатный катализатор, аморфный гидроксид алюминия и другие пористые тела, состоящие из аморфных частиц, имеют типично глобулярное строение [7, 10]. Из глобул состоят такие известные адсорбенты и наполнители, как сажа, аэросилы, аэрогели. Очень часто первичные частицы образуют более крупные вторичные агрегаты (рис. 4.2).

Во многих катализаторах, образующих корпускулярные системы, корпускулы представляют собой отдельные кристаллы, форма которых отличается от сферической. Изучена структура различных модификаций гидроксида и оксида алюминия [11–13]. Байеритный гидроксид алюминия имеет слоистую структуру, но кристаллы байерита, состоящие из многих слоев, чаще образуют не пластинчатые, а призматические и пирамидальные частицы. При дегидратации образуется η - Al_2O_3 с межслоевыми порами и порами, представляющими промежутки между микроблоками оксида в пределах каждого слоя (рис. 4.3). При этом форма исходных частиц сохраняется (явление псевдоморфизма). Показанный на рис. 4.4 бемитный гидроксид алюминия состоит из толстых игловидных кристаллов, внутри которых при дегидратации также развивается микропористая (между микроблоками) структура. Для высокодисперсного псевдо-

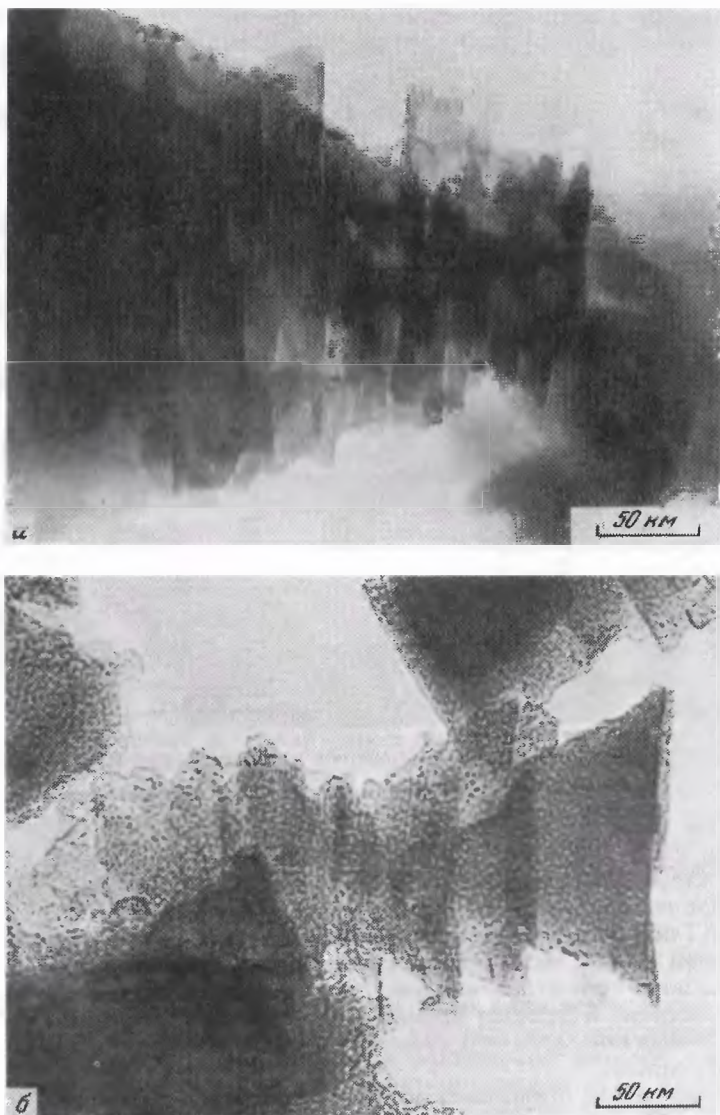


Рис. 4.3. Микрофотография байерита (а) и дегидратированного байерита (б) [12]

бемита характерны нитевидные частицы (рис. 4.5), при дегидратации которых образуется игольчатый оксид алюминия без внутренней пористости. В большинстве перечисленных систем имеется бипористая структура: первичные микропоры внутри частиц и вторичные мезо- и макропоры, образуемые пространством между частицами. Те и другие могут иметь весьма сложную геометрию, зависящую от формы и размера частиц и способа их укладки.

Пористую структуру многих катализаторов и носителей можно описать с достаточной точностью с помощью простой глобулярной модели [21, 22]. Ее применение позволило во многих случаях дать более точное описание адсорбционного [14, 15] и капиллярно-конденсационного [16] равновесия, разработать основы теории прочности корпускулярных структур [17], понять механизм спекания силикагелей и алюмосиликатных катализаторов [9, 18] и наметить пути регулируемого приготовления пористых структур [8, 19] с целью получения, в частности, катализаторов и носителей с оптимальными геометрическими параметрами [20].

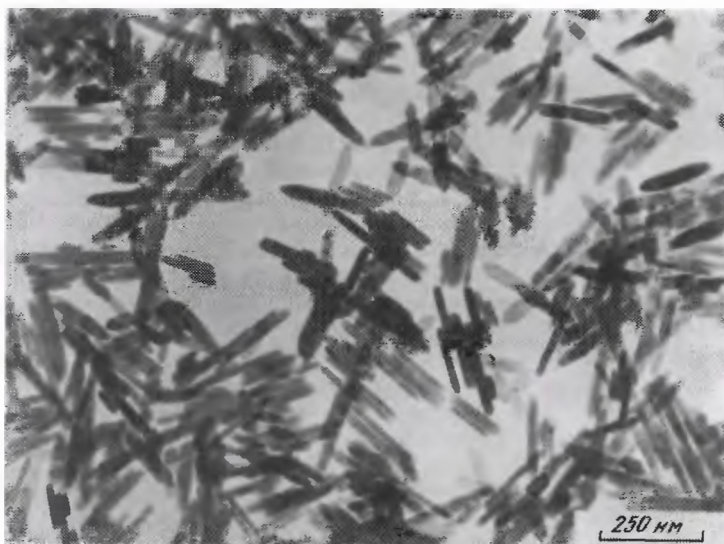


Рис. 4.4. Микрофотография бемита [13]

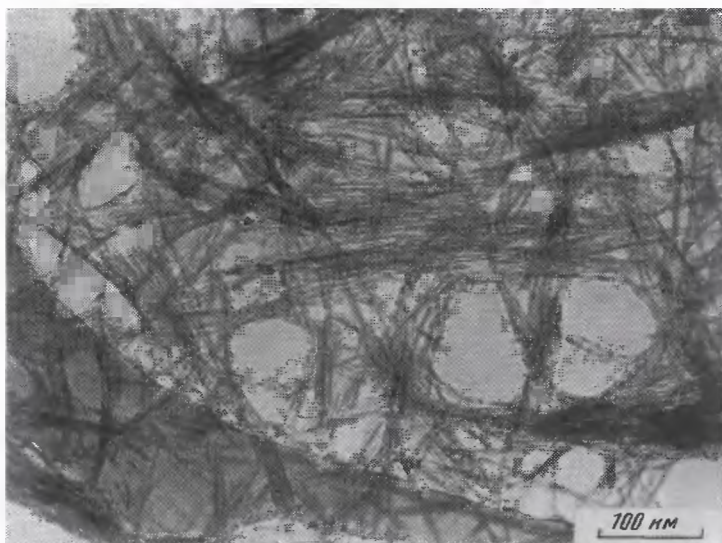


Рис. 4.5. Микрофотография псевдобемита [13]

Простая глобулярная модель — такая совокупность одинаковых сферических частиц, которая приблизительно эквивалентна по своим свойствам рассматриваемому пористому телу корпускулярного строения [21, 22]. Двумя главными параметрами модели выбраны размер частиц и плотность их упаковки, выражаемая числом касаний каждой частицы с соседними. Все остальные геометрические параметры: удельная поверхность, объем пор и их размер — являются производными и определяются главными параметрами. Модель описывает системы с приблизительно одинаковым размером частиц.

Рассмотрим методы определения главных параметров модели. Размер глобул модели в лучшем случае прямо соответствует размеру сферических частиц образца, измеренному с применением оптического или электронного микроскопа. При невозможности прямых измерений или отклонении формы частиц от сферической размер глобул

модели может быть весьма просто вычислен из удельной поверхности образца:

$$D = 6 \cdot 10^3 / (\delta_{\text{ист}} s), \quad (4.6)$$

где D — диаметр глобул, нм; $\delta_{\text{ист}}$ — истинная плотность частиц, г/мл; s — удельная поверхность, м²/г.

Второй параметр модели определяется из пористости или доли свободного объема (ϵ). Для пористых гранулированных материалов пористостью называется отношение объема пор к общему объему зерен. По величине пористости можно найти число касаний каждой глобулы с соседними (n). Это число касаний может иметь одно значение для всей модели (однородная модель) или набор разных значений, доля которых дается кривой распределения (неоднородная модель).

Для определения n используется известное свойство упаковок шаров — зависимость пористости упаковки ϵ от n . Карнаухов [21, 22] обосновал выбор нескольких правильных упаковок шаров для получения этой зависимости в графическом виде

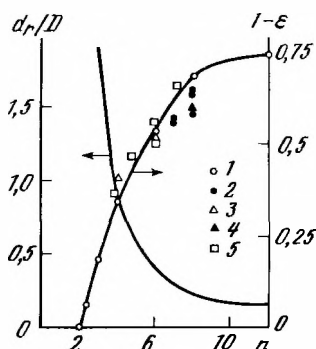


Рис. 4.6. Интерполяционная кривая зависимости степени заполнения $1-\epsilon$ и относительного размера горла пор, dr/D от числа контактов n для упаковок шаров 1 — точки для выбранных правильных упаковок шаров; 2—5 — экспериментальные точки по результатам разных работ для случайных упаковок шаров; d_r — диаметр горла пор; D — диаметр шара

(рис. 4.6). Этими упаковками (светлые кружки на рисунке) являются плотнейшая гексагональная или равноценная ей кубическая гранецентрированная ($n = 12$), кубическая объемно-центрированная ($n = 8$), простая кубическая ($n = 6$), тетраэдрическая ($n = 4$) и упаковка $n = 3$, описанная в [23] (ее модификации с $2 < n < 3$ рассмотрены в работах [21, 22]). Их геометрические свойства хорошо изучены (табл. 4.1), что делает удобным и простым использование этих свойств в расчетах.

Значение n однородной модели или частные значения n неоднородной модели могут быть определены из модельной кривой (см. рис. 4.6) по среднему или частным значениям ϵ , измеренным для исследуемой системы. Применимость модельной кривой к реальным системам, представляющим беспорядочные упаковки частиц, проверена в опытах с засыпками шаров разной плотности упаковки (точки 2—5), в которых измерялись оба параметра — n и ϵ .

Необходимо специально подчеркнуть независимость обоих главных параметров модели. В геометрически подобных системах с различным размером глобул пористость и число контактов одной глобулы остаются постоянными. Число контактов между глобулами в единице объема является важным параметром, определяющим механическую прочность пористых гранул.

В рассмотренной модели стенками пор является поверхность частиц. Одинаковый по форме элемент пор при любой плотности упаковки представляет собой пространство вблизи точки контакта двух касающихся частиц, так называемая кольцевая пора, размеры и объем которой зависят исключительно от размера глобул. Пространство за пределами кольцевой поры определяется взаимным расположением частиц. В различных упаковках глобул можно выделить повторяющиеся или характерные элементы, которые дают представление о конфигурации пор между глобулами. На рис. 4.7 показаны фотографии моделей "элементарных" пор для различных правильных упаковок шаров. Видно, что внутренняя полость пор имеет большие размеры, чем входы (горла), ведущие в эту полость [9]. В этом отношении элементарные поры являются многогорлыми бутылкообразными порами, но с обратной кривизной стенок. Размер полости поры можно выразить диаметром вписанного в нее шара, размер горла — диаметром вписанной в него окружности. Эти производные параметры модели для ее опорных

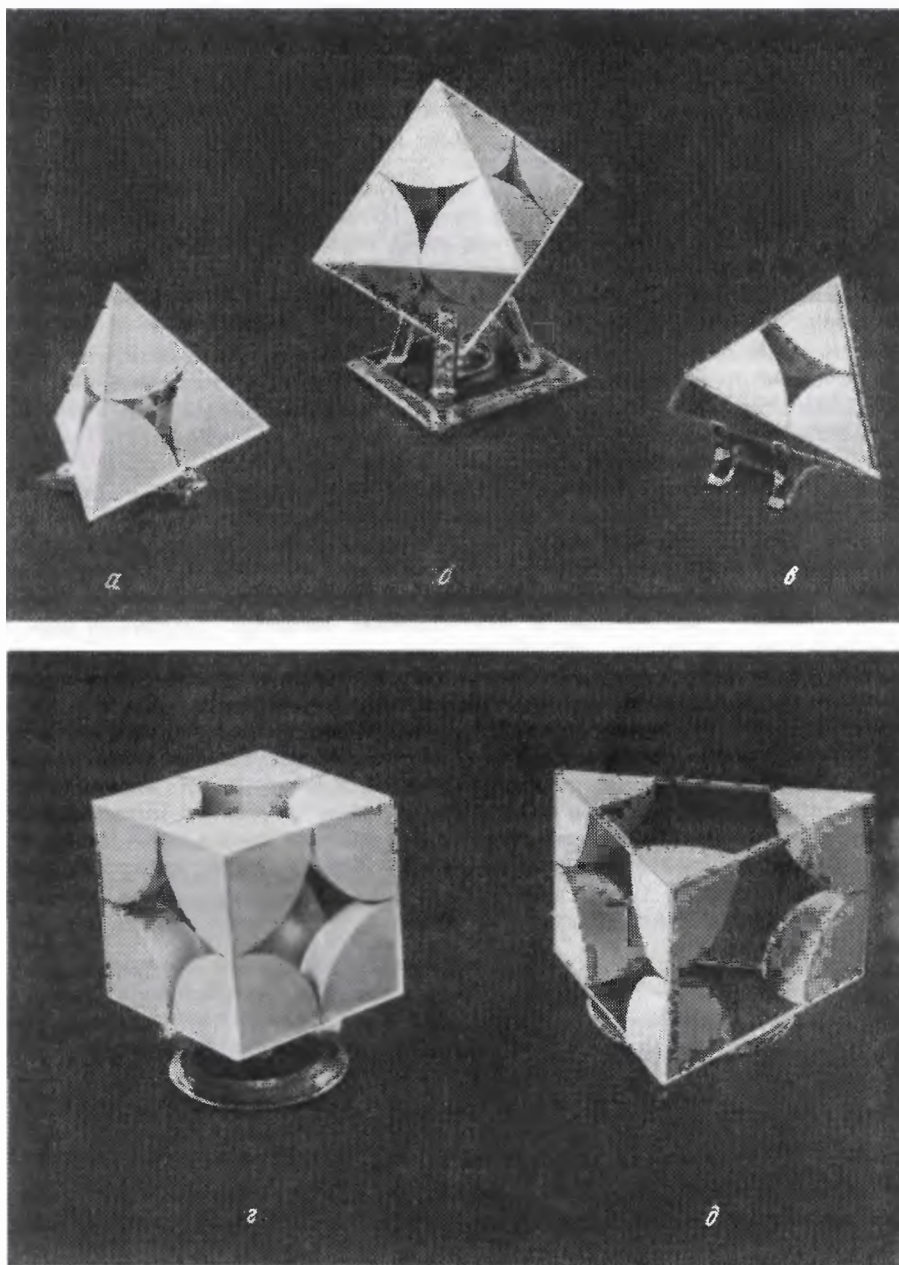


Рис. 4.7. Элементарные поры в моделях правильных упаковок шаров $n = 12$, тетраэдрическая и октаэдрическая поры (а и б); $n = 8$ (в); $n = 6$ (г); $n = 4$ (д)

упаковок даны в табл. 4.1. Для них также могут быть построены интерполяционные кривые (см. рис. 4.6). В системе случайно упакованных шаров каждая элементарная пора также соединяется с соседними через несколько проходов (горл). Пространство между частицами в корпускулярных системах, таким образом, представляет разветвленную взаимосвязанную сеть пор переменного сечения, размеры, расположение и форма которых зависят от размера частиц, характера и плотности их упаковки. Моделирование дает возможность эту геометрически сложную систему пор реального твердого

Таблица 4.1

Свойства правильных упаковок шаров

Параметр	Число контактов, n				
	3	4	6	8	12
Пористость, %	81,5	65,99	47,64	31,98	25,95
Объем поры на 1 шар χD^3	2,30	1,016	0,476	0,246	0,184
Диаметр горла поры χD	1,90	0,915	0,414	0,225	0,155
Диаметр полости поры χD		1,00	0,732	0,291	0,225
					0,414

тела заменить приблизительно эквивалентной ей системой пор в модели, все геометрические свойства которой хорошо определены и поддаются простому описанию.

Необходимо отметить, что использование глобулярных моделей лишь приближенно отражает действительную структуру зерна катализатора, и можно ожидать тем больших отклонений, чем резче отличаются по своей форме корпускулы от сфер и чем менее однородна их совокупность. Модели пор, образованных промежутками между игловидными и пластинчатыми частицами, описаны Дзисько и др. [8].

Для более точного описания пористой структуры катализаторов и адсорбентов в последнее время предложены вероятностные методы [24–31] на основе использования ЭВМ. Эти методы дают стохастическое описание строения пористого тела и позволяют рассчитывать протекающие в них процессы, например диффузию реактантов и продуктов в зерне при каталитической реакции.

Для большинства катализаторов обычно нет необходимости в использовании уточненных описаний пористой структуры.

При расчете переноса вещества внутри пористых зерен катализатора удобно пользоваться гидравлическим радиусом пор ρ , равным отношению площади свободного

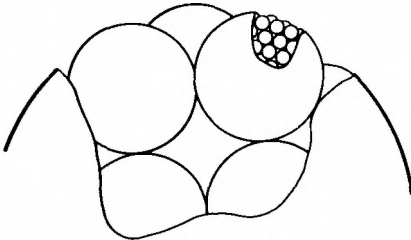


Рис. 4.8. Глобулярная модель бидисперсной пористой структуры зерна катализатора

сечения зерна к периметру этого сечения. При беспорядочной упаковке глобул это отношение совпадает с отношением свободного объема внутри зерна к внутренней поверхности:

$$\rho = \epsilon / s_v \quad (4.7)$$

где s_v — поверхность, отнесенная к единице объема зерна. Уравнение (4.7) можно использовать для любой формы частиц, слагающих пористое зерно. Для глобул сферической формы

$$\rho = \epsilon D / (1 - \epsilon) \cdot 6. \quad (4.8)$$

Для каталитических процессов, осуществляемых при давлениях, близких к атмосферному, наиболее выгодна бидисперсная структура, слагаемая как из тонких, так и из более крупных пор. Такая пористая структура также может быть описана с помощью глобулярной модели (рис. 4.8), слагаемой из мелких глобул, образующих необходимую внутреннюю поверхность и соединенных в более крупные глобулы, пространство между которыми образуют большие транспортные поры.

М.М. Дубинин [32] предложил различать микропоры с эффективным радиусом менее 1,5 нм, мезопоры в интервале 1,5–100 нм и макропоры размером свыше 100 нм.

4.3. ИЗМЕРЕНИЕ ОБЩЕЙ ПОВЕРХНОСТИ КАТАЛИЗАТОРОВ

Удельная поверхность твердых тел может быть определена несколькими способами Их обзор дан в книге Брунауэра [33] и в работах [34, 35]. Самый простой способ основан на прямом измерении размеров частиц, сфотографированных при увеличении, достигаемых в оптическом или электронном микроскопе. Однако этот метод весьма трудоемок из-за необходимости большого числа измерений. Кроме того, он требует известных допущений о форме частиц при переходе от плоских изображений к трехмерной поверхности частиц и пригоден лишь для порошкообразных непористых частиц с гладкой поверхностью.

Наиболее универсальным методом является адсорбционный. Поскольку величина равновесной адсорбции зависит от величины поверхности, необходимо знать лишь форму этой зависимости.

Для измерения общей поверхности наиболее удобна физическая адсорбция, так как она неспецифична. Необходимым условием является доступность внутренней поверхности для молекул адсорбата, что требует в случае тонкопористых адсорбентов использования веществ, молекулы которых невелики. На точность измерения поверхности, однако, несравненно большее влияние оказывают правильность выражения зависимости величины поверхности от адсорбции и точность измерения самой адсорбции. Из этих двух факторов наиболее существенное значение имеет первый, поскольку он связан с характером допущений при теоретическом описании адсорбции на реальных адсорбентах, т.е. с теоретической моделью адсорбции.

4.3.1. Изотерма Лэнгмюра

Лэнгмюром [36] была найдена зависимость равновесной степени заполнения поверхности от давления адсорбата для случая однородной поверхности, на всех участках которой теплоты адсорбции одинаковы и не зависят от заполнения. Последнее означает, что между адсорбированными молекулами отсутствует взаимодействие, изменяющее энергию системы. Кроме того, сделано допущение, что теплота адсорбции в первом слое существенно превышает теплоты адсорбции в последующих слоях, вследствие чего их образование может начаться только после завершения заполнения первого слоя. При этих условиях скорость адсорбции пропорциональна доле свободной поверхности адсорбента:

$$w_{\text{адс}} = \sigma \exp(-E_{\text{адс}}/RT)Z(1 - \theta). \quad (4.9)$$

Здесь $w_{\text{адс}}$ — скорость адсорбции, выражаемая числом адсорбируемых молекул на единице поверхности адсорбента в единицу времени, молек/см² · с; θ — степень заполнения поверхности, равная отношению числа адсорбированных молекул к общему числу мест на поверхности, на которых возможна адсорбция; Z — общее число ударов молекул адсорбата на 1 см² поверхности в 1 с; σ — коэффициент конденсации; $E_{\text{адс}}$ — энергия активации адсорбции, Дж/моль; R — газовая постоянная, Дж/моль · К.

$$Z = \frac{P}{(2\pi mk^*T)^{1/2}} \text{ молек/см} \cdot \text{с}, \quad (4.10)$$

где P — давление, Па; k^* — постоянная Больцмана, Дж/К; m — масса молекулы, г. В случае физической адсорбции энергия активации адсорбции близка к нулю и $\exp(-E_{\text{адс}}/RT)$ близко к единице. Близок к единице также и коэффициент σ .

Скорость десорбции пропорциональна степени покрытия:

$$w_{\text{дес}} = \sigma_{\text{дес}} \exp(-E_{\text{дес}}/RT)\theta, \quad (4.11)$$

где $\sigma_{\text{дес}}$ — частотный фактор; $E_{\text{дес}}$ — энергия активации десорбции. Для физической адсорбции $E_{\text{дес}}$ близка к теплоте адсорбции.

Для условия равновесия из равенств (4.9) и (4.11) следует:

$$\sigma \exp(-E_{\text{адс}}/RT)Z(1 - \theta) = \sigma_{\text{дес}} \exp(-E_{\text{дес}}/RT)\theta$$

или

$$\theta = \frac{(\sigma/\sigma_{\text{дес}})Z \exp(q/RT)}{1 + (\sigma/\sigma_{\text{дес}})Z \exp(q/RT)} = \frac{bP}{1 + bP} = \frac{a}{a_m}, \quad (4.12)$$

где $q = E_{\text{дес}} - E_{\text{адс}}$ – теплота адсорбции; $b = \{\sigma / [\sigma_{\text{дес}} (2\pi mk^*T)^{3/2}]\} \exp(q/RT)$ – коэффициент адсорбции; a – величина адсорбции, моль/г; a_m – величина монослоя, моль/г.

Более глубокий физический смысл коэффициента b может быть раскрыт при выводе уравнения Лэнгмюра методом статистической термодинамики, что впервые сделал Фаулер в 1935 г. [37].

Рассмотрим сначала случай локализованной адсорбции, когда адсорбированные молекулы во все время пребывания на поверхности остаются закрепленными на определенном месте и не обладают способностью перемещаться вдоль поверхности адсорбента. Тогда адсорбционное равновесие можно рассматривать как химическое равновесие между молекулами газа с концентрацией $c_{\text{газ}} = N_{\text{газ}}/V$, свободными участками поверхности с концентрацией $c_{\text{пов}} = N_{\text{пов}}/s$ и участками, занятыми адсорбированными молекулами, концентрация которых

$$c_{\text{адс}} = N_{\text{адс}}/s.$$

Здесь $N_{\text{газ}}$, $N_{\text{адс}}$ – число молекул в системе в газообразном состоянии и в адсорбированном виде соответственно; $N_{\text{пов}}$ – число свободных участков на всей поверхности адсорбента; V – объем газа; s – поверхность адсорбента. Тогда, применив к рассмотренной системе общее уравнение химического равновесия, получим

$$\frac{c_{\text{адс}}}{c_{\text{газ}}c_{\text{пов}}} = \frac{f_{\text{адс}}}{f_{\text{газ}}f_{\text{пов}}} \exp \frac{q}{RT}, \quad (4.13)$$

где $f_{\text{газ}}$, $f_{\text{адс}}$, $f_{\text{пов}}$ – суммы состояний газообразных молекул, адсорбированных молекул и свободных площадок поверхности соответственно; q – теплота адсорбции, экстраполированная к 0 К;

$$f_{\text{газ}} = \frac{(2\pi mk^*T)^{3/2}}{h^3} b_{\text{газ}}, \quad (4.14)$$

где $b_{\text{газ}}$ – внутренние суммы состояний вращения и колебания. Практически надо учитывать только суммы состояний вращения, так как колебательные суммы состояний при температуре адсорбции обычно близки к единице.

Для случая локализованной адсорбции, т.е. отсутствия поступательного движения, $f_{\text{адс}} = b_{\text{адс}}$ – внутренним суммам состояний.

Отношение поверхностных концентраций можно выразить через степень заполнения: $c_{\text{адс}}/c_{\text{пов}} = \theta / (1 - \theta)$, концентрацию в газовой фазе – через давление: $c_{\text{газ}} = P/k^*T$; тогда из (4.13) следует

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = \frac{h^3}{(2\pi m)^{3/2} (k^*T)^{5/2}} \frac{b_{\text{адс}}}{b_{\text{газ}}} \exp\left(\frac{q}{RT}\right) P = bP \quad (4.15)$$

или

$$\theta = bP / (1 + bP), \quad (4.12)$$

где

$$b = \frac{h^3}{(2\pi m)^{3/2} (k^*T)^{5/2}} \frac{b_{\text{адс}}}{b_{\text{газ}}} \exp \frac{q}{RT}. \quad (4.16)$$

В случае нелокализованной адсорбции адсорбированное состояние можно рассматривать как двумерный газ, молекулы которого обладают двумя степенями свободы поступательного движения. Равновесие между этим адсорбированным состоянием и газом выразится уравнением

$$\frac{c_{\text{адс}}}{c_{\text{газ}}} = \frac{f_{\text{адс}} (1 - \theta)}{f_{\text{газ}}} \exp \frac{q}{RT}, \quad (4.17)$$

где $(1 - \theta)$ – доля свободной поверхности, по которой происходит двумерное движение молекул; $f_{\text{газ}}$ – имеет то же значение, что и в уравнении (4.14); $f_{\text{адс}}$ включает дополнительно сумму состояний двумерного движения вдоль поверхности:

$$f_{\text{адс}} = \frac{2\pi mk^*T}{h^2} b_{\text{адс}};$$

$c_{\text{адс}} = \theta\nu$, где ν — число мест на единице поверхности (см^{-2}), на которых может происходить адсорбция при исходных допущениях Лэнгмюра: $\nu = 1/s_0$, где s_0 — площадь (см^2), занимаемая одной молекулой.

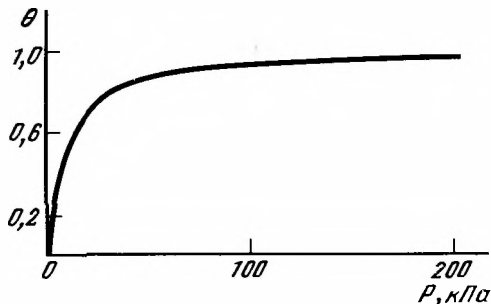
Подставив значения $f_{\text{адс}}$ и $f_{\text{газ}}$ в (4.17), находим

$$\frac{\theta}{1-\theta} \frac{h}{(2\pi m)^{3/2} (k^*T)^{3/2} \nu} \frac{b_{\text{адс}}}{b_{\text{газ}}} \exp\left(\frac{q}{RT}\right) P = bP, \quad (4.18)$$

т.е. получаем то же выражение, что и в случае локализованной адсорбции, но с другим значением b .

При равной величине теплоты адсорбции коэффициент адсорбции в случае нелокализованной адсорбции приблизительно в 200 раз выше, чем при локализованной. Это вызвано большей величиной энтропии адсорбированных молекул при отсутствии локализации.

Рис. 4.9. Теоретическая изотерма Лэнгмюра для адсорбции водорода на платине ($T = 373 \text{ К}$; $Q = 42 \text{ кДж/моль}$, $\Delta S = 92 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$)



Зависимость степени заполнения поверхности или пропорциональной ей величины — количества адсорбированного вещества — от давления согласно уравнению (4.12) изображается кривой, имеющей вначале участок, близкий к линейному и асимптотически приближающийся при высоких давлениях к прямой, параллельной оси абсцисс (рис. 4.9). Предельная величина адсорбции, достигаемая при бесконечном давлении, отвечает завершению покрытия поверхности монослоем адсорбата и может быть определена из линейной формы уравнения Лэнгмюра.

Определенная таким образом величина монослоя a_M (моли адсорбата на 1 г адсорбента) дает возможность вычислить удельную поверхность образца

$$s = a_M N s_0, \quad (4.19)$$

где N — число Авогадро; s_0 — площадь, приходящаяся на одну молекулу в монослое, приближенно она может быть рассчитана из плотности адсорбата в жидком состоянии, более точно — из экспериментального определения адсорбции на образцах с известной величиной поверхности (таблица величин s_0 для различных адсорбатов дана в обзоре [38]).

К сожалению, действительная форма изотермы физической адсорбции отвечает уравнению Лэнгмюра только в начальной части при малых степенях заполнения. В дальнейшем наблюдаются значительные отклонения.

На рис. 4.10 изображена типичная s -образная изотерма полимолекулярной физической адсорбции азота на непористом порошке сажи [14]. После первоначального крутого подъема при возрастании относительного давления P/P_s (P — измеряемое равновесное давление, P_s — давление насыщенного пара при температуре опыта 77 К) изотерма переходит в пологий прямолинейный участок, а затем снова круто поднимается вверх. Первоначально Брунауэром и Эмметом [39] было сделано предположение, что точка перехода от крутого подъема к прямолинейному участку (так называемая точка B) приблизительно соответствует завершению статистического монослоя молекул адсорбата на поверхности адсорбента. По ординате точки B с помощью уравнения (4.19) может быть вычислена величина поверхности. Фиксация точки B на экспериментальных изотермах не всегда однозначна и не может служить надежным критерием определения поверхности.

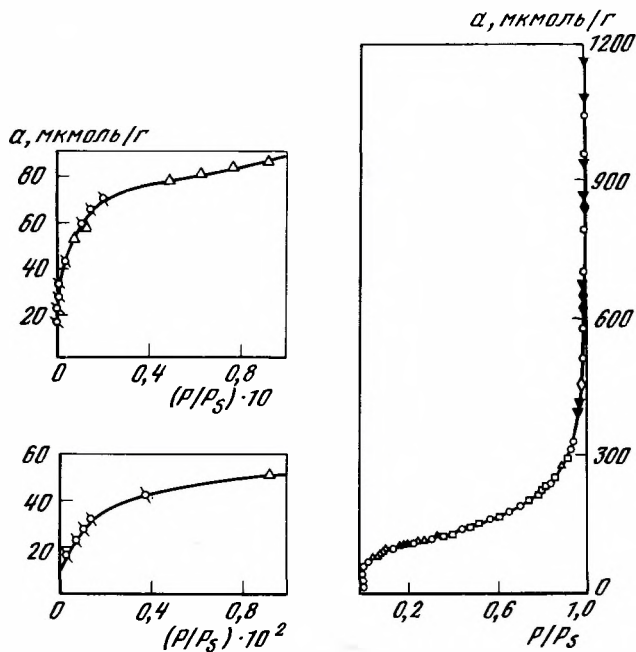


Рис. 4.10. Изотерма полимолекулярной физической адсорбции пара азота на термической саже с размером частиц более 300 нм

Начальный участок изотермы, изображенный в крупном масштабе (внизу слева), имеет форму изотермы Лэнгмюра. Разными знаками обозначены независимые серии измерений; черные точки — десорбция

Форма экспериментальной изотермы с возрастанием адсорбции при повышенных давлениях свидетельствует об образовании второго и последующих адсорбционных слоев еще до завершения первого.

4.3.2. Изотерма полимолекулярной адсорбции

Брунауэр, Эммет и Теллер [40] разработали теорию полимолекулярной адсорбции, применив теоретическую модель Лэнгмюра (однородная поверхность, отсутствие бокового взаимодействия адсорбированных молекул), но отказавшись от постулированного в ней ограничения адсорбции только одним слоем и введя таким образом предположение о возможности образования второго и последующих адсорбционных слоев (модель БЭТ). Чтобы получить простое уравнение изотермы адсорбции, было сделано допущение, что при адсорбции молекул во втором и любом последующем слое выделяется одинаковая теплота, равная теплоте конденсации. При выводе уравнения имелось в виду, что молекулы адсорбата не заполняют на поверхности последовательно слой за слоем, а могут еще до завершения одного сплошного слоя уже занимать места в следующих адсорбционных слоях. Уравнение полимолекулярной адсорбции в линейной форме имеет следующий вид:

$$\frac{P/P_s}{a(1 - P/P_s)} = \frac{1}{a_M C} + \frac{C - 1}{a_M C} \frac{P}{P_s} \quad (4.20)$$

Здесь a — равновесная величина адсорбции, измеренная при давлении $P = P_s$; a_M — емкость монослоя; C — константа, зависящая от теплоты адсорбции и температуры опыта. Экспериментальные данные, выраженные в виде функции величины $\frac{P/P_s}{a(1 - P/P_s)}$ от P/P_s , обычно укладываются на прямую линию. Чем круче изотерма (более высокое значение C), тем более интервал применимости сдвинут в область низких P/P_s .

Для многих систем, изученных первоначально авторами теории, она оправдывается в области $P/P_s = 0,05 \div 0,35$. Из наклона прямой и отрезка, отсекаемого ею на оси ординат, вычисляются обе константы: C и a_m . Константа a_m дает возможность по уравнению (4.19) определить удельную поверхность адсорбента или катализатора, причем получаются величины, близкие к вычисленным из точки B (см. раздел 4.3.1). Абсолютная точность метода, оцененная на основании сравнения с удельной поверхностью образцов, определенной другими независимыми методами, составляет 10–15%. Относительная точность, имеющая наиболее важное значение в большинстве исследований, определяется экспериментальной точностью измеренной величины адсорбции и для стандартного объемного метода измерений составляет 1–3%. В качестве адсорбата рекомендовано [40] применять азот, для которого $s_0 = 0,162 \text{ нм}^2$. В последнее время все больше исследователей считают, что вместо азота, имеющего значительный квадрупольный момент (и, значит, проявляющего известную специфичность адсорбционного взаимодействия) и эллипсоидную форму молекулы, следует применять аргон, практически нечувствительный к полярности поверхности и имеющий строго сферическую симметрию электронного облака атома. Для аргона $s_0 = 0,176 \text{ нм}^2$ [9].

Совершенно ясно, что теория и метод БЭТ почти всегда применяют в условиях, когда ни одно из принятых авторами допущений не выполняется: Реальные адсорбенты и катализаторы, как правило, имеют неоднородную поверхность. Молекулы, адсорбированные на этой поверхности, взаимодействуют друг с другом. Теплоты, выделяемые при адсорбции второго и последующего слоев молекул, не равны друг другу и не равны теплоте конденсации пара в объемной фазе. Кроме того, в модели БЭТ скрыто неявное допущение о постоянстве величины адсорбирующей поверхности. В действительности для пористых тел по мере адсорбции поверхность блокируется ранее поглощенными молекулами. Если для крупнопористых адсорбентов этот эффект в области применения уравнения БЭТ незначителен, то для тонкопористых он может приводить к существенным ошибкам [14, 15].

Тем не менее, вероятно, в результате взаимной компенсации нарушений уравнение БЭТ, примененное к адсорбционным данным, полученным для реальных твердых тел, дает разумные величины поверхности, находящиеся в хорошем соответствии практически во всех случаях с измерениями другими независимыми методами [33, 41]. Имея в виду его недостаточную теоретическую обоснованность и значительные отклонения реального процесса адсорбции от постулированной модели, большинство исследователей считают уравнение БЭТ удачной полуэмпирической формулой, просто и достаточно точно связывающей величину адсорбции с количеством молекул, требующихся для монослойного покрытия поверхности.

4.3.3. Современные формы применения метода БЭТ для измерения поверхности

Можно без преувеличения сказать, что метод БЭТ оказал глубокое влияние на развитие теории и практики катализа, позволив установить прямое количественное соответствие между скоростью каталитических процессов и величиной поверхности катализаторов. В настоящее время ни одно сколько-нибудь серьезное исследование в этих областях не обходится без определений величины поверхности. Поэтому естественным было стремление усовершенствовать их методику и увеличить производительность установок. Эта работа велась в нескольких направлениях.

В первоначальном варианте нижняя граница дисперсности материалов, для которых метод мог еще применяться, соответствовала их удельной поверхности $0,15 \text{ м}^2/\text{г}$ [33]. Этот предел определялся чувствительностью объемных адсорбционных установок, в которых измерялась адсорбция азота при температуре его кипения. Вутен и Браун [42], а затем Биби с сотр. [43] применили в качестве адсорбатов пары веществ с малой упругостью пара, а именно: бутан ($P_s = 22,7 \text{ Па}$ при 157 К), этилен ($P_s = 4,07 \text{ Па}$ при 90 К) и криптон ($P_s = 347 \text{ Па}$ при 77 К). Из них наибольшее значение получило измерение адсорбции криптона. Переход в область низких давлений позволяет резко повысить чувствительность метода. Использование ксенона [44], имеющего $P_s = 0,267 \text{ Па}$ при 77 К , дало еще более чувствительный метод. Если сочетать применение адсорбатов, имеющих низкую упругость пара, с точной регистрацией количества мо-

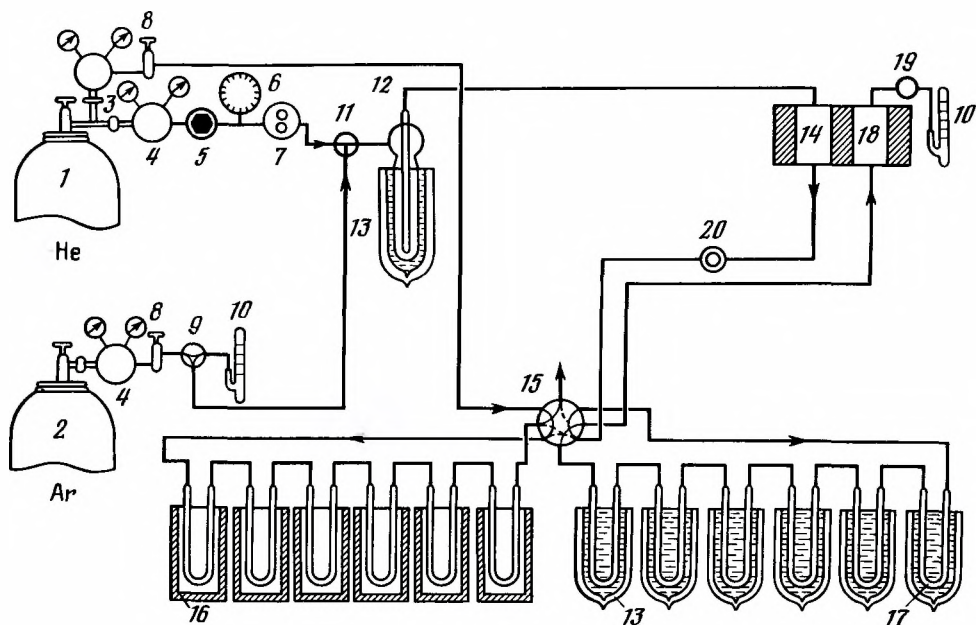


Рис. 4.11. Принципиальная схема хроматографической установки для определения поверхности 1, 2 — баллоны; 3 — тройник; 4 — редуктор; 5 — регулятор давления; 6 — манометр; 7 — регулятор расхода; 8 — вентиль тонкой регулировки; 9 — трехходовой кран; 10 — пленочные расходомеры; 11 — Т-образный трехходовой кран; 12 — ловушка; 13 — сосуд Дьюара; 14, 18 — сравнительная и измерительная ячейки катарометра; 15 — восьмиходовой кран; 16 — электрическая печь; 17 — адсорбер; 19 — запорный кран; 20 — дозирующее устройство

лекул в газовой фазе, например, с помощью радиоактивных счетчиков (используя в качестве адсорбатов ^{85}Kr или ^{133}Xe), то удастся измерить поверхность образца, равную всего нескольким квадратным сантиметрам. Достаточно полный обзор методов определения малых удельных поверхностей дан в работе [45].

Затрата времени на измерения и расчеты значительно снижается, если не определять каждый раз константу C , как описано в предыдущем разделе, а принять ее для данного адсорбата постоянной и независимой от химической природы твердого тела [46]. Тогда в уравнении (4.20) остается только одна неизвестная величина, а именно a_M , которую можно вычислить, имея лишь одну экспериментальную точку.

Значительное усовершенствование было достигнуто при применении аппаратуры и принципов газовой хроматографии [47]. Величина адсорбции измеряется по изменению концентрации адсорбата в потоке газа-носителя, проходящем через образец. Благодаря высокой чувствительности детекторов удается фиксировать весьма небольшие изменения концентрации. По форме кривых в полученных хроматограммах или по площади пиков рассчитываются равновесные величины адсорбции и по ним — величины поверхности. В современных хроматографических установках эту операцию выполняет интегратор. Хроматографические установки измерения поверхности по сравнению с вакуумными много проще в конструкции и монтаже, не содержат ртути и не требуют квалифицированного обслуживания, не уступая им в точности.

Из различных хроматографических методов наиболее надежным и универсальным оказался метод тепловой десорбции [48]. Применение в качестве адсорбата аргона [49] вместо азота [48] дает более точные результаты.

На рис. 4.11 приведена схема хроматографической установки для измерения поверхности по тепловой десорбции аргона [49]. Благодаря совмещению отдельных операций производительность установки достигает 18 образцов за рабочий день.

В последнее время выпускаются объемные адсорбционные установки, снабженные ЭВМ, задающими программу измерений и обрабатывающими результаты, что обеспечивает высокую производительность определений поверхности.

Таблица 4.2

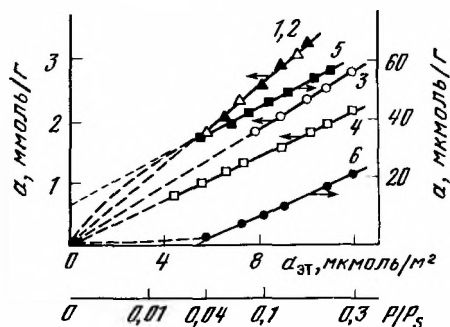
Площади (нм^2), занимаемые молекулами азота, аргона и криптона в монослое на поверхностях различной химической природы [50]

Адсорбенты	$s_0(\text{N}_2)$	$s_0(\text{Ar})$	$s_0(\text{Kr})$
Гидратированные кремнеземы, γ - и θ -оксид алюминия	0,16	0,18	0,21
Термическая сажа			
Дегидратированные кремнеземы	0,21	0,18	0,21
Анализ	0,16	0,18	0,22
Порошки металлов (палладий, железо, платина)	—	0,18	—
Корунд	0,13	0,15	—
Органические полимеры	0,28	0,25	0,30

Большую надежность обеспечивает сравнительный метод измерения поверхности, заключающийся в сравнении адсорбции на изучаемом образце и на эталоне, поверхность которого известна в результате измерений различными надежными методами. На рис. 4.12 изображены сравнительные графики адсорбции аргона на ряде адсорбентов различной химической природы [50]. На оси абсцисс отложены величины адсорбции на эталоне, а по оси ординат — на исследуемом образце. Если изотермы адсорбции на эталоне и на образце аффинны, то экспериментальные точки располагаются на прямой, проходящей через начало координат, и тангенс угла ее наклона численно равен удельной поверхности образца. Часто наблюдаются отклонения от аффинности, связанные с различием теплот взаимодействия адсорбата с разными поверхностями, что приводит к различиям в плотности заполнения поверхности, т.е. к разным значениям s_0 одного и того же адсорбата. Отсюда получаются выпуклые или вогнутые формы линий на сравнительном графике. Но и в этих случаях в области больших относительных давлений, когда адсорбция имеет полислойный характер, на графике появляются прямолинейные участки, наклон которых определяет искомую поверхность.

Рис. 4.12. Сравнительный график для адсорбции аргона на гидратированном (1, 2) силикагелях, γ -оксиде алюминия (3), металлическом железе (4), корунде (5) и тефлоне (6)

Эталон — крупнопористый гидратированный силикагель



Исследования, проведенные сравнительным методом, показали, что площади, занимаемые молекулами адсорбатов, не постоянны, а могут несколько изменяться в зависимости от химической природы поверхности (табл. 4.2).

4.4. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ НОСИТЕЛЕЙ И КАТАЛИЗАТОРОВ

Пористая структура является очень важным свойством промышленных катализаторов. Она определяет не только развитие внутренней поверхности катализатора, но и диффузионные процессы, характеризующие степень использования этой внутренней поверхности для протекания каталитического процесса. Для каждого катализатора в зависимости от его активности и кинетических характеристик реакции может быть установлена оптимальная пористая структура. В большинстве случаев оптимальной

является бидисперсная структура, включающая как тонкие поры, образующие внутреннюю поверхность, так и крупные, облегчающие диффузию реагентов и продуктов внутрь зерна. После химического состава пористая структура является важнейшим свойством, обуславливающим качество катализаторов. Поэтому определение ее необходимо как при проведении исследовательских работ по изысканию и характеристике катализаторов, так и при контроле производства промышленных катализаторов.

4.4.1. Определение средних характеристик пористости

Общий объем пор определяют весьма несложными измерениями кажущейся и истинной плотности. Кажущейся плотностью называется частное от деления массы гранулы на ее объем. Определение объема гранулы производится с помощью несмачивающей жидкости, чаще всего ртути. Если dilatometer заполнить один раз ртутью, а другой раз образцом и ртутью (под вакуумом) до одного и того же объема и взвесить заполненный и пустой dilatometer, то легко вычислить (зная плотность ртути) объем гранулы и ее кажущуюся плотность [51]. Можно использовать удобный прибор для определения кажущейся плотности, описанный Горошко [52].

Истинная плотность обычно находится из таблиц в справочниках, и только в редких случаях возникает необходимость в ее экспериментальном определении. Это определение может быть сделано на тех же приборах, которые применяются для определения кажущейся плотности, но вместо ртути берут смачивающую жидкость, например бензол. Более точно истинную плотность можно определить, используя в качестве заполняющей среды газ, лучше всего гелий [53, 54].

Общий объем пор V_{Π} вычисляется по уравнению

$$V_{\Pi} = 1/\delta_{\text{каж}} - 1/\delta_{\text{ист}}, \quad (4.21)$$

где $\delta_{\text{каж}}$ и $\delta_{\text{ист}}$ — кажущаяся и истинная плотности.

Пористость ϵ получают из соотношения

$$\epsilon = V_{\Pi} / (V_{\Pi} + V_{\text{М}}), \quad (4.22)$$

где $V_{\text{М}}$ — объем материала. Так как $V_{\text{М}} = 1/\delta_{\text{ист}}$, то

$$\epsilon = (\delta_{\text{ист}} - \delta_{\text{каж}}) / \delta_{\text{ист}}. \quad (4.23)$$

Параметры V_{Π} и s могут быть использованы для простой оценки среднего размера пор, если их геометрия известна или если пористая структура с большей или меньшей точностью аппроксимируется одной из моделей.

Из соотношения поверхности $s = 2\pi r l$ и объема $V_{\Pi} = \pi r^2 l$ цилиндра (l — его длина) следует

$$r = 2V_{\Pi}/s. \quad (4.24)$$

Это выражение очень часто встречается в прежних работах ввиду широкого использования модели цилиндрических пор.

Полуширина χ щелевых пор может быть вычислена из элементарного соотношения $V_{\Pi} = s\chi$, где

$$\chi = V_{\Pi}/s. \quad (4.25)$$

Для радиуса горла пор r_1 в монодисперсных глобулярных системах с правильной и случайной упаковками глобул найдено соотношение [21, 22]

$$r_1 = 1,4 V_{\Pi}/s. \quad (4.26)$$

4.4.2. Определение структуры пор методом капиллярной конденсации

На рис. 4.13 показаны изотермы адсорбции пара *n*-пентана в расчете на 1 м² поверхности на молотом кварце, плавленных шариках кварцевого стекла и на силикагеле. Природа поверхности для всех трех адсорбентов одинакова. Поэтому все три изотермы совпадают в начальной области давлений и для двух непористых адсорбентов — во всей области давлений. Для мезопористого адсорбента — силикагеля, однако, уже

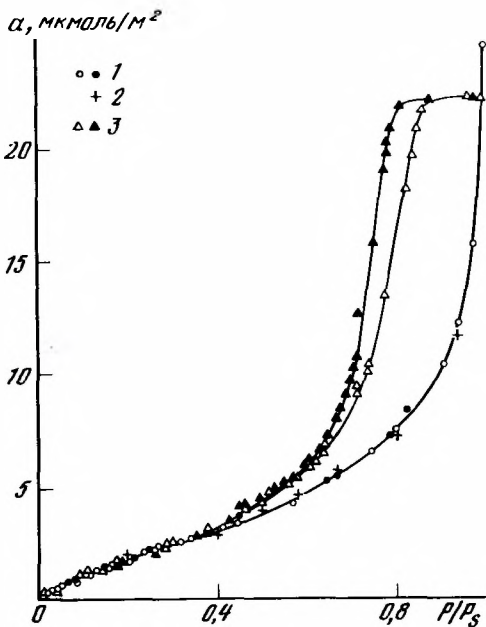


Рис. 4.13. Удельные изотермы адсорбции пара *n*-пентана при 298 К в расчете на 1 м² поверхности на молотом кварце (1), на плавных шариках кварцевого стекла (2), на силикагеле (3) [1]. Черные точки — десорбция [7]

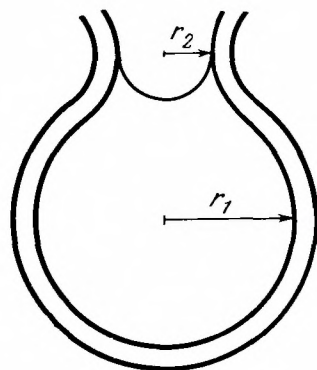


Рис. 4.14. Схематическое изображение бутылкообразной поры
 r_1 — радиус кривизны сферической поверхности адсорбционной пленки в полости поры; r_2 — радиус кривизны полусферического мениска капиллярного конденсата в горле поры

начиная с $P/P_s = 0,4$ наблюдается значительный рост адсорбции по сравнению с непористыми. Кроме того, для него ветви адсорбции и десорбции на определенном участке не совпадают, наблюдается гистерезис.

Теория капиллярной конденсации объясняет эти особенности тем, что в порах адсорбента адсорбционная пленка, образовавшаяся в результате начального сорбционного процесса, имеет вогнутую поверхность, давление насыщенного пара адсорбата над которой меньше, чем давление насыщенного пара над плоской поверхностью жидкости, и тем меньше, чем больше кривизна поверхности. Поэтому при постепенном повышении давления пара в процессе измерения изотермы адсорбции, как только будет достигнуто состояние, при котором пар окажется насыщенным по отношению к вогнутой поверхности адсорбционной пленки, произойдет его конденсация и заполнение конденсатом тех пор, для которых указанное условие будет выполняться. Таким образом, в дополнение к чисто адсорбционному процессу поглотится некоторое количество пара, что и приведет к более высокой по сравнению с непористым адсорбентом изотерме. Так как форма и кривизна мениска часто отличаются в прямом (адсорбционном) и обратном (десорбционном) процессах, кривые конденсации и испарения не совпадают, на изотермах образуется гистерезисная петля [55, 56]. Особенно наглядно это видно на примере открытых цилиндрических пор. В них поверхность адсорбционной пленки имеет кривизну цилиндра, вдвое меньшую (для того же размера пор), чем кривизна сферического мениска. Поэтому для заполнения пор капиллярным конденсатом необходимо большее давление, чем при их опорожнении, когда в устье заполненных пор образуется полусферический мениск. Более строгое описание капиллярно-конденсационного процесса дано в работе [27].

Объяснение гистерезиса в бутылкообразных порах дано Мак-Бэном [57]. Согласно его теории, заполнение таких пор происходит при давлении пара, соответствующем кривизне $1/r_1$ сферической поверхности адсорбционной пленки в полости поры, а их опорожнение — в соответствии с кривизной $1/r_2$ полусферического мениска,

образующегося при испарении капиллярного конденсата в горле поры (рис. 4.14). Не столь очевидна причина капиллярной конденсации и гистерезиса в пористых системах, состоящих из касающихся шаров, поскольку адсорбционная пленка на них имеет выпуклую форму.

Радушкевич [58, 59] показал, что в кольцевой поре вблизи точки контакта шаров образуется седловидный мениск со сложным геометрическим профилем, обусловленным требованием равной кривизны в любой точке его поверхности. Два главных радиуса кривизны такого мениска имеют противоположный знак. Тем не менее суммарная кривизна в каждой его точке соответствует вогнутой поверхности, что и обеспечивает развитие процесса капиллярной конденсации в такой системе. При увеличении относительного давления, как показано Карнауховым [16], седловидные мениски, продвигаясь к центру поры, в конце концов сливаются друг с другом, что приводит к скачкообразному заполнению капиллярным конденсатом всей поры целиком. Поскольку момент слияния соответствует кривизне седловидного мениска, меньшей, чем кривизна приблизительно полусферического мениска, образующегося в горле такой поры при испарении капиллярного конденсата, конденсация и опорожнение происходят при разных давлениях, что и дает петлю гистерезиса на изотермах.

На изотермах адсорбции для тонкопористых силикагелей (рис. 4.15, изотерма для образца 8) капиллярно-конденсационный гистерезис мало развит из-за преобладания чисто адсорбционного процесса и смещен в сторону малых давлений пара. По мере увеличения размера пор гистерезисная петля увеличивается в соответствии с увеличением вклада капиллярной конденсации и сдвигается в сторону высоких давлений пара. При дальнейшем увеличении размера пор петля, приближаясь к прямой $P/P_s = 1$, сужается и для особо широкопористых адсорбентов может совсем выродиться.

Качественное описание капиллярной конденсации дается уравнением Кельвина

$$\ln \frac{P}{P_s} = -\frac{1}{2} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \frac{2\sigma V_{\text{мол}}}{RT} = -\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \frac{\sigma V_{\text{мол}}}{RT}, \quad (4.27)$$

в котором P/P_s — относительное давление пара адсорбата; σ и $V_{\text{мол}}$ — поверхностное натяжение и мольный объем жидкого адсорбата; T — абсолютная температура; $1/2 (1/r_1 + 1/r_2)$ — кривизна мениска с главными радиусами кривизны r_1 и r_2 . Для сферического мениска $r_1 = r_2$ и уравнение (4.27) преобразуется в

$$\ln(P/P_s) = -2\sigma V_{\text{мол}} / (rRT). \quad (4.28)$$

Для цилиндрического мениска $r_2 = \infty$ и

$$\ln(P/P_s) = -\sigma V_{\text{м}} / (rRT). \quad (4.29)$$

Конденсация на седловидном мениске описывается довольно сложными уравнениями, выведенными Радушкевичем [58, 59]. Приближенно, но с достаточной точностью она может быть описана уравнением (4.27), в котором главные радиусы кривизны r_1 и r_2 имеют противоположные знаки [60].

При использовании капиллярной конденсации определяются два параметра пористой структуры — объем пор и их размер. Объем пор находится из величины сорбции, если принять, что адсорбированное вещество имеет плотность нормальной жидкости; размер пор вычисляется из уравнения Кельвина (4.27) на основе принятой модели пористой структуры.

Особенность капиллярной конденсации состоит в том, что она практически всегда сочетается с полимолекулярной адсорбцией. Поэтому при определении обоих параметров необходимо вводить довольно значительные поправки на этот сопутствующий процесс. Из всего объема адсорбата, находящегося в адсорбенте при данном P/P_s , необходимо вычесть объем адсорбционной пленки в свободных от капиллярного конденсата порах, чтобы получить объем заполненных пор. Поправка, вводимая при вычислении размера пор, учитывает, что определяемый из уравнения Кельвина радиус r_K меньше радиуса пор r_n на толщину адсорбционной пленки t :

$$r_n = r_K + t. \quad (4.30)$$

Обе поправки — для объема и радиуса пор — вводятся на основании опытов с непорис-

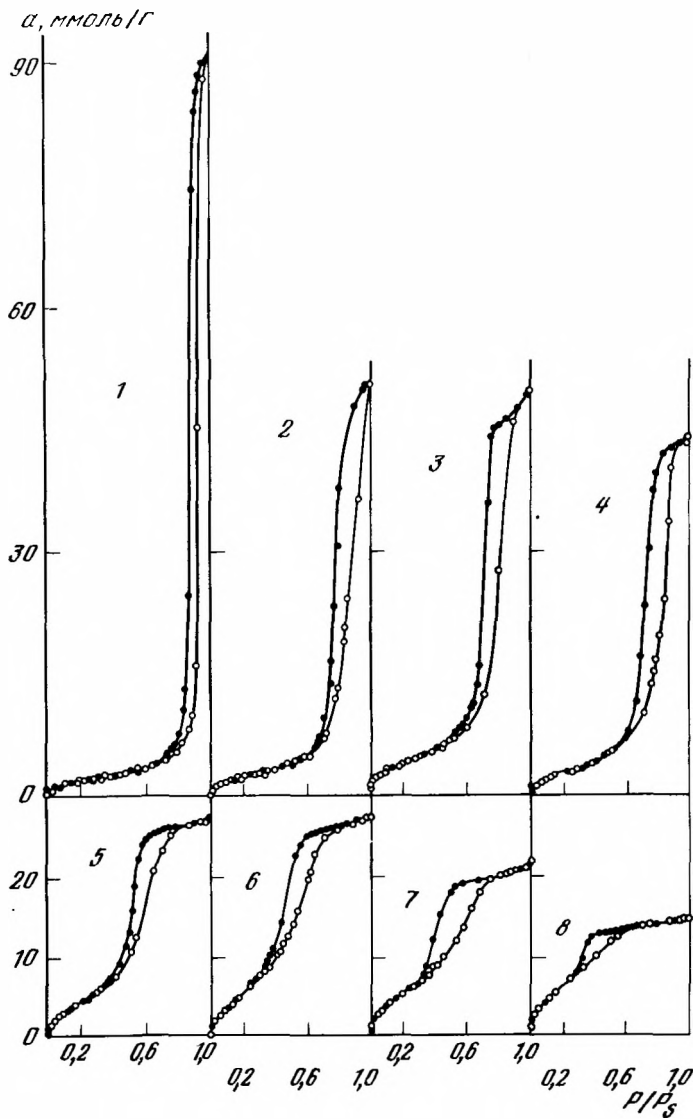


Рис. 4.15. Изотермы адсорбции пара воды на силикагелях с различной пористой структурой. Размер пор и их объем постепенно уменьшаются при переходе от образца 1 к образцу 8. Черные точки — десорбция [7]

тыми или очень крупнопористыми адсорбентами той же природы, для которых вклад капиллярной конденсации отсутствует или пренебрежимо мал, и весь поглощенный адсорбат можно отнести за счет процесса чистой адсорбции.

Наиболее детально методика расчета пористой структуры разработана для модели цилиндрических пор. В большинстве работ используют метод Баррета, Джойнера и Халенды [61] или Доллимора и Хила [62], в котором рассматриваются последовательные десорбционные состояния начиная от полного заполнения пор и кончая полным опорожнением от капиллярного конденсата наиболее тонких пор. Более простой метод расчета предложен Дубининым [63–65].

Результаты расчета по любому из методов наносятся на график в виде так называемой интегральной кривой (рис. 4.16, а) зависимости суммарного (кумулятивного) объема пор от их радиуса. При графическом дифференцировании этой кривой полу-

чается дифференциальная кривая распределения размеров пор (рис. 4.16, б), из которой ясно видны весь интервал радиусов пор в данном образце и вклад пор каждого размера в общий объем пор. Максимуму кривой соответствует преобладающий размер пор.

При заведомо щелевидной форме пор для расчета их размеров применяется уравнение (4.29). Описана методика расчета распределения объема таких пор по их размерам [66, 67].

Значительное влияние на процесс капиллярной конденсации может оказывать взаимосвязь в системе пор различного размера [26–28, 68–71]. В ряде работ рассматривается процесс испарения капиллярного конденсата из зерна катализатора с заданным распределением взаимосвязанных пор [24, 25].

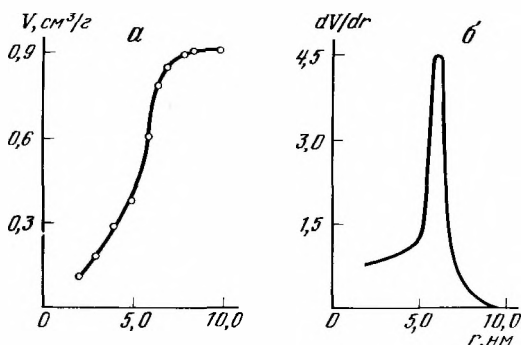


Рис. 4.16. Интегральная (а) и дифференциальная (б) кривые зависимости объема пор от их радиуса для силикагеля, полученные по капиллярной конденсации бензола

Метод капиллярной конденсации широко применяется для изучения мезопористой структуры адсорбентов и катализаторов. Нижний предел его применимости связан с критической кривизной мениска, при которой капиллярные силы, стремящиеся разорвать жидкий конденсат, становятся соизмеримыми с противодействующими силами сцепления молекул. Эта кривизна соответствует минимально измеренному среднему радиусу пор около 1,5 нм [72, 73].

Верхний предел определяется главным образом экспериментальной точностью измерений, при которой еще возможно зафиксировать различие между адсорбционной и десорбционной ветвями изотермы в непосредственной близости от прямой $P/P_s = 1$. При современной точности измерений он оценивается величиной порядка $r = 100$ нм. Вне этих пределов возникает необходимость в применении других методов. Для пор большого размера наиболее подходящ метод ртутной порометрии. В последнее время эти методы исследования пористой структуры катализаторов успешно сочетаются с методом электронной микроскопии.

Дополнительные трудности возникают при изучении структуры микропор, так как в них капиллярная конденсация не протекает. В микропорах фактически весь объем пор находится в зоне действия силового поля поверхности.

Для описания адсорбционного равновесия в микропорах была развита теория объемного заполнения микропор (ТОЗМ), приводящая к уравнению [74]

$$V = V_0 \exp [- (A/E)^n]. \quad (4.31)$$

Здесь V — объем адсорбированного вещества с учетом изменения его плотности при заполнении микропор; V_0 — предельный объем адсорбционного пространства, примерно равный объему микропор; A — дифференциальная молярная работа адсорбции, $A = RT \ln (P/P_s)$, именно через это выражение может быть найдена зависимость V от P/P_s ; E — характеристическая энергия адсорбции, энергетический параметр уравнения ТОЗМ (термодинамический анализ [75] показал, что E близка к чистой дифференциальной теплоте адсорбции при степени заполнения $\theta = V/V_0 = 0,37$, а экспериментальными измерениями [76] установлено, что E линейно связана с дифференциальной теплотой адсорбции); n — показатель степени уравнения, для большинства активированных углей равен 2, для цеолитов в зависимости от их типа $n = 2 \div 5$.

Уравнение (4.31) используется для исследования структуры микропор активных

углей (на примере адсорбции стандартного пара бензола) следующим образом [77]. Из двух параметров уравнения (при известном n) — V_0 и E , легко определяемых по экспериментальным данным из его линейной формы, V_0 прямо дает объем микропор. Еще ранее качественно было установлено, что характеристическая энергия E обратно пропорциональна размеру пор:

$$\chi = K/E, \quad (4.32)$$

где χ — полуширина щелевидных пор в принятой для углей модели. Дубинин и Стёкли [78] на основе сопоставления χ , измеренной методом молекулярных щупов, для одного из образцов активных углей с величиной E для бензола нашли, что $K \approx 13$, если χ выражено в нм, а E — в кДж/моль.

Обе найденные величины — V_0 (см³/г) и χ (нм) — дают возможность вычислить поверхность плоскопараллельных щелевидных микропор s (м²/г):

$$s = 10^3 V/\chi. \quad (4.33)$$

4.4.3. Определение структуры макропор

Если пористую гранулу адсорбента или катализатора поместить в герметическую ампулу и откачать воздух, находящийся в ней, а затем с помощью специального устройства заполнить ампулу ртутью, то последняя будет лишь облегать гранулу со всех сторон, не входя в ее поры, даже если они будут очень широки. Для заполнения пор необходимо приложить внешнее давление. При этом последовательно будут заполняться ртутью сначала очень широкие поры, затем все более узкие в строгом соответствии с давлением. Атмосферное давление обычно достаточно для заполнения лишь самых крупных пор, поэтому ампулу помещают в стальную бомбу и после герметизации повышают в ней давление до значений, составляющих сотни тысяч килопаскалей (несколько тысяч атмосфер), чтобы заполнить поры в грануле вплоть до размера в несколько нанометров.

Теория заполнения цилиндрических пор несмачивающей жидкостью была развита Уошберном [79]. Давление P , которое необходимо приложить, чтобы заполнить поры радиуса r , зависит от поверхностного натяжения жидкости σ и от краевого угла θ , определяемого химической природой жидкости и твердого тела:

$$P = -2\sigma \cos \theta / r. \quad (4.34)$$

Для ртути при 298 К принимают $\sigma = 0,471$ Н/м, θ для большей части твердых тел варьируется от 135 до 150° [80]. Согласно этой формуле при атмосферном давлении (0,1 МПа) и $\theta = 140^\circ$ заполняются ртутью все цилиндрические поры с радиусом больше 7600 нм и при ~ 300 МПа (~ 3000 атм) — все поры с радиусом больше $\sim 2,5$ нм.

Эта формула нашла широкое применение, хотя уже при первом практическом использовании теории Риттер и Дрейк [81] обратили внимание на возможные ошибки, возникающие при применении модели Уошберна к реальным пористым телам. В цилиндрической поре ртуть заполняет все ее сечение целиком. Если пора имеет треугольное, прямоугольное или сечение сложного профиля, например такое, как в пористом теле, образованном контактирующими частицами, то ртуть не заполняет все сечение пор или проходов между частицами (рис. 4.17) и в результате при каждом равновесном давлении в такой системе имеются три поверхности раздела: жидкость—твердое тело (жт), жидкость—пар (жп) и твердое тело—пар (тп). Баркер и Инглс [82], а вслед за ними Майер и Стоу [83, 84], рассмотрев равновесие трех фаз, вывели более общее уравнение

$$P = \sigma (L_{жп} - L_{жт} \cos \theta) / F. \quad (4.35)$$

Здесь L — периметр сечения ртутного тела в поре, индексы указывают на соответствующую часть этого периметра; F — площадь этого сечения. Уравнение (4.34) получается из (4.35) при $L_{жп} = 0$, $L_{жт} = 2\pi r$ и $F = \pi r^2$. Для щелевидных пор $L_{жп} = 0$, $L_{жт} \approx 2l$ и $F = 2\chi l$, где l и χ — длина и полуширина поры соответственно. Для них

$$P = -\sigma \cos \theta / \chi. \quad (4.36)$$

В случае, если жидкость заполняет не все сечение поры, то $L_{жп} \neq 0$ и F не равно ее

полному сечению. Показано [83, 84], что для глобулярных систем минимум функции, выражаемой уравнением (4.35), соответствует тому критическому давлению, при котором ртуть прорывается через горло поры и скачкообразно заполняет ее полость. При таком давлении прорыва имеется определенное оптимальное соотношение $L_{жп}$ и $L_{жт}$. При дальнейшем повышении давления ртуть заполняет кольцевые поры, и это соотношение изменяется по мере продвижения ртути по направлению к точке контакта глобул.

По выведенным соотношениям [83, 84] можно с помощью ЭВМ рассчитать давление прорыва для данных параметров глобулярной структуры. Наибольший практический интерес представляет решение обратной задачи — по давлению прорыва определить размер сужений между глобулами, т.е. размер горла пор. Решение этой задачи

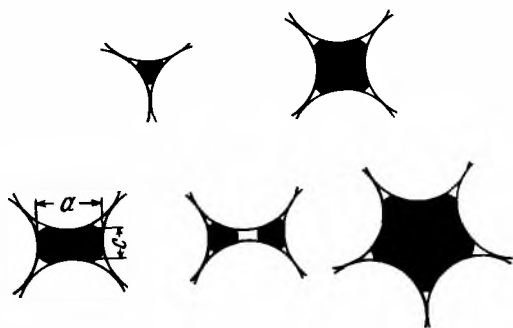


Рис. 4.17. Разрез горла поры в глобулярных системах с различной упаковкой частиц (зачернено сечение ртутного тела)

связано с весьма громоздкими вычислениями. В работе [85] найден простой приближенный метод. Оказалось, что если к полученным для глобулярной системы экспериментальным данным по вдавливанию ртути формально применить уравнение Юшберна, то вычисленный из него радиус приблизительно является радиусом вписанной в горло окружности. Таким образом, уравнение (4.34), будучи точным и теоретически обоснованным для цилиндрических пор, оказалось хорошим эмпирическим приближением для оценки размеров сужений между частицами в корпускулярных системах.

Метод ртутной порометрии позволяет изучать пористую структуру адсорбентов и катализаторов в значительно более широком интервале размеров пор, чем метод капиллярной конденсации. При варьировании давления вдавливания от 0,02 МПа (начальная высота столбика ртути в капилляре дилатометра) до ~300 МПа (3000 атм) происходит заполнение пор с эффективным радиусом (вычисленным по уравнению Юшберна) от 40 000 нм до ~2,5 нм, т.е. всех макропор и значительной части мезопор.

Необходимо отметить, что все сказанное выше о зависимости процесса десорбции капиллярного конденсата от взаимосвязи пор в зерне катализатора полностью относится и к процессу вдавливания ртути. Поэтому, если пользоваться той же терминологией, метод ртутной порометрии дает информацию скорее не о действительной структуре пор, а о распределении объема пор по их критическим размерам, т.е. тем размерам сужений, которые контролируют как процесс испарения капиллярного конденсата, так и процесс вдавливания ртути.

В заключение отметим, что здесь рассмотрены те аспекты адсорбции и пористой структуры, которые важны для катализа и особенно для практики приготовления катализаторов. Более подробно теория адсорбции изложена в специальной литературе [86, 87].

ЛИТЕРАТУРА

1. Темкин М.И., Кулькова Н.В. — Докл. АН СССР, 1955, Т. 105, № 5, с. 1021—1023.
2. Калиш Т.В., Бурштейн Р.Х. — Докл. АН СССР, 1951, т. 81, № 6, с. 1093—1096.
3. De Boer J.H. — Adv. Catal. and Relat. Subjects, 1956, vol. 8, p. 18—150.
4. London F. — Ztschr. Phys., 1930, Bd. 63, N 12, S. 245—279.
5. London F. — Ztschr. phys. Chem., 1931, Bd. 11, S. 222—251.
6. Honig J.M. — Ann. N.Y. Acad. Sci., 1954, vol. 58, p. 749—794.

7. *Киселев А.В.* — В кн.: Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел. М.: Изд-во АН СССР, 1958, т. 11, с. 47—49.
8. *Дзиско В.А., Карнаухов А.П., Тарасова Д.В.* Физико-химические основы синтеза окисных катализаторов. Новосибирск: Наука, 1978. 380 с.
9. *Карнаухов А.П.* Исследование геометрической структуры и сорбционных свойств дисперсных пористых тел: Дис. ... д-ра хим. наук. Новосибирск: Ин-т катализа СО АН СССР, 1972. 444 с.
10. *Киселев А.В.* — Успехи химии, 1956, т. 25, № 6, с. 705—747.
11. *Рыжак И.А.* Исследование генезиса морфологических структур гидроксидов и оксидов алюминия и железа: Дис. ... канд. хим. наук. Новосибирск: Ин-т катализа СО АН СССР, 1971. 122 с.
12. *Krivoruchko O.P., Zolotovskii B.P., Plyasova L.M.* et al. — React. Kinet. and Catal. Lett., 1982, vol. 21, p. 103—108.
13. *Лукьянович В.М.* Электронная микроскопия в физико-химических исследованиях. М.: Изд-во АН СССР, 1960. 305 с.
14. *Карнаухов А.П., Киселев А.В.* — Журн. физ. химии, 1960, т. 34, № 10, с. 2140—2155.
15. *Карнаухов А.П., Киселев А.В.* — Журн. физ. химии, 1970, т. 44, № 9, с. 2354—2360.
16. *Карнаухов А.П.* — В кн.: Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел. М.: Изд-во АН СССР, 1958, т. 2, с. 71—84.
17. *Рейбиндер П.А., Шукин Е.Д., Марголис Л.Я.* — Докл. АН СССР, 1964, т. 154, № 3, с. 695—698.
18. *Никитин Ю.С.* — В кн.: Основные проблемы теории физической адсорбции. М.: Наука, 1970. 303—304.
19. *Боресков Г.К.* — В кн.: Катализаторы и каталитические процессы. Новосибирск: Ин-т катализа СО АН СССР, 1977, с. 29—56.
20. *Спилько М.Г., Малиновская О.А., Бесков В.С.* — Хим. пром-сть, 1967, № 9, с. 642—647.
21. *Карнаухов А.П.* — Кинетика и катализ, 1971, т. 12, № 4, с. 1025—1033.
22. *Карнаухов А.П.* — Кинетика и катализ, 1971, т. 12, № 5, с. 1235—1242.
23. *Heech H., Laves F.* — Ztschr. Kristallogr., 1933, Bd. 85, N 5/6, S. 443—454.
24. *Dullien F.A.L., Chatzis I.* — J. Canad. Petrol. Technol., 1977, vol. 16, N 1, p. 97—108.
25. *Wall G.C., Brown R.J.C.* — J. Colloid and Interface Sci., 1981, vol. 82, N 1, p. 141—149.
26. *Хейфец Л.И., Неймарк А.В.* Многофазные процессы в пористых средах. М.: Химия, 1982. 320 с.
27. *Everett D.H.* — In: Characterization of porous solids: Proc. symp., 1978. L.: Soc. Chem. Industry, 1970, p. 229—251.
28. *Doe P.H., Haynes J.M.* — In: Characterization of porous solids: Proc. symp., 1978. L.: Soc. Chem. Industry, 1979, p. 253—265.
29. *Broadbent S.R., Hammersley J.M.* — Proc. Cambridge Philos. Soc., 1957, vol. 53, p. 629—641.
30. *Кивран В.К., Аюкаев Р.И.* — В кн.: Моделирование пористых материалов. Новосибирск: Ин-т катализа СО АН СССР, 1976, с. 99—109.
31. *Кивран В.К., Аюкаев Р.И.* — В кн.: Моделирование пористых материалов. Новосибирск, 1976, с. 109—142.
32. *Дубинин М.М.* — Успехи химии, 1955, т. 24, № 1, с. 3—13.
33. *Брунауэр С.* Адсорбция газов и паров. М.: Изд-во иностр. лит., 1948. 783 с.
34. *Киселев А.В.* — Успехи химии, 1945, т. 14, № 5, с. 367—394.
35. *Дубинин М.М.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1983, № 4, с. 738—750.
36. *Langmuir J.* — J. Amer. Chem. Soc., 1918, vol. 40, p. 1361.
37. *Fowler R.H.* Proc. Cambridge Philos. Soc., 1935, vol. 31, N 2, p. 260—264.
38. *McClellan A.L., Harnsberger H.F.* — J. Colloid and Interface Sci., 1967, vol. 23, N 4, p. 577—599.
39. *Emmett P.H., Brunauer S.* — J. Amer. Chem. Soc., 1937, vol. 59, N 8, p. 1553—1564.
40. *Brunauer S., Emmett P.H., Teller E.* — J. Amer. Chem. Soc., 1938, vol. 60, p. 309—319.
41. *Грег С., Синг К.* Адсорбция, удельная поверхность, пористость. 2-е изд. М.: Мир, 1984. 310 с.
42. *Wooten L.A., Brown C.* — J. Amer. Chem. Soc., 1943, vol. 65, p. 113—118.
43. *Beebe R.A., Beckwith J.B., Honig J.M.* — J. Amer. Chem. Soc., 1945, vol. 67, N 9, p. 1554—1558.
44. *Cannon W.A.* — Nature, 1963, vol. 197, p. 1000—1001.
45. *Beurton G., Bussiere P.* — In: Surface area determination / Ed. D.H. Everett, F.H. Ottewill. L.: Butterworths, 1970, p. 217—226.
46. *Темкин М.И.* — Журн. физ. химии, 1955, т. 29, № 9, с. 1610—1613.
47. *Карнаухов А.П., Буянова Н.Е.* — В кн.: Физико-химическое применение газовой хроматографии. М.: Химия, 1973, с. 187—229.
48. *Nelsen F.M., Eggertsen F.T.* — Anal. Chem., 1958, vol. 30, N 8, p. 1387—1390.
49. *Буянова Н.Е., Гудкова Г.Б., Карнаухов А.П.* — Кинетика и катализ, 1965, т. 6, № 6, с. 1085—1091.
50. *Буянова Н.Е., Заграфская Р.В., Карнаухов А.П., Шепелина А.С.* — Кинетика и катализ, 1983, т. 24, № 5, с. 1187—1193.
51. *Ионе К.Г., Карнаухов А.П., Квон Е.Е.* — Кинетика и катализ, 1971, т. 12, № 2, с. 457.
52. *Горошко О.Н.* — Кинетика и катализ, 1964, т. 5, № 3, с. 533—534.
53. *Maggs F.A.P., Schwabe P.H., Williams J.H.* — Nature, 1960, vol. 186, N 4167, p. 956—958.
54. *Spencer D.H.T., Wilson J.* — Fuel, 1976, vol. 55, N 4, p. 291—296.
55. *Cohan L.H.* — J. Amer. Chem. Soc., 1938, vol. 60, N 2, p. 433—435.
56. *Cohan L.H.* — J. Amer. Chem. Soc., 1944, vol. 66, p. 98—105.
57. *McVain J.W.* — J. Amer. Chem. Soc., 1935, vol. 57, N 4, p. 699—701.
58. *Радушкевич Л.В.* — Изв. АН СССР. ОХН, 1952, № 6, с. 1008—1020.
59. *Радушкевич Л.В.* — В кн.: Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел. М.: Изд-во АН СССР, 1958, с. 60—70.
60. *Аристов Б.Г., Карнаухов А.П., Киселев А.П.* — Журн. физ. химии, 1962, т. 36, № 10, с. 2153—2161.
61. *Barrett E.P., Joyner L.G., Halenda P.H.* — J. Amer. Chem. Soc., 1951, vol. 73, N 1, p. 373—380.
62. *Dollimore D., Heal G.R.* — J. Appl. Chem., 1964, vol. 14, p. 109—114.
63. *Дубинин М.М.* — Журн. физ. химии, 1956, т. 30, № 7, с. 1652—1661.

64. Дубинин М.М., Жуковская Е.Г. — Журн. физ. химии, 1956, т. 30, № 8, с. 1840—1851.
65. Дубинин М.М., Катаева Л.И., Улин В.И. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1981, № 1, с. 38—43.
66. Ippes W.V. — Anal. Chem., 1957, vol. 29, N 7, p. 1069—1073.
67. Брукхофф Й.К.П., Линсен Б.Г. — В кн.: Строение и свойства адсорбентов и катализаторов. М.: Мир, 1973, с. 23—79.
68. Карнаухов А.П. — В кн.: Катализаторы и каталитические процессы. Новосибирск: Ин-т катализа СО АН СССР, 1977, с. 81—110.
69. Фенелонов В.Б., Карнаухов А.П. — В кн.: Моделирование пористых материалов. Новосибирск: Ин-т катализа СО АН СССР, 1976, с. 78—98.
70. Broekhof J.C.P., van Beek W.P. — J. Chem. Soc. Faraday Trans. Pt 1, 1979, vol. 75, N 1, p. 36—41.
71. Broekhof J.C.P., van Beek W.P. — J. Chem. Soc. Faraday Trans. Pt 1, 1979, vol. 75, N 1, p. 42—55.
72. Kadlec O., Dubinin M.M. — J. Colloid and Interface Sci., 1969, vol. 31, N 4, p. 479—489.
73. Burges C.G.V., Everett D.H. — J. Colloid and Interface Sci., 1970, vol. 33, N 4, p. 611—614.
74. Дубинин М.М., Астахов В.А. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1971, № 1, с. 5—11.
75. Беринг Б.П., Гордеева В.А., Дубинин М.М. и др. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1971, № 1, с. 22—28.
76. Дубинин М.М., Николаев К.М., Селин М.Е., Тронин С.Я. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1981, № 1, с. 32—34.
77. Дубинин М.М. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1981, № 1, с. 9—23.
78. Dubinin M.M., Stoeckli H.F. — J. Colloid and Interface Sci., 1980, vol. 75, N 1, p. 34—42.
79. Washburn E.W. — Proc. Nat. Acad. Sci. US, 1921, vol. 7, N 2, p. 115—116.
80. Wit L.A.de, Scholten J.J.F. — J. Catal., 1975, vol. 36, N 1, p. 36—47.
81. Ritter H.L., Drake L.C. — Industr. and Eng. Chem. Anal. Ed., 1945, vol. 17, p. 782—786.
82. Barker K.J., Ingles O.G. — Fuel, 1958, vol. 37, N 3, p. 501—502.
83. Mayer R.P., Stowe R.A. — J. Colloid and Interface Sci., 1965, vol. 20, N 8, p. 893—911.
84. Mayer R.P., Stowe R.A. — J. Phys. Chem., 1966, vol. 70, N 12, p. 3867—3873.
85. Ионе К.Г., Карнаухов А.П. — Кинетика и катализ, 1971, т. 12, № 1, с. 212—218.
86. Грег Г., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984. 306 с.
87. Авгуль Н.Н., Киселев А.В., Пошкус Д.П. Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. М.: Химия, 1975. 384 с.

Силы, вызывающие связь частиц, образующих твердые тела, остаются не насыщенными на их поверхности. Для большинства твердых тел — металлов, ковалентных и ионных кристаллов, полимеров и др. (за исключением молекулярных кристаллов) — эти силы имеют химическую природу, т.е. связаны с межатомным взаимодействием электронов. В результате на поверхности твердых тел становится возможным химическое связывание других веществ из газовой фазы или растворов. Это явление, называемое химической адсорбцией или хемосорбцией, распространено очень широко и играет существенную роль во многих химических процессах. В гетерогенном катализе возникновение нового, более легкого реакционного пути обусловлено промежуточным химическим взаимодействием реагентов с поверхностью твердых катализаторов, т.е. явлениями хемосорбции. Знание законов хемосорбции необходимо поэтому для теоретической трактовки явлений гетерогенного катализа. Вследствие неоднородности поверхности большинства твердых катализаторов и возможности участия в поверхностном взаимодействии электронов приповерхностного слоя обычно возможен широкий набор продуктов хемосорбции, различающихся по свойствам. Лишь немногие из них являются промежуточными продуктами каталитического пути, но все оказывают влияние на его протекание в результате воздействия на свойства катализатора или вследствие простой блокировки его поверхности.

Химическое взаимодействие при хемосорбции может быть связано с образованием электронной пары из неспаренных электронов адсорбента и адсорбата, с переходом электронов между адсорбентом и адсорбатом, приводящим к образованию ионов, с переходом неподеленных электронных пар или другими переходами, зависящими от химических свойств твердого тела и адсорбата, т.е. от их электронной структуры.

Согласно определению хемосорбция протекает на поверхности твердого тела. В ряде случаев, однако, наряду с поверхностным химическим взаимодействием происходит и проникновение сорбируемого вещества в объем, т.е. абсорбция. Для металлов сорбируемое количество часто превышает растворимость сорбируемого вещества в объеме массивного металла. По-видимому, в этих случаях имеет место явление, промежуточное между хемосорбцией и абсорбцией, связанное с увеличенным поглощением сорбата в приповерхностном слое твердого тела, вызванным изменениями кристаллографических параметров и других свойств вблизи поверхности.

Поскольку хемосорбция обусловлена химическими силами, действие которых быстро убывает с расстоянием, перемещение хемосорбированной частицы требует преодоления значительного энергетического барьера. Хемосорбированные частицы следует поэтому рассматривать как локализованные на определенных участках поверхности. Перемещение с одного участка на другой возможно лишь при малых значениях теплоты хемосорбции или при высоких температурах.

При понижении давления хемосорбированного вещества и повышении температуры происходит обратный процесс удаления с поверхности адсорбата, называемый десорбцией. Если при десорбции адсорбат переходит в газовую фазу в той же форме, какую он имел до адсорбции, то хемосорбцию называют обратимой. При достаточной прочности хемосорбционной связи при десорбции отрываются и переходят в газовую фазу атомы твердого тела, связанные с адсорбатом. Так, кислород, хемосорбированный на вольфраме или молибдене, десорбируется при высоких температурах в виде оксидов этих металлов; многие органические соединения, адсорбированные на оксидных катализаторах, десорбируются в окисленной форме. Такие процессы называют необратимой хемосорбцией.

5.1. РАВНОВЕСИЕ ХЕМОСОРБЦИИ

Для обратимой хемосорбции могут быть установлены равновесные соотношения между степенью заполнения поверхности адсорбатом θ и концентрацией (давлением) сорбируемого вещества при определенной температуре. Экспериментально установленные закономерности оказались весьма разнообразными, что связано с различной зависимостью свободной энергии хемосорбции от степени заполнения поверхности. Теоретические уравнения изотерм, отвечающие различным формам этой зависимости, могут быть выведены из общих термодинамических закономерностей. Простейшая форма изотермы получается при постоянной величине изменения стандартной свободной энергии ΔF хемосорбции независимо от покрытия поверхности θ .

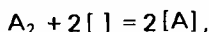
5.1.1. Равновесие хемосорбции на неоднородной поверхности

В предыдущей главе приведены выводы изотермы адсорбции в предположении однородности поверхности и отсутствия влияния адсорбированных частиц на теплоту адсорбции последующих. Эти условия отвечают независимости свободной энергии адсорбции от степени заполнения поверхности. Если адсорбируемая молекула занимает на поверхности один участок, то соответствующее уравнение изотермы, называемое уравнением Лэнгмюра, имеет вид (4.12)

$$\theta = bP / (1 + bP).$$

Значение постоянной b отвечает уравнению (4.16) для локализованной адсорбции и уравнению (4.18) — для нелокализованной.

Уравнение изотермы меняется, если при хемосорбции молекула диссоциирует на две части, каждая из которых занимает отдельный участок поверхности. В данном случае хемосорбцию можно рассматривать как химическую реакцию $[]$ — свободное место поверхности)



равновесие которой согласно статистической термодинамике можно представить уравнением

$$\frac{c_{\text{адс}}^2}{c_{\text{газ}} c_{\text{пов}}^2} = \frac{f_{\text{адс}}^2}{f_{\text{газ}} f_{\text{пов}}^2} \exp(q/RT). \quad (5.1)$$

Здесь $c_{\text{адс}}$, $c_{\text{газ}}$, $c_{\text{пов}}$ — концентрации вещества A в адсорбированном состоянии, в газовой фазе и свободных участков соответственно; $f_{\text{адс}}$, $f_{\text{газ}}$, $f_{\text{пов}}$ — то же, для сумм состояний.

При локализованной хемосорбции $f_{\text{адс}} = b_{\text{адс}}$ — внутренним суммам состояний; $f_{\text{пов}} = 1$; $f_{\text{газ}} = \frac{(2\pi mk^*T)^{3/2}}{h^3} b_{\text{газ}}$; $c_{\text{адс}}/c_{\text{пов}} = \theta/(1 - \theta)$; $c_{\text{газ}} = P/k^*T$. Подставив

эти значения в (5.1), найдем:

$$\left(\frac{\theta}{1 - \theta} \right)^2 = \frac{b_{\text{адс}}^2}{b_{\text{газ}}} \frac{h^3}{(2\pi mk^*T)^{3/2}} \exp(q/RT) \frac{P}{k^*T} = bP \quad (5.2)$$

и

$$\theta = \sqrt{bP} / (1 + \sqrt{bP}). \quad (5.3)$$

Аналогичным путем может быть выведено уравнение для адсорбции смеси газов, когда адсорбция каждого из компонентов смеси не влияет на свободную энергию адсорбции всех компонентов. В этом случае, если все компоненты сорбируются без диссоциации, доля поверхности, покрытая i -м компонентом,

$$\theta_i = b_i P_i / (1 + \sum b_i P_i). \quad (5.4)$$

5.1.2. Причины отклонений от уравнений Лэнгмюра

Уравнения Лэнгмюра одно время широко применялись при трактовке кинетических зависимостей и механизма реакций гетерогенного катализа. В большинстве случаев это делалось без должного основания, так как экспериментальные данные обычно существенно отклоняются от этих уравнений. Если при физической адсорбции отклонения от изотермы Лэнгмюра объясняются полимолекулярной адсорбцией, то при хемосорбции основной причиной отклонений является изменение ΔF с ростом заполнения. Действительно, прямым измерением теплоты хемосорбции различных газов на металлах, оксидах и других соединениях, используемых в качестве катализаторов, показывают ее быстрое снижение с ростом покрытия поверхности (рис. 5.1, 5.2).

Изменения теплот хемосорбции, как правило, достаточно велики, что вызывает значительные отклонения от уравнения Лэнгмюра, выражающиеся в существенном замедлении приближения к насыщению с ростом давления (рис. 5.3). Кроме теплоты адсорбции, с заполнением может меняться и энтропийный множитель в выражении для коэффициента адсорбции. Так, Суит и Ридиел [4] исследовали адсорбцию водорода на никелевой пленке при изменении θ от 0,005 до 0,77 и обнаружили, что наряду с изменением q от 134 до 29 кДж/моль происходит и изменение энтропии адсорбции. При увеличении степени заполнения поверхности до 0,4 энтропия адсорбции снижается за счет конфигурационной составляющей, так как с ростом заполнения поверхности возрастает упорядоченность расположения адсорбированных частиц. В этой области заполнения поверхности изменение энтропийного множителя, так же как и энергетического, ведет к уменьшению коэффициента адсорбции. При дальнейшем росте заполнения поверхности энтропия адсорбции возрастает, что объясняется [4] увеличением подвижности адсорбированных частиц при снижении теплот хемосорбции. В данной области заполнения часть адсорбированного водорода может рассматриваться как двумерный газ. В гл. 4 было показано, что переход к нелокализованному состоянию частиц адсорбента приводит к увеличению энтропийного множителя в выражении для коэффициента адсорбции приблизительно на два порядка. Такой рост энтропийного множителя частично компенсирует уменьшение коэффициента адсорбции вследствие снижения q . Тем не менее основное изменение коэффициента адсорбции связано с уменьшением теплоты адсорбции при увеличении заполнения.

Причины, приводящие к снижению теплот адсорбции, можно разделить на две группы. Первая включает факторы, связанные с первоначальной неоднородностью адсорбента: образование поверхности различными кристаллическими гранями, наличие ребер и углов, изменение свойств поверхности в местах нарушения стехиометрии и вклю-

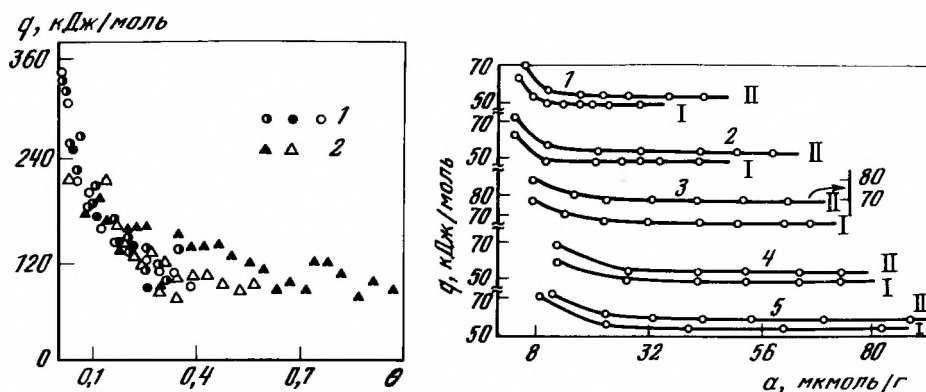


Рис. 5.1. Зависимость теплоты адсорбции q кислорода на серебре, полученной в результате измерения теплового эффекта реакции $O_2 = 2O_{адс}$ при 60, 145 и 200°C (1) и реакции $O_{адс} + H_2 = H_2O$ при 145 и 200°C (2), от степени заполнения поверхности [1]

Рис. 5.2. Дифференциальные теплоты адсорбции π -комплексов этилена (I) и пропилена (II) на некоторых оксидных катализаторах как функция покрытия поверхности [2]

α — количество адсорбированного газа. 1 — $CoO-MgO-MoO_3$; 2 — $NiO-MgO-MoO_3$; 3 — Cu_2O/Al_2O_3 ; 4 — TiO_2 ; 5 — Ag_2O/Al_2O_3

чения примесей. Все эти неоднородности существуют независимо от процесса адсорбции и характеризуются различными значениями теплот хемосорбции (биографическая неоднородность).

Вторая группа включает факторы, порождаемые самим процессом адсорбции (индуцированная неоднородность). Сюда относится, в частности, электростатическое взаимодействие адсорбированных частиц, вызванное появлением одноименных зарядов или одинаково направленных диполей. Возникающие силы отталкивания возрастают с увеличением поверхностной концентрации и приводят к прогрессивному уменьшению теплоты адсорбции. Электростатическое взаимодействие имеет место и при физической адсорбции, где оно может приводить как к отталкиванию, так и к притяжению, образованию ассоциатов.

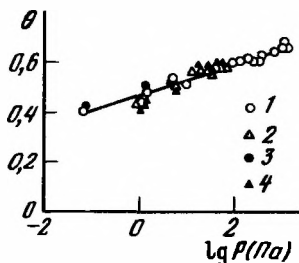


Рис. 5.3. Изотерма адсорбции кислорода на серебре при 473 К, полученная при адсорбции (1), десорбции (2), при взаимодействии адсорбированного кислорода с водородом (3) и десорбции (4) [3]

При хемосорбции электрические заряды адсорбированных молекул одинаково ориентированы и электростатическое взаимодействие может приводить только к отталкиванию, т.е. к уменьшению теплоты адсорбции с увеличением заполнения. Еще большее значение для изменения теплот хемосорбции во многих случаях может иметь взаимодействие, осуществляющееся через твердое тело. Если в образовании хемосорбционной связи участвуют обобщенные электроны твердого тела, то каждый акт адсорбции приводит к изменению электронной структуры адсорбента, выражающемуся в изменении концентрации свободных электронов или дырок на поверхности, и смещению уровня Ферми.

Таким образом, как неоднородность поверхности, так и взаимодействие адсорбированных частиц могут приводить к зависимости теплоты адсорбции от заполнения:

$$q_{\theta} = f(\theta), \quad (5.5)$$

причем $dq/d\theta < 0$.

Имеется, однако, и существенное различие в проявлении влияния этих двух факторов. В случае неоднородности при каждой степени покрытия поверхности сохраняется различие энергий связи адсорбированных частиц. Взаимодействие же адсорбированных на однородной поверхности частиц также приводит к уменьшению теплот адсорбции с ростом покрытия, но при каждом значении θ энергия связи всех адсорбированных частиц с поверхностью одинакова. Сказанное выше позволяет экспериментально различить, используя изотопные методы, влияние неоднородности и взаимодействия на изменение теплот адсорбции с заполнением [5]. Впервые это было сделано Кейер и Рогинским путем последовательной адсорбции молекул различного изотопного состава и измерения содержания изотопов в продуктах десорбции для сахарного угля [6, 7], металлического никеля и оксида цинка [8, 9]. Для количественной характеристики неоднородности Эйшенс [10] предложил метод измерения изотопного обмена между адсорбированными и газообразными молекулами при постоянной степени покрытия поверхности, т.е. при одинаковом влиянии взаимодействия. Десорбционный изотопный метод исследования взаимодействия был разработан Кейер [11]. Сопоставление методов дано в работах [12, 13]¹.

Для большинства исследованных катализаторов изменение теплот адсорбции обусловлено в основном неоднородностью, но в отдельных случаях преобладающую роль играет взаимодействие. Так, при адсорбции кислорода на серебре константы скорости

¹ Подробнее о работах Н.П. Кейер в этой области см.: Кейер Н.П. Исследование поверхности катализаторов изотопными методами. М.: Наука, 1984. 136 с. — *Примеч. редкол.*

изотопного обмена адсорбированного кислорода с газообразным остаются постоянными при изменении степени обмена. В то же время прямые калориметрические измерения указывают на значительную зависимость теплоты адсорбции кислорода от степени покрытия поверхности, что позволяет сделать вывод о преобладающем влиянии взаимодействия адсорбированных частиц кислорода на изменение теплоты адсорбции [14].

5.1.3. Изотермы адсорбции на неоднородной поверхности

Форма уравнения изотермы адсорбции существенно зависит от характера влияния покрытия поверхности на теплоту адсорбции. При выводе уравнения Лэнгмюра было сделано предположение о постоянстве q . Если поверхность неоднородна и q меняется с заполнением, то уравнение (4.12) можно применить лишь к бесконечно малой доле участков ds с поверхностью θ_s , в пределах которой q_s можно считать постоянной. Степень заполнения поверхности группы участков с теплотой адсорбции q_s

$$\theta_s = b_s p / (1 + b_s p), \text{ где } b_s = b_0 \exp(q_s / RT).$$

Суммарная степень покрытия находится интегрированием:

$$\theta = \int_0^1 \frac{b_s p}{1 + b_s p} ds, \tag{5.6}$$

если известна функция распределения теплот адсорбции по поверхности

$$\rho = \left| \frac{ds}{dq} \right|.$$

Некоторые формы изменения теплоты адсорбции и функции распределения представлены на рис. 5.4, где элементарные площадки располагаются вдоль s в направлении увеличения q_s . Темкиным [15] было выведено уравнение изотермы адсорбции для случая равномерной неоднородности, отвечающей линейному изменению теплот адсорбции вдоль поверхности:

$$q_s = q_0 + s/\rho. \tag{5.6a}$$

Величина ρ характеризует степень неоднородности: чем больше ρ , тем уже интервал изменения теплот адсорбции.

Равновесная степень покрытия поверхности в этом случае

$$\theta = \int_0^1 \frac{a_0 \exp(fs) p}{1 + a_0 \exp(fs) p} ds,$$

где $f = 1/\rho RT$; $a_0 = b_0 \exp(q_0/RT)$; f представляет собой безразмерный параметр, характеризующий неоднородность поверхности. При $f = 0$ получим изотерму Лэнгмюра.

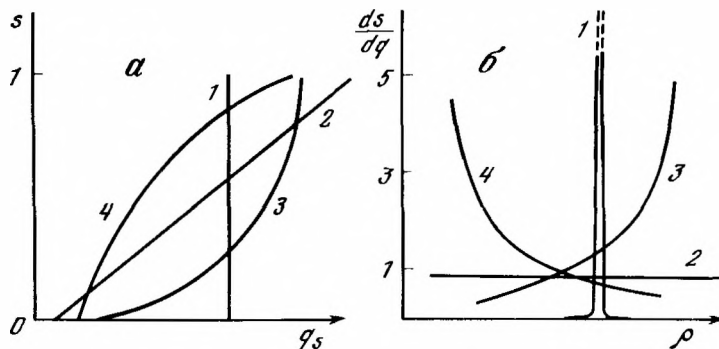


Рис. 5.4. Теплоты хемосорбции (а) и функции распределения (б) для различных поверхностей 1 — однородная поверхность, $q_s = \text{const}$; 2 — равномерно-неоднородная, $q_s = q_0 + s/\rho$; 3, 4 — неравномерно-неоднородные поверхности

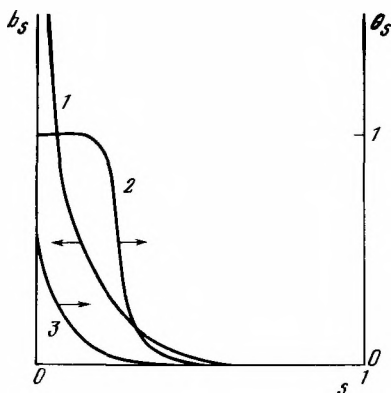


Рис. 5.5. Равновесие адсорбции на неоднородной поверхности

1 — изменение адсорбционного коэффициента вдоль поверхности; 2 — адсорбция в области средних заполнений; 3 — адсорбция в области малых заполнений

В общем случае интегрирование дает

$$\theta = \frac{1}{f} \ln \frac{1 + a_0 \exp(f)P}{1 + a_0 P} = \frac{1}{f} \ln \frac{1 + aP}{1 + a_0 P} \quad (5.7)$$

Здесь a_0 — адсорбционный коэффициент на местах с наименьшей теплотой адсорбции, в то время как $a = a_0 \exp f$ — коэффициент теплоты адсорбции на местах с наибольшей теплотой адсорбции.

В случае значительной неоднородности поверхности

при $f > 5$, что отвечает изменению теплот адсорбции $q_1 - q_0 = 1/\rho > 5RT$, выражение для θ можно значительно упростить, так как при этом условии в определенной области давлений, называемой областью средних заполнений (рис. 5.5, кривая 2), одновременно выполняются два условия:

$$aP \gg 1, \quad a_0 P \ll 1,$$

откуда

$$\theta = (1/f) \ln(aP) \quad (5.8)$$

Это уравнение получило название логарифмической изотермы адсорбции. Оно справедливо для поверхностей с сильной равномерной неоднородностью в области давлений, при которых заполнение поверхности существенно отличается от 0 и от 1. Фрумкин и Шлыгин [16] нашли логарифмическую изотерму экспериментально при исследовании адсорбции водорода на платине электрохимическим методом. В дальнейшем это уравнение использовалось многими исследователями для описания результатов хемосорбционных измерений на металлических и оксидных катализаторах.

В условиях очень малого заполнения поверхности (кривая 3, рис. 5.5) в уравнении (5.7) нельзя пренебречь единицей по сравнению с aP и

$$\theta = (1/f) \ln(1 + aP).$$

При $aP \ll 1$, разлагая $\ln(1 + aP)$ в ряд и ограничиваясь первым членом разложения, находим $\ln(1 + aP) \approx aP$ и

$$\theta = aP/f \quad (5.9)$$

Отсюда следует, что при малых давлениях, т.е. в начале логарифмической изотермы, на графике $\theta-P$ должен наблюдаться линейный участок.

С изменением характера неоднородности меняется и форма адсорбционных изотерм. Для описания экспериментальных данных по равновесию адсорбции Фрейндлихом [17] было предложено эмпирическое уравнение

$$a = CP^{1/n} \quad (5.10)$$

Здесь a — количество адсорбированного вещества; P — давление адсорбируемого газа; C и n — постоянные, причем $n > 1$. Зельдович [18] показал, что уравнение изотермы Фрейндлиха может быть выведено теоретически, если предположить, что доля участков с определенной теплотой адсорбции экспоненциально уменьшается с ростом теплоты адсорбции, т.е. функция распределения имеет вид

$$\rho = \frac{ds}{dq} = \frac{1}{nRT} \exp \frac{q_{\min} - q}{nRT} \quad (5.11)$$

где q_{\min} — минимальная теплота адсорбции.

Из (5.11) находим

$$ds = \frac{1}{nRT} \frac{\exp(q_{\min}/nRT)}{\exp(q/nRT)} dq = \frac{1}{nRT} \left(\frac{b_{\min}}{b} \right)^{1/n} \frac{RT}{b} db,$$

где

$$b = b_0 \exp(q/RT); \quad b_{\min} = b_0 \exp(q_{\min}/RT); \quad db = (b/RT) dq.$$

Подставив это значение ds в общее уравнение (5.6) для степени покрытия, получим

$$\theta = \int_0^1 \frac{b_s P}{1 + b_s P} ds = \int_{b_{\min}}^{\infty} \frac{bP}{1 + bP} \left(\frac{b_{\min}}{b} \right)^{1/n} \frac{db}{nb}.$$

Новые пределы интегрирования вытекают из условий нормирования:

$$\text{при } s = 0 \quad q = q_{\min}, \quad b = b_{\infty};$$

$$\text{при } s = 1 \quad q = \infty, \quad b = b_{\min}.$$

Для интегрирования удобно ввести новую переменную

$$x = 1/bP; \quad db/b = -dx/x.$$

Тогда

$$\theta = \frac{b_{\min}^{1/n} P^{1/n}}{n} \int_0^{\infty} \frac{1}{b_{\min} P} \frac{x^{1/n-1}}{x+1} dx.$$

Величина b_{\min} представляет собой минимальный коэффициент адсорбции на местах с минимальной теплотой адсорбции q_{\min} . В области давлений, при которых покрытие этих участков мало, т.е. очень мало $b_{\min} P$, обратная величина $1/b_{\min} P$ велика и приближенно может быть заменена бесконечностью. В этом случае искомый интеграл можно приравнять интегралу Эйлера

$$\frac{1}{b_{\min} P} \int_0^{\infty} \frac{x^{1/n-1}}{x+1} dx \approx \int_0^{\infty} \frac{x^{1/n-1}}{x+1} dx = \frac{\pi}{\sin(\pi/n)},$$

и для изотермы адсорбции мы получим выражение

$$\theta = b_{\min}^{1/n} \frac{\pi/n}{\sin(\pi/n)} P^{1/n} = \beta P^{1/n}, \quad (5.12)$$

тождественное уравнению Фрейндлиха. Таким образом, при экспоненциальном распределении теплот адсорбции по поверхности в области давлений, при которых заполнение участков с минимальной теплотой адсорбции невелико, равновесие адсорбции описывается изотермой Фрейндлиха.

Особый интерес к экспоненциальному распределению был связан с тем, что оно отвечает статистическому распределению энергии при определенной температуре. Высказывались предположения, что экспоненциальное распределение теплот адсорбции, наблюдаемое для отдельных реальных поверхностей, соответствует созданному при высокой температуре и замороженному затем равновесному максвелл-больцмановскому распределению энергии между участками поверхности. Дальнейшие исследования показали, что это предположение не имеет сколько-нибудь общего значения.

Из изложенного следует, что по форме изотермы адсорбции можно заключить о характере распределения теплот адсорбции и, наоборот, зная функцию распределения, можно вывести соответствующее уравнение изотермы адсорбции. Рогинским [19] был предложен приближенный общий метод выявления связи между функциями распределения теплот адсорбции и уравнениями изотерм адсорбции, названный им "методом контролирующей полосы". Метод применим к поверхностям с большим различием теплот адсорбции, т.е. со значительной неоднородностью. В этом случае при определенном давлении P_1 участки с большими значениями теплоты адсорбции будут практически полностью покрыты адсорбируемым веществом, а участки с малыми значениями теплоты адсорбции останутся свободными. Промежуточные значения сте-

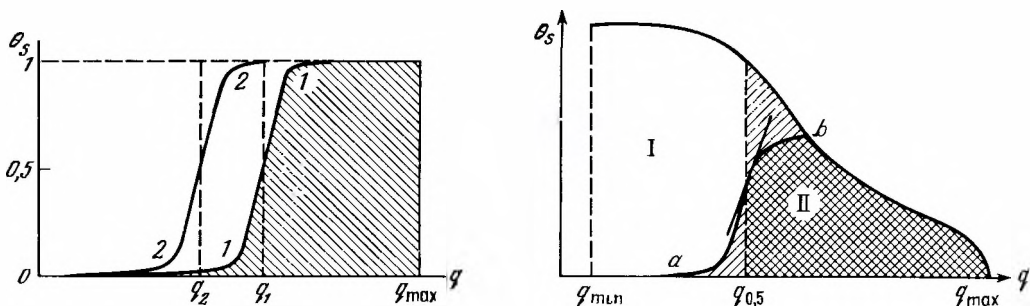


Рис. 5.6. Зависимость степени заполнения θ от теплоты адсорбции q
 1 и 2 — изменение степени заполнения θ при давлениях P_1 и P_2 ; q_1 и q_2 — теплоты адсорбции, отвечающие точкам перегиба кривых 1 и 2

Рис. 5.7. Функция распределения теплот адсорбции и степени заполнения участков θ_s с различными q
 ab — контролирующая полоса

пени заполнения отдельных участков (θ_s) соответствуют некоторому интервалу изменения q , что наглядно видно из графика $\theta_s - q$ (рис. 5.6, кривая 1). Правая часть отвечает области полного заполнения, левая — свободной части поверхности, в середине же располагается область, отвечающая участкам со средними степенями заполнения, которая была названа Рогинским контролирующей полосой. Нетрудно убедиться, что значение $\theta_s = 0,5$ отвечает точке перегиба кривой заполнения в области контролирующей полосы. Теплота адсорбции $q_{0,5}$, отвечающая при давлении P_1 половинной степени заполнения, определяется из уравнения

$$\frac{b_0 \exp(q_{0,5}/RT)P_1}{1 + b_0 \exp(q_{0,5}/RT)P_1} = 0,5$$

и равна

$$q_{0,5} = -RT \ln(b_0 P_1). \quad (5.13)$$

При повышении давления до P_2 кривая степеней заполнения сместится влево (рис. 5.6, кривая 2) и половинной степени покрытия будет отвечать меньшая теплота: $q = -RT \ln(b_0 P_2)$. Форма кривой при этом не изменится, так как достижение при новом давлении той же величины θ_s происходит для всех θ_s при одинаковом изменении q , а именно $q_2 - q_1 = RT \ln(P_1/P_2)$. Отклонения возможны лишь на границах распределения. В условиях применимости метода контролирующей полосы $d\theta/dq = ds/dq$.

Смещению контролирующей полосы при повышении давления, отвечающей изменению теплоты адсорбции на величину δq , отвечает рост общей степени заполнения поверхности на

$$\delta\theta = \frac{ds}{dq} \delta q = \rho \delta q. \quad (5.14)$$

Интегрирование выражения (5.14) для известной функции ρ и дает соответствующее уравнение изотермы адсорбции. Для определения пределов интегрирования (q_{\min} и q_{\max}) рассмотрим график $\theta_s - q$ (рис. 5.7). Нанесем на график степени заполнения отдельных участков θ_s при некотором давлении P . Степень заполнения будем выражать долей ординаты графика, так что полному заполнению будут отвечать точки, лежащие на кривой функции распределения. Контролирующая полоса изобразится кривой ab . Абсцисса точки перегиба данной кривой равна теплоте адсорбции на участках с половинным заполнением.

Для оценки ширины контролирующей полосы рассмотрим касательную к кривой $\theta_s = f(q)$ в точке перегиба ($\theta_s = 0,5$). Наклон касательной

$$\left(\frac{d\theta}{dq} \right)_{\theta_s=0,5} = \frac{b \exp(q/RT)P/RT}{[1 + b_0 \exp(q/RT)P]^2} = \frac{1}{4RT}.$$

Отсюда следует, что рассматриваемый приближенный метод контролирующей полосы применим лишь к поверхностям, неоднородность которых $(q_{\max} - q_{\min})$ значительно превышает величину $4RT$. При температуре 500 К это отвечает 16,8 кДж/моль.

Суммарная степень заполнения θ равна заштрихованной площади, ограниченной кривой степеней заполнения, кривой распределения и осью абсцисс (см. рис. 5.7). Приблизительно ее можно приравнять площади, ограниченной кривой распределения и ординатой, проведенной через точку, отвечающую половинному заполнению. Это приближение приводит к следующему выражению для изотермы адсорбции:

$$\theta = \int_{q_{0,5}}^{q_{\max}} \rho dq \quad [q_{0,5} = -RT \ln(b_0 P)]. \quad (5.15)$$

Для всех форм неоднородности, кроме равномерной, уравнение (5.15) не является строгим, так как площадки I и II, расположенные по обе стороны от ординаты $q_{0,5}$, вообще говоря, не равны.

Проверим справедливость уравнения (5.15) на примерах рассмотренных ниже форм неоднородности.

Равномерная неоднородность: $q = q_0 + s/\rho$; $\rho = \text{const}$; $q_{\max} = q_0 + 1/\rho$.

С учетом этих ограничений и (5.15)

$$\theta = \int_{-RT \ln(b_0 P)}^{q_{\max}} \rho dq = \rho [q_{\max} + RT \ln(b_0 P)].$$

Выразим максимальную теплоту адсорбции q_{\max} через соответствующий адсорбционный коэффициент

$$a = a_0 \exp f = b_0 \exp [(q_0 + 1/\rho)/RT] = b_0 \exp (q_{\max}/RT).$$

Отсюда

$$q_{\max} = RT \ln (a/b_0)$$

и

$$\theta = \rho RT \ln (aP) = (1/f) \ln (aP),$$

что совпадает с выведенной ранее [см. (5.8)] логарифмической изотермой адсорбции.

Метод контролирующей полосы позволяет решать и обратную задачу — находить функцию распределения теплот адсорбции по форме уравнения изотермы адсорбции. Пусть известна экспериментальная изотерма адсорбции в виде

$$\theta = B \ln (aP),$$

где B — постоянная и a — адсорбционный коэффициент, экспоненциально зависящий от теплоты адсорбции,

$$a = b_0 \exp (q/RT).$$

Тогда в пределах приближения метода контролирующей полосы

$$\rho = \frac{ds}{dq} = \frac{d\theta}{dq} = \frac{d \{ B \ln [b_0 \exp (q/RT) P] \}}{dq} = \frac{B}{RT}.$$

Это означает, что функция распределения постоянна, т.е. распределение равномерно неоднородное:

$$q = q_0 + sRT/B.$$

Экспоненциальная неоднородность: $\rho = (1/nRT) \exp [(q_{\min} - q)/nRT]$.

Подставив в (5.15), находим

$$\begin{aligned} \theta &= \int_{-RT \ln(b_0 P)}^{\infty} \frac{1}{nRT} \exp \left(\frac{q_{\min} - q}{nRT} \right) dq = \left| \exp \left(\frac{q_{\min} - q}{nRT} \right) \right|_{-RT \ln(b_0 P)}^{\infty} = \\ &= \exp \left(\frac{q_{\min}}{nRT} \right) \exp \left[\frac{RT \ln (b_0 P)}{nRT} \right] = \exp \left(\frac{q_{\min}}{nRT} \right) b_0^{1/n} P^{1/n}. \end{aligned}$$

Таким образом, при экспоненциальном распределении теплот адсорбционное равновесие выражается уравнением Фрейндлиха в соответствии с результатом предыдущего анализа.

Метод контролирующей полосы позволяет исследовать и другие возможные формы функций распределения теплот адсорбции и выявить соответствующие им уравнения равновесных изотерм адсорбции.

В дальнейшем были предложены и более строгие, но соответственно и более сложные методы перехода от вида функций распределения к формам адсорбционных изотерм. Столь большое внимание, уделявшееся этому вопросу, было связано с мнением некоторых исследователей о решающем влиянии распределения теплот адсорбции вдоль поверхности на каталитические свойства твердых тел и вытекающей отсюда возможности регулирования этих свойств путем вариации функций распределения в процессе приготовления катализаторов. Дальнейшие исследования показали, однако, что воздействие реакционной смеси, как правило, резко изменяет состояние поверхности катализатора, а следовательно, и функции распределения. При повышенных температурах стационарное состояние катализатора практически не зависит от исходной функции распределения теплот адсорбции.

5.1.4. Влияние взаимодействия адсорбированных частиц на форму равновесных адсорбционных изотерм

Влияние взаимодействия адсорбированных частиц проявляется в изменении свободной энергии и теплоты хемосорбции в зависимости от степени покрытия поверхности адсорбированным веществом. Если соответствующие функциональные зависимости q от θ установлены, то отвечающая им форма адсорбционных изотерм может быть найдена так же, как и в случае неоднородных поверхностей. Ряд исследований был посвящен расчетам изменения теплот адсорбции в зависимости от электростатического взаимодействия заряженных частиц адсорбата.

Приближенный расчет влияния взаимодействия на адсорбционное равновесие был дан Фаулером и Гуггенгеймом [20]. Более общее рассмотрение проведено Хонигом [21]. Отсутствие точных данных о состоянии адсорбированных частиц, их зарядах и характере взаимодействия затрудняет использование этих уравнений для вывода изотерм адсорбции.

5.2. СКОРОСТЬ ХЕМОСОРБЦИИ

Скорость хемосорбционных стадий часто оказывает существенное влияние на скорость и кинетику реакций гетерогенного катализа, и ее теоретическому и экспериментальному изучению посвящено большое число работ. Во многих исследованиях при вычислении скорости хемосорбции исходят из общего числа ударов Z адсорбируемых молекул об единицу поверхности адсорбента:

$$w_{\text{адс}} = SZ = S \frac{P}{(2\pi mk^* T)^{1/2}} \text{ молек/см}^2 \cdot \text{с.} \quad (5.16)$$

Здесь $w_{\text{адс}}$ — скорость адсорбции; P — давление адсорбируемого газа; S — вероятность того, что ударившаяся о поверхность молекула будет адсорбирована, — вероятность прилипания (sticking probability). Для адсорбции ударившейся молекулы необходимо выполнение трех условий: наличие свободного участка поверхности, необходимого для размещения адсорбата; достаточная энергия при соударении, равная или превышающая энергию активации хемосорбции, и соблюдение требуемой ориентации адсорбируемой молекулы относительно поверхности и определенной согласованности движения атомов молекулы и адсорбента.

Выполнение первого условия зависит от степени покрытия θ , и соответствующую вероятность можно выразить как $f(\theta)$. В простейшем случае однородной поверхности и занятии адсорбатом одного участка поверхности $f(\theta) = 1 - \theta$. Вероятность выполнения второго условия $\exp(-E_{\text{адс}}/RT)$, где $E_{\text{адс}}$ — энергия активации адсорбции. При хемосорбции энергия активации возникает вследствие необходимости в большинстве случаев разрыва связи в адсорбируемой молекуле, а иногда и в твердом теле для воз-

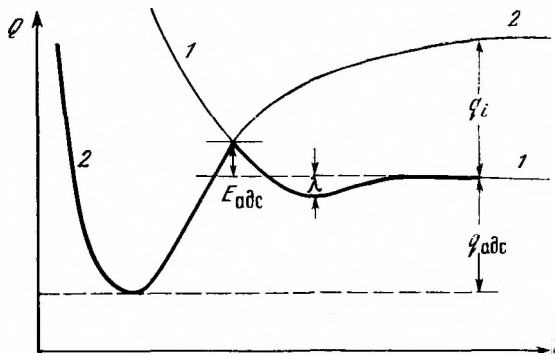


Рис. 5.8. Возникновение энергии активации при хемосорбции

Q — потенциальная энергия системы; l — расстояние до поверхности; 1 — изменение потенциальной энергии при отсутствии связи адсорбат—адсорбент; 2 — то же, при наличии связи адсорбат—адсорбент; жирная линия — путь реакции

возможности образования новой связи адсорбата с адсорбентом. Схематично это показано на рис. 5.8, где кривые 1 и 2 изображают изменение потенциальной энергии в системе адсорбата—адсорбент до и после образования хемосорбционной связи ($q_{адс}$ — теплота адсорбции; λ отвечает изменению энергии при физической адсорбции; q_i — энергия образования исходных связей после десорбции, разорвавшихся при адсорбции).

В соответствии со сказанным вероятность прилипания можно представить следующим уравнением:

$$S = \sigma f(\theta) \exp(-E_{адс}/RT). \quad (5.17)$$

Здесь σ — коэффициент конденсации, равный вероятности выполнения третьего условия. Для небольших молекул σ близок к единице, но, как мы увидим ниже, в некоторых случаях может быть много меньше.

5.2.1. Применение теории абсолютных скоростей реакции

Более общее рассмотрение возможно на основе теории абсолютных скоростей. Предположим вначале, что поверхность однородна, взаимодействие отсутствует и каждая адсорбированная молекула занимает на поверхности один элементарный участок. В этом случае хемосорбцию можно рассматривать как химическую реакцию между газообразными молекулами и свободными участками поверхности. Исходя из общего выражения теории абсолютных скоростей для скорости биомолекулярных реакций, для скорости хемосорбции придем к следующему выражению:

$$w_{адс} \approx \frac{k^* T}{h} \frac{f_{\#}}{f_{газ} f_{пов}} c_{газ} c_{пов} \exp(-E_{адс}/RT) \text{ молек/см}^2 \cdot \text{с}. \quad (5.18)$$

Здесь χ — трансмиссионный коэффициент, близкий к единице для адиабатических реакций (в дальнейшем мы не будем его учитывать); $f_{\#}$ — сумма состояний активированного комплекса без учета суммы состояний колебания, отвечающая перемещению вдоль пути реакции; $f_{газ}$ — сумма состояний газообразных молекул; $f_{пов}$ — сумма состояний свободных участков поверхности; $c_{газ}$ — концентрация газообразных молекул (молек/см³); $c_{пов}$ — концентрация свободных элементарных участков на поверхности (участ/см²); $E_{адс}$ — энергия активации хемосорбции.

Предположим, что активированный комплекс локализован на определенном участке поверхности. Тогда сумма состояний активированного комплекса будет содержать только произведение внутренних сумм состояний — вращения и колебания, т.е. $f_{\#} = b_{\#}$.

Свободные участки поверхности не могут ни перемещаться, ни вращаться, и для них сумма состояний может быть принята равной единице. Сумма состояний газообраз-

ных молекул

$$f_{\text{газ}} = \frac{(2\pi mk^* T)^{3/2}}{h^3} b_{\text{газ}},$$

где $b_{\text{газ}}$ — сумма состояний вращения и колебания.

Концентрацию молекул в газовой фазе можно выразить через давление: $c_{\text{газ}} = P/k^* T$, а концентрацию свободных участков поверхности — через степень заполнения θ : $c_{\text{пов}} = L(1 - \theta)$, где L — число элементарных участков на единице поверхности.

Подставив найденные значения сумм состояний и концентраций в (5.18), получим

$$w_{\text{адс}} = \kappa L \frac{b_{\#}}{b_{\text{газ}}} \frac{h^2}{(2\pi mk^* T)^{3/2}} \exp(-E_{\text{адс}}/RT) (1 - \theta) P. \quad (5.19)$$

При выводе уравнения (5.19) мы предположили локализацию активного комплекса на определенном участке поверхности. Если это не так и активный комплекс может свободно перемещаться вдоль поверхности, то в сумму состояний активного комплекса войдет сумма состояний поступательного движения в двух направлениях:

$$f_{\#} = \frac{2\pi mk^* T}{h^2} b_{\#}.$$

Скорость адсорбции в этом случае, отнесенная к единице поверхности адсорбента,

$$w_{\text{адс}} = \kappa \frac{k^* T}{h} (1 - \theta) \frac{f_{\#}}{f_{\text{газ}}} \exp(-E_{\text{адс}}/RT) P,$$

где

$$\frac{f_{\#}}{f_{\text{газ}}} = \frac{h}{(2\pi mk^* T)^{1/2}} \frac{b_{\#}}{b_{\text{газ}}},$$

и

$$w_{\text{адс}} = \kappa \frac{1}{(2\pi mk^* T)^{1/2}} \frac{b_{\#}}{b_{\text{газ}}} \exp(-E_{\text{адс}}/RT) (1 - \theta) P. \quad (5.20)$$

Интересно сравнить это уравнение с получаемым из выражения для числа ударов об единицу поверхности. Для рассматриваемого случая

$$f(\theta) = 1 - \theta,$$

и из (5.16) и (5.17) находим

$$w_{\text{адс}} = \sigma (1 - \theta) \exp(-E_{\text{адс}}/RT) \frac{P}{(2\pi mk^* T)^{1/2}}. \quad (5.21)$$

Сопоставление (5.21) с (5.20) дает для коэффициента конденсации $\sigma = \kappa b_{\#}/b_{\text{газ}}$. Таким образом, с точностью до близкого к единице множителя $\kappa b_{\#}/b_{\text{газ}}$ расчет по числу ударов о поверхность совпадает с результатом расчета по методу абсолютной скорости в предположении свободного перемещения по поверхности активированного комплекса.

Сравнение (5.21) с уравнением (5.19), выведенным для локализованного активированного комплекса, дает для коэффициента конденсации величину

$$\sigma = \kappa \frac{b_{\#}}{b_{\text{газ}}} L \frac{h^2}{2\pi mk^* T}.$$

Отсюда можно заключить, что при локализации активированного комплекса действительная скорость адсорбции может быть в несколько сот раз меньше, чем следует из расчета по числу ударов о поверхность, и приблизительно во столько же раз меньше скорости адсорбции при свободном перемещении активированного комплекса вдоль поверхности.

Если адсорбируемая молекула занимает не один, а два свободных элементарных участка поверхности, то

$$c_{\text{пов}} = \frac{1}{2} L (1 - \theta)^2.$$

В этом случае скорость адсорбции при локализации активированного комплекса

$$w_{\text{адс}} = \frac{1}{2} (1 - \theta)^2 L \frac{b_{\#}}{b_{\text{газ}}} \frac{h^2}{(2\pi mk^*T)^{3/2}} \exp\left(-\frac{E_{\text{адс}}}{RT}\right) P. \quad (5.22)$$

Полученные уравнения не могут быть использованы для предсказания скорости адсорбции, так как в них входит неизвестная величина — энергия активации адсорбции. Теоретическое определение энергии активации путем квантовомеханических расчетов пока невозможно. Найденные уравнения для скорости адсорбции полезны главным образом для анализа экспериментальных данных. Так, сравнение теоретического и экспериментального значений предэкспоненциального множителя в выражении для скорости адсорбции позволяет установить механизм адсорбции, локализацию активированного комплекса и справедливость предположения об однородности поверхности.

5.2.2. Скорость десорбции

Активированный комплекс процесса десорбции отличается от активированного комплекса адсорбции только противоположным направлением движения по пути реакции. Рассмотрим вначале случай, когда оба состояния — адсорбированная частица и активированный комплекс — либо локализованы, либо не локализованы. Скорость десорбции при этом условии выражается уравнением

$$w_{\text{дес}} = \chi \frac{k^*T}{h} \frac{f_{\#}}{f_{\text{адс}}} \exp(-E_{\text{дес}}/RT) c_{\text{адс}}, \quad (5.23)$$

где $c_{\text{адс}}$ и $f_{\text{адс}}$ — концентрация и сумма состояний адсорбированных частиц; $E_{\text{дес}}$ — энергия активации десорбции. Если адсорбированные частицы и активированные комплексы локализованы, то их суммы состояний не содержат поступательных составляющих, если же они подвижны, то поступательные составляющие одинаковы. Поэтому в обоих случаях $f_{\#}/f_{\text{адс}} = b_{\#}/b_{\text{адс}}$. Концентрацию адсорбированных частиц можно выразить через степень покрытия $c_{\text{адс}} = L\theta$. Тогда

$$w_{\text{дес}} = \chi \frac{k^*T}{h} L \frac{b_{\#}}{b_{\text{адс}}} \exp(-E_{\text{дес}}/RT) \theta. \quad (5.24)$$

Вывод осложняется, если при локализации адсорбированной частицы активированный комплекс сохраняет свободу поступательного движения по поверхности. В этом случае образование активированного комплекса из адсорбированной частицы сопровождается образованием свободного элементарного участка поверхности

$$c_{\text{адс}} \rightleftharpoons c_{\#} + c_{\text{пов}}$$

и скорость десорбции выразится уравнением

$$w_{\text{дес}} = \chi \frac{k^*T}{h} \frac{f_{\#}}{f_{\text{адс}}} \exp(-E_{\text{дес}}/RT) \frac{c_{\text{адс}}}{c_{\text{пов}}}. \quad (5.25)$$

Активированный комплекс может перемещаться по свободной части поверхности, поэтому

$$f_{\#} = (1 - \theta) \frac{2\pi mk^*T}{h^2} b_{\#}; \quad f_{\text{адс}} = b_{\text{адс}}; \quad \frac{c_{\text{адс}}}{c_{\text{пов}}} = \frac{\theta}{1 - \theta}.$$

Подставив эти выражения в (5.25), находим

$$w_{\text{дес}} = \chi \frac{2\pi m (k^*T)^2}{h^3} \frac{b_{\#}}{b_{\text{адс}}} \exp(-E_{\text{дес}}/RT) \theta. \quad (5.26)$$

Из равенства скоростей адсорбции и десорбции в случае локализованного активированного комплекса [см. (5.19) и (5.24)] и свободно перемещающегося вдоль поверхности [см. (5.20) и (5.26)] находим, естественно, одно и то же уравнение равновесия адсорбции (4.12), отвечающее адсорбции с локализацией адсорбированных частиц. Если адсорбированная частица не локализована, то и активированный комплекс не локализован. Условие равенства скоростей адсорбции (5.20) и десорбции (5.24) приводит к уравнению равновесия нелокализованной адсорбции (4.17). При этом теплота адсорбции равна разности энергий активации десорбции и адсорбции.

5.2.3. Скорость адсорбции на неоднородной поверхности

Если теплоты адсорбции неравнозначны для разных участков поверхности, то отличаться должны и энергии активации адсорбции. Исходя из общего соотношения Бренстеда—Поляни между изменениями теплового эффекта и энергии активации химических реакций, протекающих по тождественному механизму, Тёмкин пришел к следующему соотношению между теплотой и энергией активации хемосорбции:

$$\Delta E_{s\text{адс}} = -\alpha \Delta q_s \text{ или } E_{s\text{адс}} = E_{0\text{адс}} - \alpha q_s, \quad 0 < \alpha < 1. \quad (5.27)$$

Отсюда следует, что для неоднородной поверхности по мере уменьшения теплоты адсорбции с ростом заполнения поверхности энергия активации адсорбции возрастает, а константа скорости адсорбции соответственно снижается. Экспериментальные данные показывают, что в большинстве случаев скорость адсорбции с ростом заполнения поверхности снижается гораздо быстрее, чем можно было бы ожидать исходя из выведенных выше уравнений для однородной поверхности.

Для неоднородной поверхности эти уравнения можно применять лишь к небольшой доле участков поверхности ds , в пределах которой можно пренебречь изменениями энергии активации и теплоты (q_s) адсорбции. Скорость адсорбции на такой доле участков

$$w_{s\text{адс}} = K_0 \exp(-E_{s\text{адс}}/RT) (1 - \theta_s) P ds = \\ = K_0 \exp(-E_{s\text{адс}}/RT) P \frac{ds}{1 + b_0 \exp(q_s/RT) P'}. \quad (5.28)$$

Здесь P — действительное давление адсорбируемого газа, а P' — летучесть адсорбата при степени заполнения θ_s , т.е. то давление, при котором степень заполнения θ_s является равновесной. Очевидно, что $P = P'$ отвечает адсорбционному равновесию, при $P > P'$ скорость адсорбции превышает скорость десорбции, а при $P < P'$ превалирует скорость десорбции.

В уравнении (5.28)

$$K_0 = \chi L \frac{b_{\#}}{b_{\text{газ}}} \frac{h^2}{(2\pi m k^* T)^{3/2}}$$

в случае локализации активного комплекса [уравнение (5.19)] или

$$K_0 = \chi \frac{1}{(2\pi m k^* T)^{1/2}} \frac{b_{\#}}{b_{\text{газ}}}$$

при его подвижности [уравнение (5.20)].

Заполнение различных групп участков зависит как от скорости адсорбции, так и от возможности перемещения адсорбированных частиц с одной группы участков на другую. Предположим, что это перераспределение происходит настолько быстро, что адсорбция на всех участках отвечает одинаковому изменению свободной энергии, т.е. летучесть P' для всех участков равна. Общая скорость адсорбции

$$w_{\text{адс}} = K_0 P \int_0^1 \frac{\exp(-E_{s\text{адс}}/RT)}{1 + b_0 \exp(q_s/RT) P'} ds. \quad (5.29)$$

Значение интеграла зависит от функции распределения теплот адсорбции и энергии

активации адсорбции по поверхности. В случае равномерной неоднородности согласно определению (5.6а)

$$q_s = q_0 + s/\rho.$$

Подставив в (5.27), находим зависимость $E_{s \text{ адс}}$ от s :

$$E_{s \text{ адс}} = E_0'_{\text{ адс}} - \alpha s/\rho. \quad (5.30)$$

Используя эти значения и введя обозначение $1/(\rho RT) = f$, выражение для общей скорости адсорбции можно представить в следующей форме:

$$w_{\text{адс}} = K_0 P \int_0^1 \frac{\exp(-E_0'_{\text{ адс}}/RT) \exp(\alpha fs)}{1 + b_0 \exp(q_0/RT) \exp(fs) P'} ds = K_0' P \int_0^1 \frac{\exp(\alpha fs)}{1 + a_0 \exp(fs) P'} ds,$$

где

$$a_0 = b_0 \exp(q_0/RT); K_0' = K_0 \exp(-E_0'_{\text{ адс}}/RT).$$

Для удобства интегрирования введем новую переменную $y = a_0 \exp(fs) P'$. Тогда

$$dy = fy ds, ds = (1/f)(dy/y) \text{ и } \exp(\alpha fs) = (y/a_0 P')^\alpha;$$

$$\text{при } s = 0 \quad y = a_0 P';$$

$$\text{при } s = 1 \quad y = a_0 P' \exp(f) = a P',$$

где a_0 и a – адсорбционные коэффициенты при минимальной и максимальной теплотах адсорбции соответственно. Проведя подстановку, получим

$$w_{\text{адс}} = K_0' P \int_{a_0 P'}^{a P'} \frac{(y/a_0 P')^\alpha dy}{fy(1+y)} = \frac{K_0' P}{(a_0 P')^\alpha f} \int_{a_0 P'}^{a P'} \frac{y^{\alpha-1}}{1+y} dy.$$

Выше при рассмотрении равновесия адсорбции на равномерно-неоднородной поверхности мы использовали понятие области средних заполнений, в которой одновременно выполняются два условия:

$$a_0 P' \ll 1, \quad a P' \gg 1.$$

В области средних заполнений можно без существенной ошибки изменить пределы интегрирования, заменив $a_0 P'$ нулем и $a P'$ бесконечностью. Тогда

$$w_{\text{адс}} = \frac{K_0' P}{(a_0 P')^\alpha f} \int_0^\infty \frac{y^{\alpha-1}}{1+y} dy = \frac{K_0' P}{(a_0 P')^\alpha f} \frac{\pi}{\sin \alpha \pi}. \quad (5.31)$$

Это выражение удобно преобразовать с помощью уравнения изотермы адсорбции (5.8):

$$\theta = \frac{1}{f} \ln(aP) = \frac{1}{f} \ln a_0 (\exp f) P'.$$

Отсюда

$$(a_0 P')^\alpha = \exp(\alpha \theta f) / \exp(\alpha f).$$

Тогда

$$w_{\text{адс}} = \frac{K_0' \exp(\alpha f) P}{f} \frac{\pi}{\sin \alpha \pi} \exp(-\alpha f \theta) = A P \exp(-\alpha f \theta). \quad (5.32)$$

Экспоненциальная зависимость скорости адсорбции от степени заполнения поверхности была впервые установлена экспериментально Я.Б. Зельдовичем и С.З. Рогинским в 1934 г. при изучении скорости адсорбции оксида углерода на диоксиде марганца. В 1940 г. М.И. Тёмкин установил эту зависимость теоретически для адсорбции в области средних заполнений на равномерно-неоднородных поверхностях. В дальнейшем экспоненциальная зависимость наблюдалась многими исследователями и сейчас широко используется при обработке экспериментальных данных. Уравнение (5.32) обычно называют уравнением Зельдовича–Рогинского.

Скорость адсорбции можно выразить через изменение суммарной степени покрытия

поверхности θ :

$$w_{\text{адс}} = L d\theta/d\tau,$$

где τ – время адсорбции. Уравнение (5.32) можно соответственно представить в следующей дифференциальной форме:

$$\frac{d\theta}{d\tau} = \frac{A}{L} P \exp(-\alpha f \theta).$$

Интегрируя в пределах от 0 до τ , полагая, что при $\tau = 0$ $\theta = 0$, находим

$$\theta = \frac{1}{\alpha f} \ln \left(\frac{A \alpha f}{L} P \tau + 1 \right) = \frac{1}{\alpha f} \ln (B P \tau + 1).$$

При не очень малом значении τ всегда можно пренебречь единицей в скобках, и тогда

$$\theta \approx \frac{1}{\alpha f} \ln \left(\frac{A \alpha f}{L} P \tau \right) = \frac{1}{\alpha f} \ln (B P \tau). \quad (5.33)$$

В этой форме кинетическое уравнение хемосорбции на равномерно-неоднородной поверхности подобно уравнению логарифмической изотермы адсорбции, но линейная

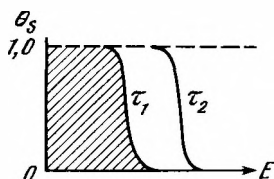


Рис. 5.9. Зависимость степени заполнения участков θ_s от энергии активации адсорбции E для моментов времени τ_1 и τ_2

связь θ с логарифмом давления заменена линейной зависимостью θ от логарифма времени. Подобие зависимостей равновесных покрытий от давления и неравновесных от времени адсорбции имеет место и при других видах неоднородности поверхности.

Выше было показано, как из формы изотермы адсорбции можно сделать вывод о характере неоднородности, т.е. определить функцию распределения теплот адсорбции по поверхности, и, наоборот, зная функцию распределения теплот, предсказать равновесную изотерму. Точно так же из зависимости неравновесной степени покрытия от времени можно найти функцию распределения энергий активации E_s адсорбции по поверхности или по известной функции распределения установить вид кинетического уравнения адсорбции. Приближенно это удобно выполнять с помощью метода контролирующей полосы Рогинского. Кинетику адсорбции на неоднородной поверхности удобно изобразить на графике $\theta_s - E$ (рис. 5.9). В зависимости от величины энергии активации адсорбции на различных участках меняется время достижения определенной степени покрытия. Исходя из уравнения скорости адсорбции на определенном типе участков

$$d\theta_s/d\tau = K_0 \exp(-E_s \text{ адс}/RT) (1 - \theta_s) P,$$

где K_0 постоянен для всех участков, находим зависимость θ_s от τ :

$$\ln [1/(1 - \theta_s)] = K_0 \exp(E_s \text{ адс}/RT) P \tau. \quad (5.34)$$

Это справедливо в условиях, когда скоростью десорбции можно пренебречь.

При определенном времени адсорбции τ_1 участки с малой величиной энергии активации будут покрыты почти полностью, а участки с большой энергией активации останутся почти свободными (см. рис. 5.9). Область переменных покрытий и образует контролирующую полосу. При увеличении времени адсорбции до τ_2 контролирующая полоса сместится вправо на величину, отвечающую изменению энергии активации:

$$\Delta E = RT \ln(\tau_2/\tau_1). \quad (5.35)$$

Суммарная степень покрытия поверхности равна площади, ограниченной контролирующей полосой и осями координат. Если неоднородность поверхности велика, то контролирующая полоса спадет достаточно круто и за ее перемещением можно следить по перемещению ординаты, отвечающей определенному покрытию θ_s . Определяя экс-

периментально изменение суммарной степени покрытия поверхности измерением общего количества адсорбированного газа с увеличением времени адсорбции, можно с помощью уравнения (5.35) рассчитать увеличение энергии активации адсорбции, т.е. найти ее функцию распределения по поверхности. Для определения абсолютной величины энергии активации адсорбции следует для одной и той же степени покрытия определить время адсорбции при различных температурах с последующим расчетом энергии активации по уравнению Аррениуса.

5.2.4. Скорость десорбции с неоднородной поверхности

Выведенное выше уравнение для скорости десорбции (5.24) в случае неоднородных поверхностей может применяться лишь к узким группам участков с мало различающимися теплотами и энергиями активации десорбции. Для такой группы участков скорость десорбции можно представить в следующей форме:

$$w_{s \text{ дес}} = K_{0 \text{ дес}} \exp\left(-\frac{E_{s \text{ дес}}}{RT}\right) \theta_s ds = K_{0 \text{ дес}} \exp\left(-\frac{E_{s \text{ дес}}}{RT}\right) \frac{b_0 \exp(q/RT)P'}{1 + b_0 \exp(q/RT)P'} ds. \quad (5.36)$$

Здесь P' — летучесть адсорбата для рассматриваемой группы участков поверхности; если $P' > P$ (P — давление адсорбата в газовой фазе), то скорость десорбции превышает скорость адсорбции и количество адсорбата на поверхности уменьшается; $E_{s \text{ дес}}$ — энергия активации десорбции. Коэффициент $K_{0 \text{ дес}}$ зависит от того, локализируются ли на поверхности адсорбированные частицы и активированные комплексы, и его величина может быть определена из уравнений (5.24) и (5.26).

Предположим, что летучесть адсорбата на всех группах участков одинакова. Это означает, что перераспределение адсорбата между участками происходит значительно быстрее десорбции. Суммарная скорость десорбции со всей поверхности

$$w_{\text{дес}} = K_{0 \text{ дес}} \int_0^1 \frac{\exp(-E_{s \text{ дес}}/RT) b_0 \exp(q_s/RT)P'}{1 + b_0 \exp(q_s/RT)P'} ds. \quad (5.37)$$

Используя соотношение

$$E_{s \text{ дес}} = E_{s \text{ адс}} + q_s,$$

из (5.27) находим зависимость $E_{\text{дес}}$ от q_s :

$$E_{s \text{ дес}} = E_{0 \text{ дес}} + (1 - \alpha)q_s.$$

В случае равномерно-неоднородной поверхности

$$q_s = q_0 + s/\rho$$

и соответственно

$$E_{s \text{ дес}} = E_{0 \text{ дес}} + (1 - \alpha)q_0 + \frac{1 - \alpha}{\rho}s = E'_{0 \text{ дес}} + \frac{1 - \alpha}{\rho}s.$$

Подставив значение $E_{s \text{ дес}}$ в (5.37), получим

$$\begin{aligned} w_{\text{дес}} &= K_{0 \text{ дес}} \int_0^1 \frac{\exp(-E'_{0 \text{ дес}}/RT) \exp[-(1 - \alpha)fs] b_0 \exp(q_0/RT) \exp(fs)P'}{1 + b_0 \exp(q_0/RT) \exp(fs)P'} ds = \\ &= K'_{0 \text{ дес}} \int_0^1 \frac{\exp[-(1 - \alpha)fs]}{1 + \frac{1}{a_0 P'} \exp(-fs)} ds, \end{aligned}$$

где $a_0 = b_0 \exp(q_0/RT)$; $K'_{0 \text{ дес}} = K_{0 \text{ дес}} \exp(-E'_{0 \text{ дес}}/RT)$. Для удобства интегрирования введем новую переменную

$$Z = \frac{1}{a_0 P'} \exp(-fs); ds = -\frac{dZ}{fZ}; \exp[-(1 - \alpha)fs] = (a_0 P' Z)^{1 - \alpha}.$$

$$\text{При } s = 0 \quad Z = \frac{1}{a_0 P^s}; \quad \text{при } s = 1 \quad Z = \frac{1}{a_0 \exp f P^s} = \frac{1}{a P^s}.$$

Тогда

$$w_{\text{дес}} = \frac{K'_0 \text{ дес } (a P^s)^{1-\alpha}}{f} \int_{1/a P^s}^{1/a_0 P^s} \frac{Z^{(1-\alpha)-1}}{1+Z} dZ.$$

В области средних заполнений, в которой одновременно выполняются условия $a_0 P^s \ll 1$ и $a P^s \gg 1$, $1/a P^s$ — величина очень малая, а $1/a_0 P^s$ — очень большая и пределы интегрирования без значительной ошибки можно заменить на нуль и бесконечность. Тогда искомый интеграл сведется к интегралу Эйлера и

$$w_{\text{дес}} \approx \frac{K'_0 \text{ дес } (a_0 P^s)^{1-\alpha}}{f} \frac{\pi}{\sin(1-\alpha)\pi} = \frac{K'_0 \text{ дес } (a_0 P^s)^{1-\alpha}}{f} \frac{\pi}{\sin \alpha \pi}. \quad (5.38)$$

Это выражение для скорости десорбции можно преобразовать, введя степень заполнения поверхности с помощью сравнения изотермы адсорбции для равномерно-неоднородной поверхности:

$$\theta = (1/f) \ln(aP); \quad a_0 P^s = \exp(f\theta) \exp(-f).$$

Подставив в (5.38), находим

$$w_{\text{дес}} = \frac{\pi}{\sin \alpha \pi} \frac{K'_0}{f} \exp[-(1-\alpha)f] \exp[(1-\alpha)f\theta] = A' \exp[(1-\alpha)f\theta]. \quad (5.39)$$

Отсюда видно, что для равномерно-неоднородной поверхности скорость десорбции, так же как и скорость адсорбции, экспоненциально зависит от заполнения поверхности адсорбатом.

Условие равенства скоростей адсорбции (5.32) и десорбции (5.39) для равномерно-неоднородных поверхностей приводит к логарифмической изотерме адсорбции.

Аналогичным путем или с помощью метода контролирующей полосы могут быть выведены кинетические уравнения и для других типов неоднородности поверхности.

В приведенных выше выводах кинетических уравнений для адсорбции и десорбции был сделан ряд допущений, не всегда верных, справедливость которых трудно проконтролировать. Так, быстрое перераспределение адсорбата между отдельными группами участков, необходимое для равенства летучести адсорбата для всех участков, вероятно, не всегда выполняется, во всяком случае при адсорбции. Значительное влияние на форму кинетических уравнений должно оказывать взаимодействие адсорбированных частиц, как электростатическое, так и связанное со смещением в результате адсорбции электронных уровней адсорбента.

Дополнительные осложнения возникают в связи с обнаруженным методом дифракции медленных электронов регулярным расположением частиц адсорбата на поверхности с образованием двумерных фаз различной структуры. Регулярное расположение частиц адсорбата наблюдалось при адсорбции различных газов на малоиндексных гранях кристаллов металлов. Это обстоятельство может коренным образом изменить закономерности равновесия и кинетики адсорбции. Поэтому даже в тех случаях, когда экспериментальные данные хорошо аппроксимируются уравнениями выведенного типа, не следует переоценивать физический смысл определяемых таким путем численных коэффициентов. Ценность приведенных выше выводов и уравнений заключается в иллюстрации возможных изменений, вызываемых отклонениями от постоянства свободной энергии адсорбции при изменении степени покрытия поверхности.

5.3. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ХЕМОСОРБЦИИ

5.3.1. Чистота поверхности адсорбента

Хемосорбция в отличие от физической адсорбции крайне специфична по отношению к химическому составу поверхности, что делает обязательным при хемосорбционных исследованиях полное удаление с поверхности адсорбента всех посторонних веществ. Можно утверждать, что это наиболее трудная часть методики хемосорбционных измерений, так как многие загрязнения прочно связаны с поверхностью, а также могут присутствовать в объеме адсорбента с последующим выходом на поверхность. Обычно число атомов твердого тела в объеме на несколько порядков превышает число атомов на поверхности, и даже при малом содержании примеси при переходе на поверхность она может существенно изменить поверхностный состав. Контроль чистоты поверхности с помощью Оже-спектроскопии или дифракции медленных электронов заставляет думать, что лишь в немногих старых адсорбционных исследованиях чистота поверхности адсорбента была удовлетворительной.

Необходимым условием чистоты поверхности адсорбента является применение достаточно глубокого вакуума с остаточным давлением меньше 10^{-8} Па, так как в противном случае даже полностью очищенная поверхность за короткое время загрязнится компонентами остаточного газа.

Для получения достаточно чистых поверхностей адсорбентов можно использовать два метода:

- 1) очистку адсорбентов с загрязненной поверхностью,
- 2) создание свежей поверхности адсорбента в условиях, исключающих загрязнение.

Первый путь чаще всего реализуется тренировкой адсорбента в высоком вакууме при возможно более высокой температуре. Температура тренировки ограничивается устойчивостью адсорбента — возможностью рекристаллизации, плавления или улетучивания отдельных компонентов.

Лишь в редких случаях, например, для металлов с высокими температурами плавления, образующими относительно летучие оксиды, таким путем удастся достичь удовлетворительной чистоты поверхности. Чаще приходится прибегать к дополнительной химической обработке адсорбента. Так, для удаления кислорода с поверхности металлического никеля целесообразно восстанавливать его водородом; многократная последовательная обработка водородом и тренировка в вакууме позволяют получить достаточно чистую поверхность. Еще более эффективным восстановителем является атомарный водород, который может получаться в реакционном сосуде под действием безэлектродного разряда. Таким путем удастся достигнуть восстановления поверхности при сравнительно низких температурах.

Для удаления с поверхности прочно связанных хемосорбированных частиц широко используется бомбардировка положительно заряженных ионами неадсорбируемых газов, чаще всего аргона или неона. Очистка ведется при давлении порядка 10 Па с интенсивной циркуляцией инертного газа и очисткой его в ловушках от выделяемых примесей. Длительность очистки определяется содержанием растворенных примесей, диффундирующих из объема адсорбента к наружной поверхности. Отрицательным следствием ионной бомбардировки является образование на поверхности большого числа дислокаций, для удаления которых необходим длительный отжиг [22].

Из сказанного можно заключить, что все методы очистки поверхности адсорбента могут существенно повлиять на его структуру и дисперсность, что затрудняет адсорбционное исследование активных катализаторов. Если активный компонент катализатора представляет собой бинарное или более сложное соединение, то очистка может приводить и к изменению состава его поверхности. Так, тренировка оксидов во многих случаях приводит к удалению части кислорода из приповерхностных слоев, что существенно отражается на хемосорбционных и каталитических свойствах. В этом случае целесообразно после тренировок обрабатывать оксид в кислороде. Химический состав поверхности очищенного таким способом оксида может отличаться от объемного стехиометрического состава, но он хорошо воспроизводится, и приготовленные при определенных температуре и давлении кислорода образцы могут использоваться для адсорбционных исследований.

Если методы тренировки, химической обработки и ионной бомбардировки не дают

результатов, можно создать чистую поверхность адсорбента непосредственно в установке для проведения адсорбционных исследований в достаточно высоком вакууме для предотвращения ее загрязнения. Для достаточно хрупких веществ наиболее простым способом создания поверхности является механическое измельчение в высоком вакууме с помощью электромагнитной ступки или мельницы. Таким путем могут быть получены частицы размером в несколько микрон, что отвечает поверхности порядка десятых долей $\text{м}^2/\text{г}$. Этот метод был успешно применен для получения порошка германия.

В случае металлов удобно получать пленки конденсацией паров металла в высоком вакууме. Испарение чаще всего производится путем нагревания электрическим током тонкой проволоочки из чистого металла. При невозможности изготовления проволоочки исследуемый металл испаряется с помощью вольфрамового нагревателя, на котором он располагается непосредственно или в тигельке из тугоплавкого и нелетучего материала, не образующего сплава с испаряемым веществом.

При конденсации паров переходных металлов на охлаждаемых поверхностях образуются пористые пленки, содержащие частицы размером в несколько десятков или сотен ангстрем, что соответствует поверхности в несколько десятков $\text{м}^2/\text{г}$. При этом внутренняя поверхность пленки пропорциональна ее весу. Конденсация паров более легкоплавких металлов группы IV обычно приводит к образованию массивных пленок, полная поверхность которых близка к величине наружной поверхности.

При испарении сплавов состав получаемых пленок может существенно отличаться от состава исходных сплавов в соответствии с отношением летучестей компонентов сплава.

Пленки химических соединений металлов могут быть получены в результате воздействия на металлические пленки соответствующих веществ; так, при воздействии кислорода могут быть получены чистые пленки оксидов.

Для приготовления чистых пленок металлов и других веществ можно также использовать реакции термического разложения в вакууме соответствующих летучих соединений.

5.3.2. Измерения количества адсорбируемых веществ и скорости хемосорбции

Для измерения количества хемосорбируемого вещества применяются те же методы, что и при исследовании физической адсорбции.

При о б ъ е м н о м методе адсорбированные количества определяются по изменению объема или давления адсорбируемого вещества в закрытой системе. Точность измерений возрастает с уменьшением давления. Объемные методы поэтому особенно удобны при исследовании хемосорбции на адсорбентах с малой поверхностью при давлении 10^{-1} и 10^{-5} Па. На рис. 5.10 в качестве примера приведена схема объемной установки, использованной в работе [23].

В в е с о в ы х методах количества хемосорбированного вещества определяются по увеличению массы адсорбента, измеряемой непрерывно с помощью рычажных или пружинных весов. При давлениях выше 10 Па весовые методы по точности обычно превосходят объемные, вследствие чего их удобно применять для исследования хемосорбции при повышенных давлениях.

В п р о т о ч н ы х методах адсорбированное количество определяется разностью количества вещества, поданного в слой адсорбента и обнаруженного после слоя. Эти методы не требуют сложной аппаратуры и могут обеспечить высокую производительность.

Применение хроматографических методов к исследованию хемосорбции ограничивается тем, что во многих случаях она необратима. Кроме того, скорость хемосорбции часто мала, а скорость десорбции становится заметной лишь при высоких температурах. Для определения количества хемосорбируемого вещества чаще всего применяется импульсная подача сорбата с регистрацией выходных пиков или фронтальный метод. Хроматографический метод исследования хемосорбции требует особо высокой чистоты газа-носителя; несоблюдение этого требования может существенно исказить результаты измерений.

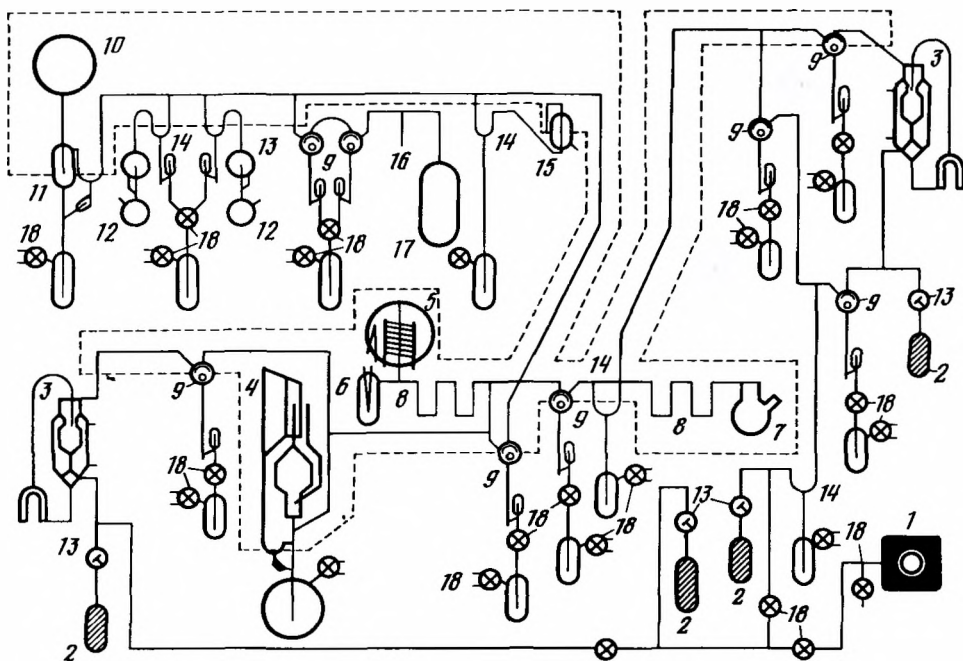


Рис. 5.10. Схема адсорбционной установки

1 — механический насос; 2 — охлаждаемые жидким азотом ловушки с активированным углем; 3 — диффузионные ртутные насосы; 4 — манометр Мак-Леода; 5 — манометр Баярда-Альперта; 6 — манометр Пирани; 7 — адсорбционный сосуд; 8 — охлаждаемые ловушки; 9 — ртутные клапаны; 10 — резервный объем; 11 — полуавтоматическая дозирующая система; 12 — сосуды с азидом натрия и перманганатом калия; 13 — фильтры для улавливания пыли; 14 — ртутные затворы; 15 — палладиевый капилляр для очистки от водорода; 16 — ловушка для дозирования и очистки ксенона; 17 — баллон с ксеноном; 18 — краны со смазкой. Часть установки, ограниченная пунктирной линией, прогревается при обезгаживании нагревательными элементами

5.3.3. Применение хемосорбции для раздельного определения поверхности компонентов сложных катализаторов

Большинство катализаторов представляют собой сложные, многофазные системы, включающие наряду с каталитически активными компонентами носители и различные стабилизирующие добавки. Неоднородна поверхность и многих однофазных катализаторов, например полифункциональных, состоящих из участков различной химической природы. Для развития теории действия таких катализаторов, а также для усовершенствования и контроля производства промышленных катализаторов крайне важно измерять величину поверхности отдельных компонентов. Хемосорбция благодаря своей специфичности является удобным средством решения этой задачи.

Методика раздельного определения поверхности с помощью хемосорбции значительно сложнее, чем измерения общей поверхности катализаторов, основанные на физической адсорбции, малочувствительной к химической природе поверхности. По существу, для каждой новой системы такое определение превращается в отдельное исследование, связанное с выбором наиболее подходящего адсорбата и условий измерения его адсорбции, главным образом температурой. Необходимо, чтобы хемосорбция на компоненте, поверхность которого измеряется, была бы много выше хемосорбции и физической адсорбции на остальных компонентах.

Наиболее успешно задача решена для случая катализаторов, представляющих собой металлы, нанесенные на инертные носители. Бурштейн [24], автор и Карнаухов [25] определяли поверхность платины на угле и силикагеле по хемосорбции водорода. Эммет и Брунауэр [26] измеряли поверхность железа в катализаторах синтеза аммиака по хемосорбции оксида углерода. Начало широкого использования хемосорбционных методов относится к 60-м годам, причем особенно много работ посвящено исследованию

платиновых катализаторов риформинга нефти. Как и в работе [25], в этом случае измерялась хемосорбция водорода (рис. 5.11) [27]. Благодаря тому что при температуре 520 К хемосорбция на платине была велика, а адсорбция на носителях незначительна, можно было при соответствующих допущениях, рассматриваемых ниже, оценить поверхность и дисперсность металла. Довольно часто исследовались также никелевые гидрирующие катализаторы на носителях (по хемосорбции водорода, оксида углерода и кислорода), а также промотированные железные катализаторы синтеза аммиака (по хемосорбции оксида углерода). Значительно реже объектом изучения были другие металлы, а также каталитически активные оксиды или соли на носителях.

Рассмотрим в качестве примера измерение поверхности металла на носителе. Обычно делается допущение, что изотерма адсорбции выбранного газа на нанесенном металле

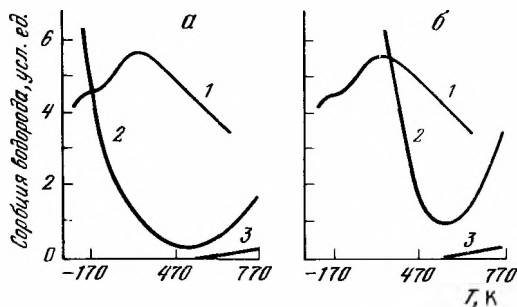


Рис. 5.11. Изобары сорбции водорода на каталитических системах Pt/SiO₂ (а) и Pt/Al₂O₃ (б)

1 — адсорбция на платине; 2 — адсорбция на носителе; 3 — адсорбция на платине. Давление 80 кПа. На оси ординат — условные единицы, масштаб которых зависит от массового содержания и дисперсности платины, а также от величины поверхности носителя

при выбранной температуре может быть получена как разность полной изотермы адсорбции на катализаторе и изотермы адсорбции на чистом носителе. Удельная поверхность металла из определенной таким образом изотермы вычисляется одним из двух способов: определением величины хемосорбированного монослоя либо сравнением с адсорбцией на чистом металле с известной поверхностью.

Для первого из этих способов поверхность металла вычисляется по формуле

$$s_{\text{адс}} = n a_{\text{м}} N \omega, \quad (5.40)$$

где n — число поверхностных атомов металла, связываемых с одним атомом или молекулой адсорбата; $a_{\text{м}}$ — число грамм-атомов или грамм-молей адсорбата, хемосорбированных в монослой на 1 г металла; N — число Авогадро; ω — площадь, приходящаяся на каждый поверхностный атом металла. Вычисление $s_{\text{адс}}$ по этой формуле основано на трех допущениях относительно величин n , $a_{\text{м}}$ и ω . Во-первых, принимается определенный механизм хемосорбции. Так, при адсорбции водорода на платине чаще всего считают, что водород адсорбируется в виде атомов, и тогда $n = 1$. При хемосорбции оксида углерода на металлах принимается возможность образования на поверхности линейной $\text{M}=\text{CO}$ ($n = 1$) или мостиковой $\begin{matrix} \text{M} \\ \diagdown \\ \text{CO} \\ \diagup \\ \text{M} \end{matrix}$ ($n = 2$) структуры. Во-вторых, исходя

из формы изотермы делается предположение об образовании на поверхности металла монослоя атомов или молекул при определенном давлении. Обычно считается, что монослой формируется в точке перехода изотермы в горизонтальный или наклонный к оси абсцисс прямолинейный участок. В-третьих, делается допущение, что плоскости низших индексов решетки металла, например в гранецентрированной решетке (100), (110) и (111), с одинаковой вероятностью экспонированы на поверхности, и тогда ω вычисляется как средняя величина из кристаллографических данных.

Второй, сравнительный способ основан только на одном допущении, а именно, что удельная адсорбция α , т.е. адсорбция, рассчитанная на единицу поверхности, одинакова при одних и тех же условиях для чистого эталонного образца металла и металла на носителе. Тогда

$$s_{\text{адс}} = A/\alpha, \quad (5.41)$$

где A — адсорбция на 1 г нанесенного металла при выбранных условиях. Величина α определяется специальными измерениями, обычно на кристаллическом порошке метал-

ла, причем удельная поверхность эталонного образца определяется методами физической адсорбции. Указанное допущение означает, что адсорбционные свойства нанесенного и массивного металла принимаются примерно одинаковыми, т.е. что изотермы хемосорбции на них приблизительно аффинны. Экспериментальные данные показывают, что принятое допущение приблизительно оправдывается в случаях, когда размеры кристаллов нанесенного металла не очень малы (больше 2 нм). Из величины поверхности можно оценить средний размер частиц металла, сделав предположение об их форме.

Если металл на носителе высокодисперсен, более правильным является применение первого способа вычисления $s_{\text{адс}}$ по величине монослоя. В случае ультрамелких частиц дисперсность удобно выражать, как предложил Грубер [28], отношением числа доступных для адсорбции атомов M^* к общему числу атомов металла M . Важно подчеркнуть, что при вычислении M^*/M , кроме экспериментально измеряемой величины адсорбции, необходимо пользоваться значением стехиометрии хемосорбции, которая не всегда известна и может быть переменной величиной, зависящей от формы кристаллов. Так,

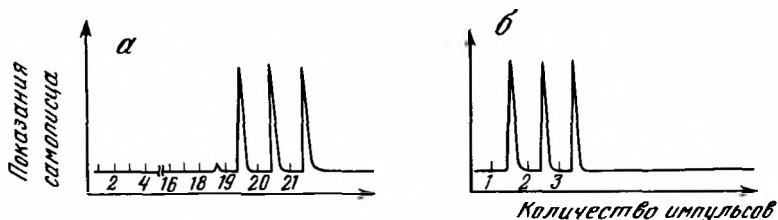


Рис. 5.12. Хроматограммы адсорбции кислорода, полученные микроимпульсным методом на катализаторе $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (а) и на носителе Al_2O_3 (б)

для хемосорбции водорода на платине $\text{H}/\text{Pt}^* \approx 1$ вплоть до размеров кристаллов, по видимому, 1,5–2 нм. При дальнейшем уменьшении размеров кристаллов сильно увеличивается доля реберных и верхних атомов. Эти атомы имеют значительно меньше соседей (меньшее координационное число), чем атомы на плоскости кристалла. Поэтому для ультрамелких кристаллов платины H/Pt^* возрастает, проходя ряд значений от единицы до двух, причем предельное экспериментально наблюдаемое значение $\text{H}/\text{Pt}^* = 2$, по-видимому, соответствует атомарной платине [29].

Измерение величины хемосорбции, необходимое для определения поверхности, может осуществляться различными описанными выше методами. В случае необратимой хемосорбции адсорбата очень удобен микроимпульсный хроматографический метод [30]. В этом методе в поток газа-носителя, например гелия, проходящий через предварительно восстановленный и оттренированный в инертном газе катализатор, последовательно вводят небольшие равные порции адсорбата, например кислорода. При необратимой хемосорбции анализатор не регистрирует появление адсорбата в выходящем из адсорбера потоке до тех пор, пока на поверхности катализатора не будет достигнуто адсорбционное насыщение. Появление ряда одинаковых пиков на хроматограмме свидетельствует об окончании процесса хемосорбции (рис. 5.12) [30]. Величина хемосорбции определяется суммированием всех порций адсорбата, поглощенных образцом.

5.3.4. Определение теплот хемосорбции

Теплота хемосорбции является одной из ее важнейших характеристик, так как позволяет оценивать энергии связи адсорбата с адсорбентом и благодаря этому судить о природе поверхностного взаимодействия. Кроме того, изменение теплот адсорбции с заполнением характеризует энергетическую неоднородность поверхности или взаимодействие между хемосорбированными частицами.

Теплоты адсорбции обычно определяются либо калориметрическим путем, либо из температурной зависимости адсорбционных коэффициентов.

Адсорбционная калориметрия. Адсорбционная калориметрия является прямым и наиболее универсальным методом определения теплот хемосорбции. Предназначаемые для этих целей калориметры должны отвечать следующим требованиям: 1) обладать высокой чувствительностью ($4 \cdot 10^{-4}$ Дж) и стабильностью во времени; 2) работать в широком диапазоне температур.

Из калориметрических приборов, известных в настоящее время, наиболее совершенным являются теплопроводящие калориметры типа Тиана—Кальве [32—34] и адиабатические калориметры с автоматической компенсацией измеряемого теплового эффекта внутри рабочей ячейки [35—37]. В калориметрах первого типа измеряется тепловой поток между внутренним калориметрическим стаканом, в котором происходит тепловое явление, и термостатом, являющимся теплоприемником. Теплота передается по проволокам большого числа дифференциальных термопар, рабочие спаи которых окружают калориметрический стакан, а спаи сравнения находятся в тепловом контакте с термостатом. Количество теплоты, проходящей через термопары, оценивается по разности температур их спаев. Калориметр такого типа позволяет получать данные по термокинетике изучаемых процессов, если они протекают достаточно медленно.

Чувствительными элементами микрокалориметров второго типа являются термометры сопротивления из платины. Автоматическая компенсация измеряемого теплового эффекта, осуществляемая посредством включения или выключения (в зависимости от

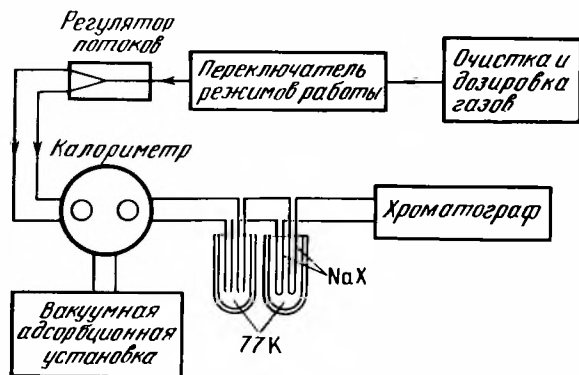


Рис. 5.13. Схема установки для измерения тепловых эффектов при адсорбции

знака эффекта) специальных электрических нагревателей, расположенных на рабочих ячейках, позволяет до минимума снизить инерционность — основной недостаток классических адиабатических калориметров. Измеряемый тепловой эффект оценивается в этом случае простым умножением мощности компенсирующего нагревателя на общее время его включения (или выключения).

Адиабатические микрокалориметры особенно удобны для работы в изотермическом режиме, в то время как калориметры Тиана — Кальве можно использовать для измерения тепловых эффектов при изменяющейся температуре.

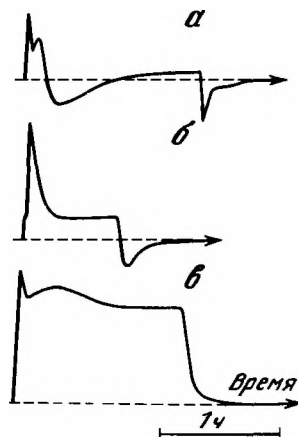
Калориметры обоих типов имеют, как правило, по две калориметрические ячейки: измерительную, в которой происходит тепловыделение, и сравнительную, служащую опорным элементом. Фиксируя не абсолютную температуру ячеек, а их разность, удается избавиться от вредного влияния случайных колебаний температуры окружающей среды.

На рис. 5.13 представлена блок-схема используемой в Институте катализа СО АН СССР комплексной калориметрической установки. Установка позволяет проводить дозированную обработку катализатора реакционной смесью или отдельными реагентами с одновременной записью термограмм, измерять теплоту каталитической реакции и теплоты адсорбции реагентов при любом наперед заданном состоянии катализатора, исследовать зависимость активности катализатора и избирательности образования отдельных продуктов от состояния поверхности катализатора.

Реакционную смесь и отдельные реагенты можно подавать в ампулы, находящиеся в рабочей и сравнительной ячейках калориметра, как непрерывно, так и в виде импульсов. Катализатор располагается тонким слоем в средней части рабочей ампулы. Остальная ее часть и весь объем сравнительной ампулы заполняются стеклянными гранулами фракции 0,25—0,4 мм. Для устранения влияния колебаний давления в ампулах на температурный ход калориметра предусмотрена возможность регулировки соотношения потоков в рабочей и сравнительной линиях с помощью специального редуктора.

В качестве иллюстрации на рис. 5.14 представлены термограммы, записанные при обработке молибдата висмута смесью бутена-1 с гелием (0,1 об. % C_4H_8 , скорость по-

Рис. 5.14. Термограммы адсорбции бутена-1 в потоке гелия
 а — 353 К; б — 373 К; в — 423 К



тока 40 мл/мин) при различных температурах. На первой термограмме отчетливо видны два положительных пика, соответствующих образованию по крайней мере двух форм адсорбированного бутена, и широкий отрицательный пик, связанный с десорбцией воды с поверхности катализатора. Установившееся далее положительное отклонение соответствует протеканию реакции изомеризации бутена-1 в *цис*- и *транс*-бутены-2. Отрицательный пик в конце термограммы соответствует десорбции бутена при замене бутенсодержащей смеси на чистый гелий. Судя по площадям положительных и отрицательных пиков, десорбция бутена не является полной.

При 373 К преобладает более прочная форма адсорбции бутена и не наблюдается выделения воды с поверхности катализатора. Десорбционный пик по площади также меньше адсорбционного. Еще более значительно меняется термограмма при переходе к 423 К. Отсутствие отрицательного десорбционного пика показывает, что бутен при этой температуре адсорбируется необратимо, т.е. если даже сначала он и связывается катализатором в слабой обратимой форме, то остается в ней недолго и переходит в прочную необратимую форму. В продуктах зафиксировано небольшое количество дивинила, т.е., кроме реакции изомеризации, с заметной скоростью начинает уже протекать и окислительное дегидрирование бутена за счет взаимодействия с кислородом катализатора [37].

Температурно-программированная десорбция (термодесорбция). Измерение скорости десорбции и ее температурной зависимости позволяет охарактеризовать формы и прочность связи адсорбента, что важно для установления механизма каталитических реакций.

Первоначально (флеш-десорбция) измерение скорости десорбции Эрлих проводил [38] с металлических нитей, быстро нагреваемых электрическим током (метод вспышки, флеш-десорбция). В дальнейшем при расширении круга объектов оказалось более удобным перейти к менее быстрому нагреванию с повышением температуры по определенному закону, чаще всего линейному и гиперболическому. Измерения обычно ведутся при откачке аппарата или продувании его током инертного газа. В результате десорбции давление адсорбата, или его концентрация в инертном газе, повышается, а в дальнейшем спадает до первоначального значения.

При наличии нескольких типов адсорбции с разными энергиями связи на десорбционной диаграмме появляется несколько пиков (рис. 5.15). При непрерывной неоднородности возникает широкий пик (рис. 5.16). Энергию активации десорбции $E_{\text{дес}}$ удобно определять по температуре, отвечающей максимуму десорбционной кривой T_{max} [39, 40].

В простейшем случае однородной поверхности, если скорость откачки или протока инертного газа настолько велика, что скоростью реадсорбции можно пренебречь, скорость десорбции отвечает первому порядку:

$$-\frac{d\theta}{dt} = K_{\text{дес}} \theta = K_0 \text{дес} \exp(-E_{\text{дес}}/RT) \theta.$$

Материальный баланс системы

$$Vc = nK_0 \text{дес} \exp(-E_{\text{дес}}/RT) \theta,$$

где V — скорость потока или откачки; c — концентрация десорбирующегося компонента в потоке; n — количественная характеристика адсорбата.

При линейном подъеме температуры $dt = dT/b$ и

$$\frac{d\theta}{dT} = -\frac{K_0 \text{дес} \theta}{b} \exp(-E_{\text{дес}}/RT).$$

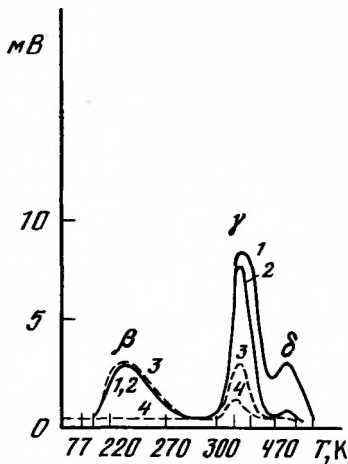


Рис. 5.15. Термосорбционная диаграмма водорода на Рт-черни [39]
 $T_{адс}$ и $T_{отк}$, К: 1 – 323 и 197; 2 – 294 и 197; 3 – 197 и 197; 4 – 77 и 77

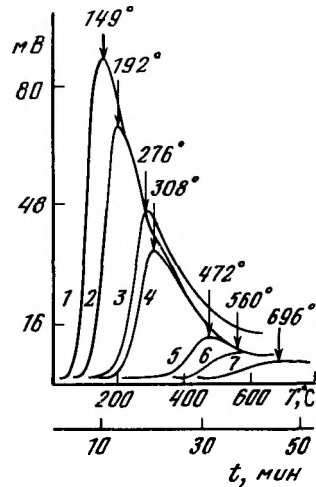


Рис. 5.16. Термосорбционные кривые аммиака на Al_2O_3 [40]
 Масса катализатора 0,152 г. Количество десорбируемого аммиака, см³: 1 – 2,07; 2 – 1,52; 3 – 0,92; 4 – 0,78; 5 – 0,25; 6 – 0,14; 7 – 0,11

Условие максимума $dc/dT = 0$;

$$\frac{dc}{dT} = \frac{nK_{0\text{дес}}}{V} \left[\frac{d\theta}{dT} \exp(-E_{\text{дес}}/RT_{\text{max}}) + \theta \frac{E_{\text{дес}}}{RT_{\text{max}}^2} \exp(-E_{\text{дес}}/RT_{\text{max}}) \right] = 0;$$

$$\frac{d\theta}{dT} = -\theta \frac{E_{\text{дес}}}{RT_{\text{max}}^2} = \frac{K_{0\text{дес}} \theta}{b} \exp(-E_{\text{дес}}/RT_{\text{max}})$$

или

$$\frac{E_{\text{дес}}}{RT_{\text{max}}^2} = \frac{K_{0\text{дес}}}{b} \exp(-E_{\text{дес}}/RT_{\text{max}}).$$

Последним уравнением удобнее пользоваться в логарифмической форме:

$$2 \lg T_{\text{max}} - \lg b = E_{\text{дес}}/2,3 RT_{\text{max}} + \lg (E_{\text{дес}}/R K_{0\text{дес}}).$$

Проводя десорбционные эксперименты при разных скоростях нагревания, т.е. при различных значениях b , и определяя соответствующие величины температуры максимума T_{max} , значения $E_{\text{дес}}$ можно найти из прямых, построенных на графике $2 \lg T - \lg b$ зависимости от $1/T_{\text{max}}$. Тангенс угла наклона этих прямых равен $E_{\text{дес}}/2,3R$, и по отрезку, отсекаемому на оси ординат, можно вычислить $K_{0\text{дес}}$. Если десорбция протекает по второму порядку, т.е.

$$d\theta/dt = K'_{0\text{дес}} \theta^2,$$

то аналогичным путем находим

$$\frac{E_{\text{дес}}}{RT_{\text{max}}^2} = \frac{\theta_0 K'_{0\text{дес}}}{b} \exp(-E_{\text{дес}}/RT_{\text{max}}),$$

где $K'_{0\text{дес}}$ – предэкспонент в выражении константы скорости десорбции по второму порядку; θ_0 – начальное заполнение поверхности.

Если повышение температуры осуществляется по гиперболическому закону, т.е.

$dT/dt = b' T^2$, то для десорбции, осуществляемой по первому порядку,

$$\frac{E_{\text{дес}}}{R} = \frac{K_0 \text{дес}}{b'} \exp(-E_{\text{дес}}/RT_{\text{max}}),$$

а при втором порядке десорбции

$$\frac{E_{\text{дес}}}{R} = \frac{\theta_0 K_0' \text{дес}}{b'} \exp(-E_{\text{дес}}/RT_{\text{max}}).$$

Независимо от порядка повышения температуры при протекании десорбции по второму порядку T_{max} зависит от начального покрытия поверхности θ_0 . При первом порядке десорбции эта зависимость отсутствует, что позволяет установить порядок десорбции путем варьирования θ_0 .

В литературе рассмотрены и более сложные случаи десорбции, требующие учета скорости реадсорбции, неоднородности поверхности, диффузии адсорбата внутри пор адсорбента и других законов повышения температуры — экспоненциального [41] и степенного [42]. Метод термодесорбции получил широкое распространение в каталитических исследованиях.

5.3.5. Оптические методы исследования адсорбированных частиц

Применение оптических методов к изучению адсорбированных частиц на поверхности твердых катализаторов преследует две основные цели: 1) выявление состояния адсорбированных частиц и характера их связи с поверхностью катализатора и 2) определение характеристики поверхности катализатора в отношении концентрации и свойств определенных участков поверхности, например различных типов кислых центров или катионов переходных металлов, путем адсорбции специально подбираемых молекул-зондов. В первом случае наибольший интерес представляют продукты хемосорбции реагирующих веществ и промежуточных форм их превращений на поверхности катализатора. Наибольшее распространение для этой цели получил метод инфракрасной спектроскопии. Весьма перспективно применение спектроскопии лазерного комбинационного рассеяния света. Менее широко используется спектроскопия в ультрафиолетовом и видимом диапазонах длин волн.

Инфракрасная (ИК) спектроскопия. Чувствительность метода ИК-спектроскопии поглощения невысока. В среднем для обнаружения на поверхности необходимо не менее 10^{12} молек/см². Для отдельных молекул, имеющих в спектре полосы поглощения большой интенсивности, этот предел может быть уменьшен на порядок, но для большинства органических соединений, представляющих практический интерес для катализа, он выше. Разработанные достаточно давно методики [43] получения спектров многократным отражением ИК-радиации, к сожалению, распространения не получили. Существенного прогресса можно ожидать от применения нового способа регистрации спектров, реализованного в ИК-Фурье-спектроскопии, которая позволяет увеличить чувствительность в 10–15 раз.

В соответствии со сказанным наиболее успешно метод ИК-спектроскопии применялся к исследованию адсорбции на катализаторах с развитой поверхностью. Большой фактический материал по применению ИК-спектроскопии для исследования адсорбции различных молекул на поверхности кремнезема, оксида, алюминия, алюмосиликатов, цеолитов и других систем обобщен в работах [43–46].

В процессе хемосорбции происходит ослабление или разрыв определенных связей в молекулах реагирующих веществ и образование связей с атомами или ионами на поверхности катализатора. Это приводит к изменению частот и относительных интенсивностей полос спектра. Спектры многокомпонентны, и возникает сложная задача выявления зависимости изменений спектра от характера химического взаимодействия с адсорбентом и изменений структуры адсорбата. Эту задачу далеко не всегда удается решить однозначно. Положение облегчается при сочетании исследований методом ИК-спектроскопии с другими методами изучения адсорбированных частиц и проведением модельных расчетов ожидаемых изменений частот и форм нормальных колебаний.

Иногда, когда спектры адсорбированного состояния интерпретированы достаточно полно, можно получить информацию о типе координирующего металла, состоянии его окисления, координационном числе и т.д. Однако чаще всего надежность и однозначность такой информации сомнительны, что связано со сложной природой химической связи металла с адсорбатом. Так, в случае молекулы CO (энергия связи 1071 кДж/моль [47], $\nu_{\text{CO}}^{\text{газ}} = 2143 \text{ см}^{-1}$) координационная связь может образовываться за счет σ -донорного переноса электронной плотности с верхней занятой $\sigma_{\text{разр}}$ молекулярной орбитали (МО) оксида углерода на атомную орбиталь (АО) металла, π -донорного переноса с $\pi_{\text{св}}$ МО оксида углерода на АО металла и в случае переходных металлов с частично заполненными d -АО за счет дативного переноса электронной плотности с d_{π} -АО металла на низшую свободную $\pi_{\text{разр}}$ МО оксида углерода. Первый ведет к повышению ν_{CO} , второй и третий — к понижению. Действительно, для иона CO^+ $\nu_{\text{CO}} = 2215 \text{ см}^{-1}$ [47]. Для непереходных металлов можно ожидать наиболее значительный вклад первой составляющей перераспределения электронов в CO при образовании химической связи $\text{M} \rightarrow \text{CO}$. Как было показано [48], в этом случае ν_{CO} только повышается, причем между теплотой образования адсорбированного состояния Q_{MCO} (до ~ 65 кДж/моль) и ν_{CO} (повышается до $\sim 2240 \text{ см}^{-1}$) существует линейная зависимость.

Так, если при адсорбции CO наблюдается повышение ν_{CO} относительно $\nu_{\text{CO}}^{\text{газ}}$, можно утверждать, что центром ее служит катион непереходного металла, и оценить Q_{MCO} .

В случае переходных металлов картина существенно сложнее. Только для состояний в высшей степени окисления, когда π -дативный перенос отсутствует, существует та же линейная зависимость $\nu_{\text{CO}} - \nu_{\text{MCO}}$. Для катионов металлов в промежуточных и низших степенях окисления, где вклад π -дативного взаимодействия в химическую связь $\text{M}-\text{CO}$ может даже превалировать, такой зависимости нет.

Таким образом, даже в случае такого простого адсорбата, как CO, информация о форме адсорбции недостаточно однозначна.

Если идентификация устойчивых форм адсорбции этилена на катализаторах методом ИК-спектроскопии не вызывает затруднений, поскольку это, как и в индивидуальных соединениях с катионами металлов, всегда π -комплекс, то в случае следующего в гомологическом ряду олефина — пропилена — ситуация резко осложнена. В табл. 5.1 приведены [49] все типы комплексов пропилена и его производного — аллила, способ координации которых с металлом точно установлен, и их основной признак в ИК-спектроскопии. Видно, что сам пропилен также образует только π -комплекс (см. табл. 5.1, соединения 1 и 2). Но, обладая способностью довольно легко отщеплять водород и переходить в аллил (C_3H_5), он образует серию аллильных мономерных комплексов: σ -аллильные (соединения 3–8), π -аллильные (соединения 11, 14), а также биядерные комплексы: μ -аллильные (соединение 9) и типа диаллилдихрома (соединение 10). В случае образования π -комплексов этилена и пропилена химическая связь осуществляется за счет перекрытия заполненных p_{π} -МО олефина с вакантными d -АО металла и занятых d -АО металла с вакантными разрыхляющими π^* -МО олефина. И донорно-акцепторный, и дативный перенос электронов в этом случае ведет к понижению частоты, наиболее характеристичной по $\nu_{\text{C}=\text{C}}$, в силу разрыхления $\text{C}=\text{C}$ -связи. Так, при образовании этиленового π -комплекса $\text{K}[\text{C}_2\text{H}_4\text{PtCl}_3]$ $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ понижается по сравнению с газообразным этиленом на 113 см^{-1} , а в случае пропилена (см. табл. 5.1, соединение 1) — на 150 см^{-1} . Из табл. 5.1 видно, что такого же масштаба $\Delta\nu$ наблюдается и у некоторых π - и μ -аллильных комплексов.

Дополнительные возможности интерпретации ИК-спектров открывает применение дейтерозамещенных соединений [46, 50, 51].

Спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС). Этот метод получил широкое распространение при исследовании адсорбции относительно недавно благодаря успехам лазерной техники. В отличие от ИК-спектроскопии поглощения, где для характеристики адсорбированных молекул остается весьма узкая спектральная область, примерно от 1200 до $\sim 3200 \text{ см}^{-1}$, спектроскопия КРС дает информацию о состоянии поверхности изучаемого объекта вплоть до низких частот. Наибольшее распространение получил метод в исследовании адсорбции симметричных молекул (CO_2 , CS_2 , Br_2 , C_2H_4 , $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$, CCl_4 , C_6H_6 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$, C_3H_6 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ и т. д.) на поверхности SiO_2 , Al_2O_3 , цеолитов, реже на поверхности металлов. Краткое изложение теории метода и технические особенности его применения к изучению адсорбции различных молекул на поверхности твердого тела изложены в обзоре [52].

Таблица 5.1

Типы комплексных соединений пропилена с переходными металлами, положение наиболее характеристичной по $\nu_{C=C}$ полосы их ИК-спектра, предполагаемые формы адсорбции C_3H_6 на поверхности металла

Соединение	Положение наиболее характеристичной полосы*	Катализатор, центр адсорбции	Предполагаемая форма адсорбции	Положение полосы, интерпретируемой как $\nu_{C=C}$ *	Смещение $\nu_{C=C}$ при H → D-замещении
<i>π-Комплексы</i>					
1. $(C_3H_6PtCl_2)_2$	1502 (150)	TiO_2, Ti^{4+}	$\pi-C_3H_6$	1635 (17)	—
		$CoO-MgO-MoO_3, Co^{2+}$	$\pi-C_3H_6$	1635 (17)	60
		$NiO-MgO-MoO_3, Ni^{2+}$	$\pi-C_3H_6$	1630 (22)	60
2. $[(C_3H_6)_2Ag]BF_4$	1592 (60)	ZnO, Zn^{2+}	$\pi-C_3H_6$	1625 (27)	60
		$Ag_2O-Al_2O_3, Ag^+$	$\pi-C_3H_6$	1595 (57)	60
		$Cu_2O-Al_2O_3, Cu^+$	$\pi-C_3H_6$	1550 (102)	90
		$CuO-MgO, Cu^{2+}$	$\pi-C_3H_6$	1510 (142)	100
<i>Аллильные (C_3H_5) комплексы</i>					
3. $\sigma-C_3H_5Na$	1535(117)	CuO, O	$\sigma-O-CH_2-CH=CH_2$	1600 (52)	20
4. $(\sigma-C_3H_5)_2Mg$	1575(77)				
5. $(\sigma-C_3H_5)_2Zn$	1605(47)				
6. $(\sigma-C_3H_5)_3V$	1630(22)				
7. $\sigma-C_3H_5Mn(Cl)_x$	1617(35)				
8. $\sigma-C_3H_5PtClMe_2 \cdot (CH_2AsMePh)$	1610(42)				
9. $(\mu-C_3H_5PtX)_2$ (X = Cl, Br)	1488(164)				
10. $(C_3H_5)_4M_2$ (M = Mo, Cr)	1505(147)				
11. $(\pi-C_3H_5PdCl)_2$	1494(158)	ZnO, Zn^{2+}	π -Аллильная	1545 (107)	
12. $(\pi-C_3H_5PtJ)_2$	1460(192)	$CuO-Al_2O_3, Cu^{2+}$	"	1440-1450(202)	
13. $[(\pi-C_3H_5)_2RhCl]_2$	1510(142)	$CoO-MoO, Co^{2+}$	"	1505(147)	
14. $\pi-C_3H_5Co(CO)_3$	1484(168)	$CuO-MgO, Cu^{2+}$	"	1440(262)	

* В скобках даны $\Delta\nu = 1652 - \nu_{C=C}$.

Ограничения метода КРС связаны прежде всего со слабой интенсивностью комбинационного рассеяния по сравнению с рэлеевским, явлением флюоресценции образцов в стоксовой области спектра, возможным разрушением образца в точке, куда попадает луч лазера. Методами КРС- и ИК-спектроскопии детально исследована адсорбция пиридина, бензола, анилина, бензиламина, хлорбензола на поверхности предварительно обработанного NaY-цеолита [53].

Спектроскопия в видимой и ультрафиолетовой областях (УФ-ВИД). Спектроскопия адсорбированных молекул в УФ-ВИД области спектра используется главным образом при исследовании кислотно-основных свойств поверхности. При этом адсорбатом служат молекулы-красители, имеющие высокий коэффициент молярного погашения (десятки тысяч), меняющие окраску при протонизации или координации с апротонным центром.

Использованию УФ-ВИД-спектроскопии для исследования адсорбции реагентов каталитических процессов мешают два принципиальных обстоятельства: 1) низкая структурная информативность данного типа спектров, в результате чего наблюдаемым максимумам полос трудно поставить в соответствие ту или иную форму адсорбции, и 2) наложение УФ-спектра носителя. Однако для характеристики состояния ионов пере-

ходных металлов на поверхности, особенно в сочетании с другими методами, УФ-спектроскопия может дать полезную информацию. Весьма важным, например, вопросом в катализе является выяснение, находится ли ион переходного металла в кислородном окружении без взаимодействия с подобными соседними ионами или такое взаимодействие осуществляется достаточно эффективно, а, возможно, ионы образуют даже кластерные соединения. В этом случае ввиду известного эффекта сближения высшей занятой и низшей свободной МО такого комплекса в УФ-ВИД-спектре должно наблюдаться сильное длинноволновое смещение полос поглощения, затрагивающих перенос электронов между молекулярными орбиталями, включающими *d*-АО металла. По такому признаку было, например, установлено кластерообразование в катализаторах NiO–MgO, CuO–MgO [54].

5.3.6. Автоэлектронная микроскопия

Автоэлектронная микроскопия (АЭМ) является чувствительным и наглядным методом исследования адсорбции, позволяющим регистрировать электроны, испускаемые поверхностью твердого тела при наложении электрического поля [55–57].

Эмиссия электронов определяется величиной работы выхода электрона (φ , эВ), равной разности высоты поверхностного барьера и уровня Ферми твердого тела. Вероятность достижения вершины этого барьера равна $\exp(-\varphi/kT)$ и определяет так называемую термоионную эмиссию, интенсивность которой быстро возрастает с повышением температуры. Наряду с ней может происходить и холодная эмиссия в результате туннельного проникновения электронов сквозь барьер. Вероятность туннельного проникновения зависит как от высоты барьера (работы выхода φ), так и от его ширины. Последняя уменьшается с увеличением градиента внешнего электрического поля F (В/см) (рис. 5.17). Интенсивность холодной эмиссии I определяется уравнением Фаулера–Нордгейма

$$I = as \frac{v^2}{\varphi} \exp\left(-b \frac{\varphi^{3/2}}{v}\right), \quad (5.42)$$

где v – разность напряжений между поверхностью и анодом, эВ, $v = -eFr$; s – площадь эмиттирующей поверхности, см²; r – радиус острия, нм; a и b – постоянные, зависящие от радиуса кривизны эмиттера.

При наложении достаточно высокого напряжения (1–20 кВ) наблюдаемая сила тока эмиссии при не очень высоких температурах (~ 300 К) не зависит от температуры, т. е. в основном определяется холодной эмиссией, по сравнению с которой термоионной эмиссией можно пренебречь.

В автоэлектронном проекторе (рис. 5.18) исследуемой поверхности придается форма острия с очень малым радиусом кривизны, и вылетающие электроны попадают на полукруглый экран, где вызывают свечение, воспроизводящее увеличенное изображение граней острия. Увеличение равно отношению R/r , где R – расстояние от острия до экрана, а r – радиус острия. Обычно увеличение достигает 10^5 – 10^6 раз. Разрешение составляет около 2 нм.

Поскольку работа выхода отличается для разных граней, на экране появляются пятна с различной интенсивностью свечения. В результате адсорбции меняется работа выхода с граней и наблюдается соответствующее изменение свечения изображений граней на экране. Это позволяет исследовать скорость хемосорбции и десорбции на отдельных гранях, диффузию сорбированных частиц между гранями и химические превращения адсорбата, протекающие на поверхности и в результате взаимодействия с молекулами газовой фазы.

В качестве примера приведем данные о диффузии платины по рению. На рис. 5.19, *a* показано эмиссионное изображение чистой поверхности рения – острия с ориентацией (10 $\bar{1}$ 1) – темное пятно в центре изображения. Темные пятна отвечают плотнейшим граням рения: (0001), (10 $\bar{1}$ 0), (10 $\bar{1}$ 1), тогда как светлые части изображения – эмиссии электронов со ступенчатых и рыхлых граней рения монокристаллического острия.

Напыление платины на рений проводилось таким образом, чтобы только часть поверхности острия была покрыта платиной (рис. 5.19, *б*). Это позволяет визуально наблюдать границу между платиной и рением, перемещение которой во времени при раз-

Рис.5.17. Схема потенциальной энергии электронов в металле при наличии и в отсутствие приложенного поля

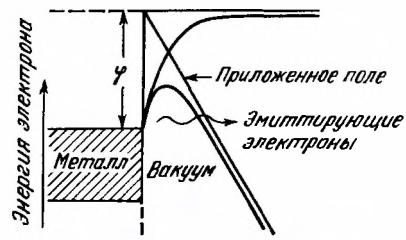
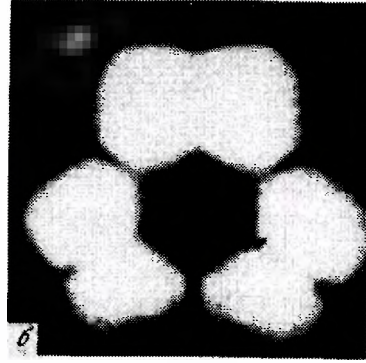
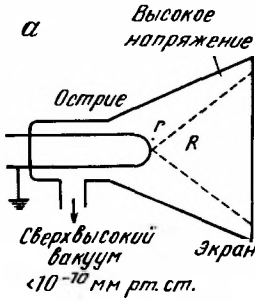


Рис.5.18. Схема автоэлектронного микроскопа (а) и эмиссионное изображение платины с ориентацией (111) на люминесцентном экране (б)



ных температурах дает возможность определить энергию активации диффузии атомов платины по поверхности рения по уравнению

$$1/\tau = (1/\tau_0) \exp(-E_{\text{диф}}/k^* T) , \quad (5.43)$$

где τ — время диффузии на определенное расстояние, фиксируемое на эмиссионном изображении; τ_0 — константа; $E_{\text{диф}}$ — энергия активации диффузии; T — температура Re-острия; k^* — константа Больцмана. Из зависимости $\lg(1/\tau)$ от $1/T$ определена энергия активации диффузии ~ 80 кДж/моль.

Для оценки величины коэффициента поверхностной диффузии (D_0) используется зависимость

$$\bar{x}^2/\tau = D_0 \exp(-E_{\text{диф}}/k^* T) ,$$

где \bar{x}^2 — среднее квадратичное смещение; τ — время. Для диффузии атомов платины по рению была найдена величина $D_0 \sim 2 \cdot 10^{-6}$ см²/с.

Экспериментально работа выхода определяется графически по уравнению Фаулера—Нордгейма (5.42) в координатах $\ln(I/v^2) - 1/v$ из выражения

$$\frac{d \ln(I/v^2)}{d(1/v)} = -b \varphi^{3/2} , \quad (5.44)$$

Для качественной оценки адсорбционного поведения разных граней и взаимодействия адсорбированных частиц на поверхности достаточно проводить наблюдения за картинами эмиссии на люминесцентном экране АЭМ. Для количественных исследований необходимо использовать микрозонд, позволяющий выводить автоэмиссионные изображения отдельных граней острия на коллектор электронов.

Для определения изменения работы выхода в результате адсорбции удобно измерять потенциал $v_{\text{адс}}$, при котором достигается та же сила эмиссионного тока, как и при первоначальном потенциале v_0 на чистой поверхности. Исходя из уравнения (5.42) величину работы выхода при адсорбции ($\varphi_{\text{адс}}$) можно приближенно оценить с помощью выражения

$$\varphi_{\text{адс}} = \varphi_0 (v_{\text{адс}}/v_0)^{2/3} ,$$

и если

$$\frac{\Delta\varphi}{\varphi_0} = \left| \frac{\varphi_{\text{адс}} - \varphi_0}{\varphi_0} \right| \ll 1 ,$$

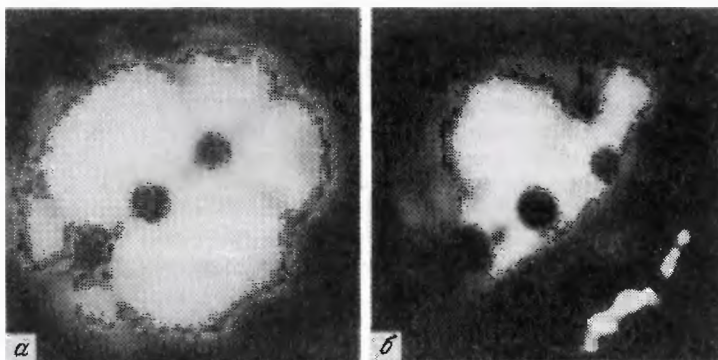


Рис.5.19. Изменение картины эмиссии при диффузии платины по поверхности рениевого острья
а — чистый рений; *б* — напыление платины на рений при $T_{Re} = 600$ К

то

$$\Delta\varphi = \frac{2}{3}\varphi_0 \Delta v/v_0 . \quad (5.45)$$

Автоэлектронный проектор был впервые создан в 1937 г. Мюллером [58], но широкое использование для исследований поведения хемосорбированных частиц и измерения работы выхода получил лишь в конце 50-х годов в работах Гомера [59], Эрлиха [57], Хансена [56] и других исследователей. Методом АЭМ выполнено довольно много работ по изучению адсорбции газов — азота, кислорода, оксида углерода и др. — на вольфраме и молибдене, но лишь в последние годы появились единичные работы, в которых изучается адсорбция на металлах, представляющих большой интерес для катализа, — платине, никеле, железе, серебре. Связано это с большими трудностями приготовления чистых острий нетугоплавких металлов. Во всех случаях для этого требуется тщательная тренировка с использованием сверхвысокого вакуума.

Для иллюстрации возможностей метода на рис. 5.20 приведены результаты исследования взаимодействия водорода с адсорбированным кислородом на родии [60]. В данной реакции методом АЭМ впервые на Pt, Ir, Rh удалось обнаружить характерную особенность реакции — возникновение и движение границы реакции между неподвижным слоем кислорода и подвижными атомами водорода, что прямо указывает на адсорбционный механизм реакции [60, 61].

Ограниченное разрешение в методе АЭМ (2 нм) определяется невозможностью точно фиксировать положение и поперечные составляющие скорости электронов и наличие у вылетающих электронов исходной кинетической энергии, равномерно распределенной по направлениям. Мюллер предложил метод автоионной микроскопии (АИМ), в котором изображение на экране вызывается не падающими электронами, а газовыми ионами, обычно ионами гелия [62], что в значительной степени устранило ограничения.

В этом методе в камеру проектора вводится гелий при давлении порядка 0,1 Па, чтобы длина свободного пробега ионов была больше размера камеры, и на экран накладывается отрицательный потенциал. При градиенте электрического поля у поверхности острья более 0,4 В/нм атомы гелия на поверхности острья отдают электрон путем туннельного перехода и образующиеся ионы гелия устремляются к экрану. Благодаря тому что масса иона гелия в 7000 раз превосходит массу электрона, во столько же раз уменьшается влияние неопределенности значений поперечных скоростей, а путем охлаждения эмиттера жидким водородом снижается влияние исходной скорости ионов. В результате разрешение достигает 0,27 нм. На рис. 5.21 в качестве примера приведено изображение иридия с атомным разрешением [61]. Метод АИМ привел к очень ценным результатам при исследовании поверхности металлов, но для изучения положения адсорбированных атомов он оказался малопродуктивным. Это в основном определяется высоким градиентом поля у поверхности, необходимым для ионизации гелия. В таких условиях ионизируются и удаляются с поверхности почти все другие адсорбированные атомы, являющиеся предметом исследования. Применение вместо гелия

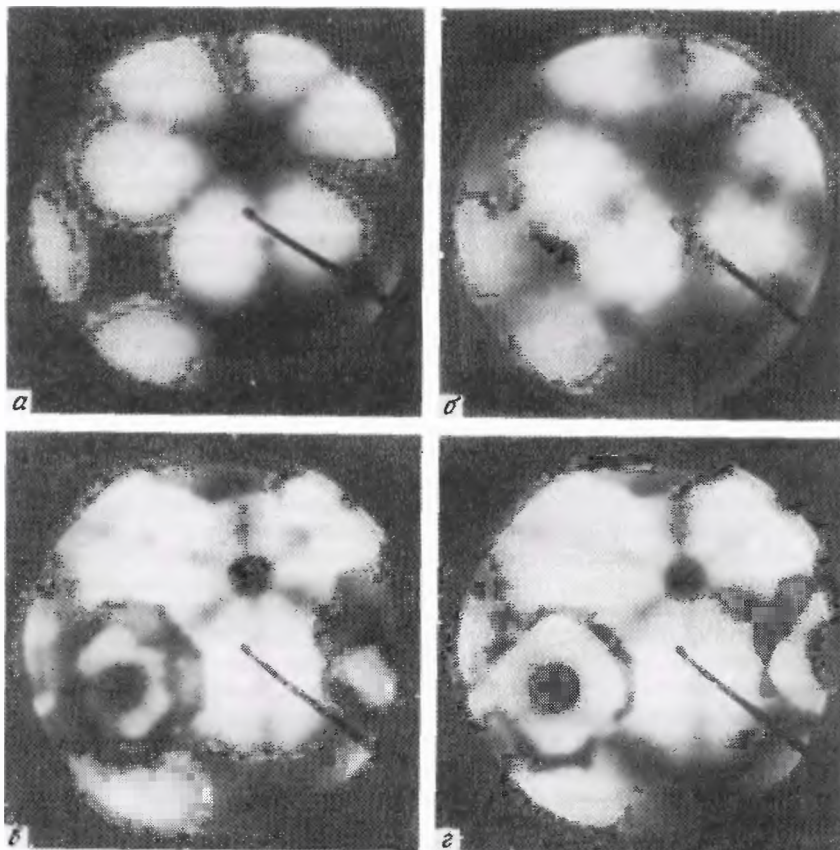


Рис. 5.20. Последовательность изменения картин эмиссии, показывающая разные стадии взаимодействия водорода с адсорбированным на родии кислородом

a — чистая поверхность родия; *b* — после адсорбции кислорода при 196 К (330 L , $\Delta\varphi = 0,85 \text{ эВ}$); *v* — взаимодействие с водородом при 280 К, $p_{\text{H}_2} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ Па}$, после 5 мин ($\Delta\varphi = 0,6 \text{ эВ}$); *z* — то же, после 8 мин ($\Delta\varphi = 0,5 \text{ эВ}$)

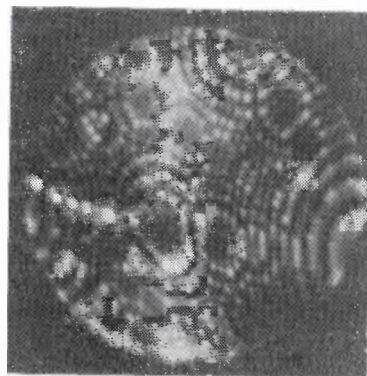


Рис. 5.21. Автоионное изображение иридия после испарения полем при 11 кВ

$p_{\text{He}} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ Па}$; изображение сделано при 10 кВ; $T = 78 \text{ К}$

аргона или криптона, обладающих меньшими потенциалами ионизации, сопровождается резким уменьшением яркости изображения и разрешения.

Исследования методом АИМ привели к интересному методу десорбции полем адсорбированных частиц с одновременным масс-спектрометрическим анализом десорбирующихся ионов [63].

5.3.7. Дифракция медленных электронов

Явление отражения от поверхности кристалла и дифракции электронов, имеющих энергию от 5 до 500 эВ, так называемых медленных электронов, было открыто в 1927 г. американскими учеными Дэвиссоном и Джермером. Тем самым был найден путь к исследованию геометрической структуры поверхностей кристаллических тел. К началу 60-х годов трудами Джермера, Фарнсворта, Эрегберга и других исследователей была завершена разработка аппаратного оформления метода дифракции медленных электронов, и с этого времени начинается его интенсивное практическое использование в исследованиях по адсорбции и катализу на поверхностях монокристаллов металлов.

Метод описан в ряде обзоров и монографий [64–69]. Достаточно подробно изложены теоретические основы метода [68]. Сущность его состоит в следующем: на образец направляется пучок электронов, которые вследствие невысокой их энергии не проникают глубоко в объем образца и рассеиваются в результате взаимодействия в основном с атомами поверхностного слоя. Только малая доля всех отраженных электронов, около 1%, претерпевает рассеяние без изменения первоначальной энергии, и именно в этих упруго отраженных электронах возникает дифракционная картина, передающая геометрическую структуру поверхности. На своем пути упруго отраженные электроны встречают флюоресцирующий экран, непосредственно перед которым они значительно ускоряются. Неупругорассеянные электроны с помощью тормозящего поля, создаваемого системой сеток, задерживаются и не достигают экрана.

Дифракционная картина, проявляющаяся на экране в виде регулярно располагающихся на темном фоне светлых пятен, передает симметрию поверхностной структуры, и по расстояниям между пятнами можно определить размеры элементарной ячейки двумерной решетки, отвечающей структуре чистой поверхности кристалла или поверхности, содержащей адсорбированный слой атомов. Дополнительные данные, которые дают возможность судить о положении атомов в элементарной ячейке и, следовательно, о размещении атомов адсорбата на поверхности, их положении относительно атомов адсорбента, можно получить, исследуя зависимость интенсивности дифрагированных пучков от энергии электронов.

На рис. 5.22 приведены дифракционные картины для грани (111) совершенного монокристалла никеля. Ясно проявляется гексагональная структура исходной чистой поверхности Ni(111) и адсорбированного на ней слоя кислорода при степени покрытия $\theta = 0,25$. Адсорбционная структура кислорода в данном случае имеет размер элементарной ячейки в 2 раза больший, чем плоскость (111), и это обозначается Ni(111)–(2 × 2)O.

Большое число имеющихся в литературе данных по исследованию адсорбции методом дифракции медленных электронов свидетельствует о том, что на металлических поверхностях с регулярной структурой – на гранях монокристаллов – атомы адсорбата во многих случаях образуют упорядоченные адсорбированные слои, или упорядоченные адсорбционные структуры. Адсорбированные атомы занимают места с наибольшим координационным числом, и таким образом адсорбция надстраивает решетку металла – образующийся адсорбированный слой служит ее продолжением [66, 70].

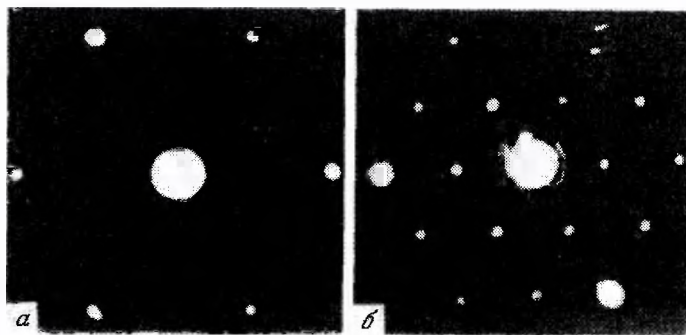


Рис. 5.22. Дифракционные картины чистой поверхности (111) никеля (а) и адсорбционной структуры, образуемой на ней кислородом при степени заполнения $\theta = 0,25$ (б)

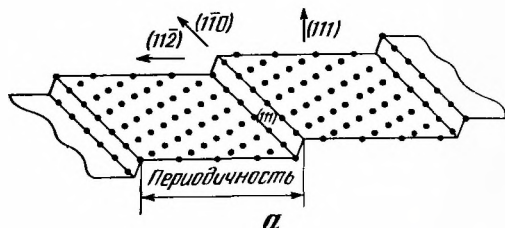


Рис. 5.23. Схема ступенчатой поверхности платины [9 (111) × (111)] (а) и ее дифракционная картина (б)

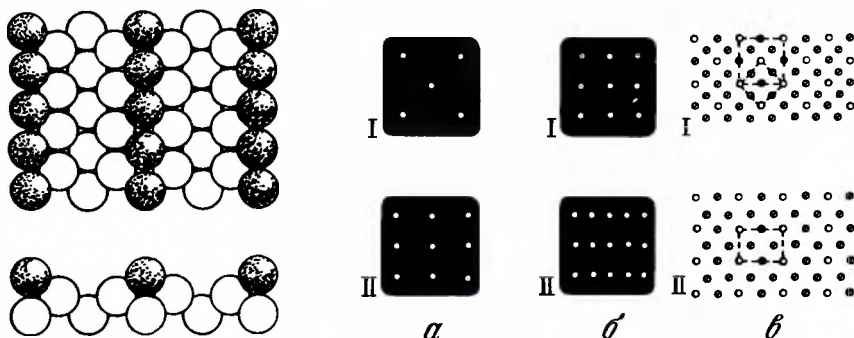


Рис. 5.24. Микрофасетирование грани (110) иридия с имитацией грани (111)

Рис. 5.25. Смещение атомов никеля при адсорбции кислорода на гранях монокристалла никеля (темные кружки — атомы никеля, светлые — атомы кислорода)

а — дифракционные картины чистых поверхностей граней: I — Ni (100) — (1 × 1); II — Ni (110) — (1 × 1); б — те же грани после адсорбции: I — Ni (100) — c (2 × 2) O; II — Ni (100) — (2 × 1) O; в — схемы расположения атомов никеля и кислорода в поверхностном слое (θ = 0,5): I — c (2 × 2) O, II — (2 × 1) O

При переходе от структуры граней идеального кристалла к структуре с регулярными ее нарушениями картина дифракции усложняется. Например, при переходе к ступенчатой поверхности наблюдается расщепление дифракционной картины, показанное на рис. 5.23 [66].

Дифракция медленных электронов позволила установить структурные изменения, испытываемые поверхностями металлов. Так, во многих случаях менее плотные грани самопроизвольно перестраиваются в более плотные, обладающие меньшей свободной поверхностной энергией. Этому процессу способствует хемосорбция некоторых газов. Так, Иванов показал [71], что под влиянием кислорода происходит реконструкция грани (110) иридия с образованием микрофасеток с гранями (111) с глубиной около 5 межплоскостных расстояний. Интересно, что реконструкция вызывается небольшими количествами кислорода, составляющими около 1% монослоя (рис. 5.24). Блэкли и Соморджи [72] исследовали реконструкцию поверхности 22 срезов монокристалла платины, сделанных под небольшими углами к простейшим граням. Оказалось, что характер реконструкции резко меняется в зависимости от покрытия поверхности кислородом или углеродом.

Смещение поверхностных атомов металла наблюдается при реконструктивной адсорбции. На рис. 5.25 показано смещение атомов граней никеля (100) и (110) при адсорбции кислорода.

Изменение свободной поверхностной энергии металла в результате хемосорбции меняет сравнительную устойчивость граней разных индексов. Так, при хемосорбции

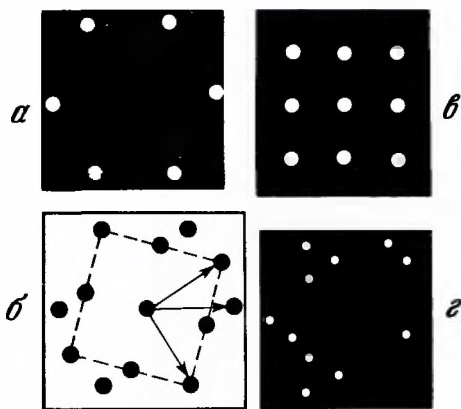


Рис. 5.26. Перестройка грани (111) никеля в структуру (100) — $c(2 \times 2)O$

a — домены Ni (100) — $c(2 \times 2)O$, ориентированные в одном из трех кристаллографически равноценных направлений на грани Ni (111); *б* — схема дифракционной картины, соответствующая *a*; *в* — Ni (100) — $c(2 \times 2)O$ на грани Ni (100); *г* — домены Ni (100) — $c(2 \times 2)O$ на грани Ni (111), ориентированные под углом 60° друг к другу

кислорода наблюдалась [73] перестройка поверхностного слоя наиболее устойчивой грани (111) никеля в структуру грани Ni (100) — $C(2 \times 2)O$ (рис. 5.26). Сходную перестройку грани (111) никеля наблюдал Мак-Керролл [74], нашедший, что хемосорбция серы делает грань никеля (100) более устойчивой, чем наиболее плотная грань (111).

5.3.8. Электронная Оже-спектроскопия и фотоэлектронная спектроскопия

Развитие методов электронной спектроскопии в конце 1960-х годов обеспечило возможность универсального инструментального контроля спектральных характеристик поверхностных атомов. Благодаря этому существенно расширился круг решаемых задач экспериментальных исследований в области адсорбции и катализа. Стали доступными для прямого изучения и определения состав поверхностей и электронное состояние поверхностных атомов. Во многих случаях это позволило непосредственно и подробно исследовать кинетику адсорбции и отдельных стадий каталитических реакций, судить о природе поверхностных соединений, формах адсорбированных частиц, строении отдельных поверхностных групп.

В методе электронной Оже-спектроскопии (ЭОС) используется процесс, открытый Оже, — переход одного из электронов атома на более низкий вакантный уровень, сопровождающийся вылетом другого электрона, которому передается освобождающаяся энергия. Кинетическая энергия Оже-электронов не зависит от энергии первичного электронного пучка, создающего вакансии, а определяется структурой уровней энергии электронов в атоме [68]:

$$E_{\text{кин}} = E_x - E_y - E_z, \quad (5.46)$$

где E_x, E_y, E_z — энергии уровней, принимающих участие в Оже-процессе.

Оже-спектр, регистрируемый в форме производной функции распределения электронов по энергиям, имеет четкие пики, каждому из которых соответствует определенный Оже-переход. Оже-спектроскопия допускает аналитическое определение всех элементов периодической системы, кроме водорода и гелия. Чувствительность анализа составляет тысячные доли монослоя. Смещение линий спектра, или так называемые химические сдвиги, дает возможность судить о состоянии окисления поверхностных атомов. При аппаратном оформлении метод Оже-спектроскопии обычно совмещается с методом дифракции медленных электронов. Совместное использование двух методов сыграло большую роль в изучении адсорбционных свойств чистых поверхностей монокристаллов металлов. Были разработаны эффективные способы очистки поверхностей монокристаллов с одновременным контролем чистоты и структуры поверхностей до адсорбции, а также их состава и строения при протекании адсорбционного процесса.

На рис. 5.27 приведен спектр Оже-электронов грани (100) никеля, подвергнутой очистке многократной последовательной бомбардировкой ионами Ag^+ и обработкой кислородом и водородом при повышенных температурах. Полного удаления примесей с поверхности, однако, не достигалось, по-видимому, вследствие их диффузии к по-

Рис. 5.27. Оже-спектры поверхности Ni (100)

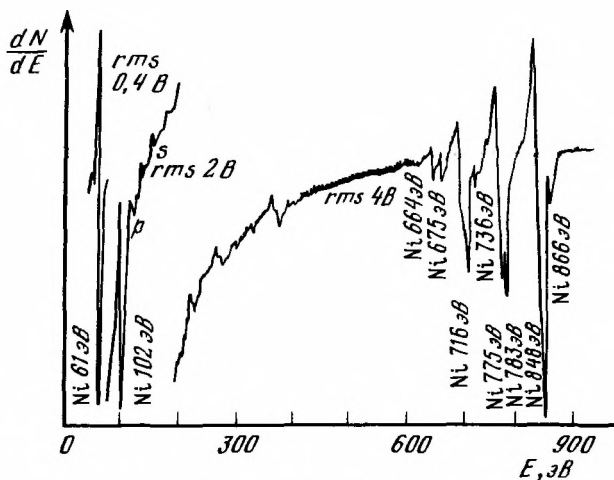
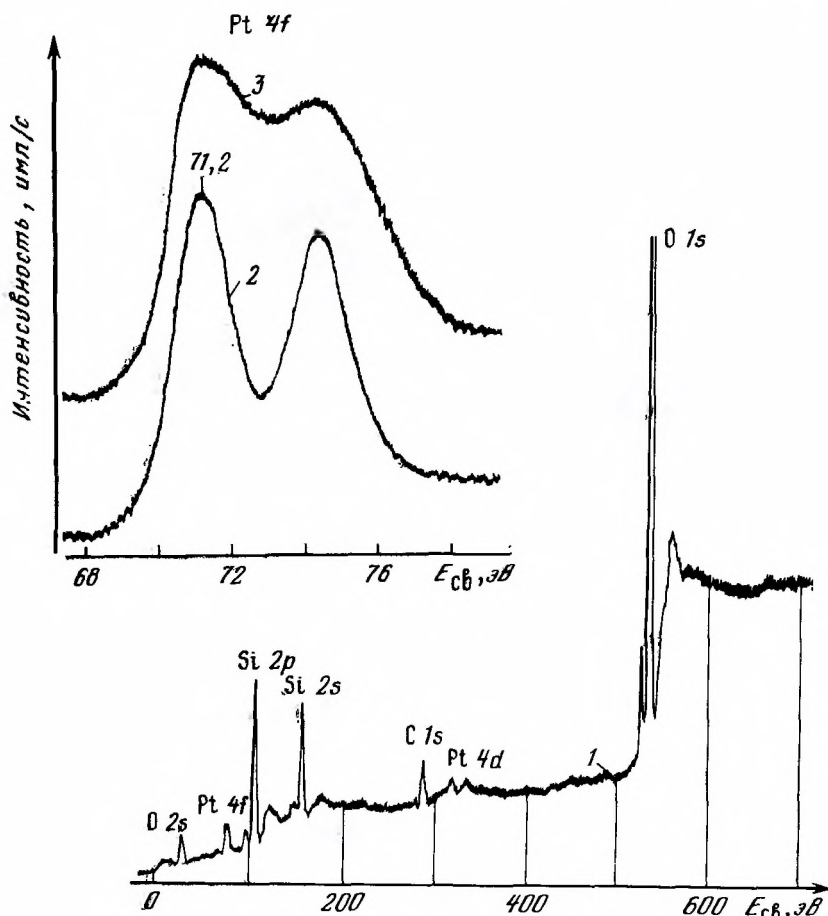


Рис. 5.28 Рентгеновский фотоэлектронный спектр катализатора Pt/SiO₂ (1), Pt-фольги (2) и нанесенной Pt (3)



верхности из объема; спектр содержит пики остаточных количеств серы и фосфора, отвечающие 1–2% монослоя. Далее будут рассмотрены данные по кинетике адсорбции кислорода на поверхностях монокристалла никеля, полученные с помощью метода Оже-спектроскопии.

Методы фотоэлектронной спектроскопии основаны на явлении фотоэффекта [68,

75]. В методе рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) для получения спектра используется монохроматическое рентгеновское излучение обычно с энергией фотонов, отвечающей линиям MgK_{α} (1253 эВ) или AlK_{α} (1486 эВ); в этом случае анализируются энергии электронов внутренних оболочек атома. В методе ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии (УФЭС) используется ультрафиолетовое излучение, соответствующее линиям He I (21,2 эВ) и He II (40,8 эВ), и, следовательно, энергии внешних, валентных, электронов.

Кинетическая энергия испускаемых под действием фотоизлучения электронов определяется выражением

$$E_{кин} = h\nu - E_{св}, \quad (5.47)$$

где $h\nu$ — энергия фотона; $E_{св}$ — энергия связи электрона. Регистрируемый фотоэлектронный спектр представляет собой распределение электронов по энергиям.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры, имеющие дискретный характер, содержат набор линий (пиков), отвечающих определенным уровням энергии электронов в атомах, и обеспечивают возможность определения химического состава поверхности; одновременно с этим положение линий данного элемента позволяет рассматривать химическое состояние поверхностных атомов. Подобная возможность иллюстрируется спектром катализатора Pt/SiO₂, приведенным на рис. 5.28. Спектр содержит линии носителя (Si 2p, Si 2s, O 1s и т.д.) и линии активного компонента, в частности дублет Pt 4f_{5/2, 7/2}. Интенсивность этой линии невелика и зависит от содержания и дисперсности платины. О химическом состоянии платины в исследуемом катализаторе можно судить, сравнивая наблюдаемый спектр с известными спектрами металлической платины и ее соединений. Такое сравнение позволяет заключить, что основное количество нанесенной платины находится в металлическом состоянии.

Более определенные и подробные данные об электронном состоянии поверхностных атомов и химической структуре поверхностных образований можно получить с помощью ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии, в особенности с угловым разрешением [76].

5.3.9. Спектроскопия потерь энергии электронов

Этот новый эффективный метод колебательной спектроскопии был предложен в 1967 г. Пропстом и Пайпером [77]. Инструментальное оформление метода допускает его более широкое использование в исследованиях адсорбции на монокристаллах по сравнению с отражательной ИК-спектроскопией. Кроме того, при использовании углового распределения метод потерь энергии электронов обеспечивает более полное изучение возможных типов колебаний адсорбированных частиц и, следовательно, структуры поверхностных соединений.

Сущность метода поясняется рис. 5.29, а. Первичный монохроматический пучок электронов с энергией $E_0 = 2 \div 10$ эВ падает на поверхность образца и возбуждает колебательное движение адсорбированных частиц, вследствие чего в отраженном пучке присутствуют электроны с энергиями $E_0 - h\nu$, где ν — частоты возбуждаемых колеба-

Таблица 5.2

Сопоставление характеристик методов спектроскопии потерь энергии электронов и отражательной ИК-спектроскопии

Метод	Характеристика			
	разрешение, см ⁻¹	спектральный интервал, см ⁻¹	чувствительность, % монослоя	область исследуемых давлений
Спектроскопия потерь энергии электронов	40—100	250—5000	0,1	< 10 ⁻⁶ Па
Отражательная ИК-спектроскопия	1—5	1500—4000	0,1	Не имеет ограничений

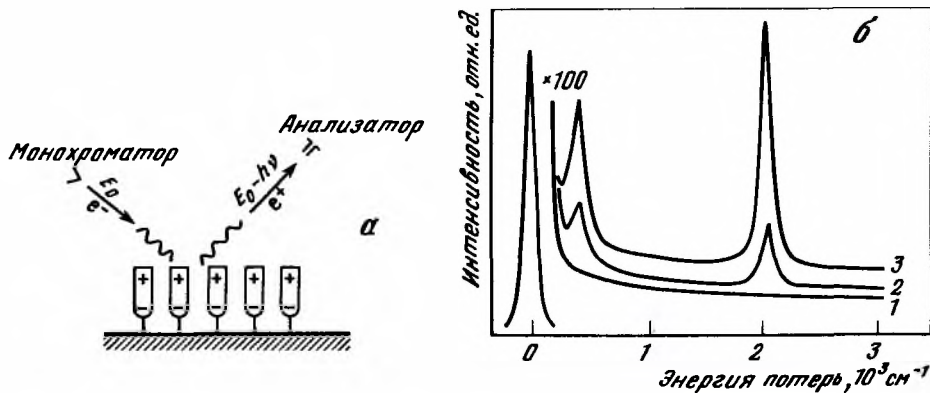


Рис. 5.29. Схема метода спектроскопии потерь энергии электронов (а) и спектр адсорбированных молекул СО на поверхности Pt (110) при 295 К (б)

1 — чистая поверхность; 2 — 0,05 L; 3 — 8 L

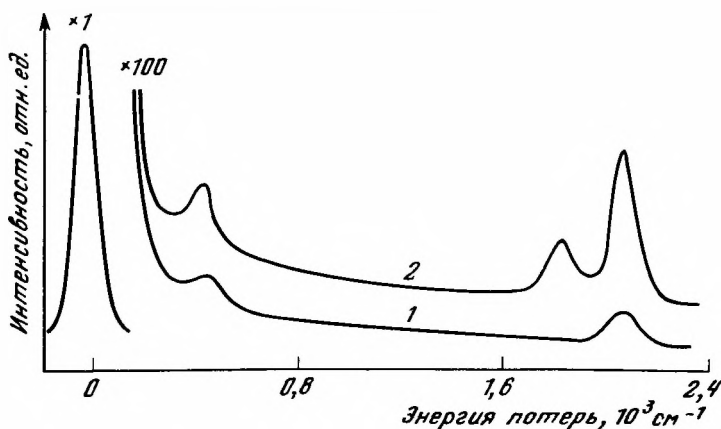


Рис. 5.30. Спектр потерь энергии электронов адсорбированных молекул СО на поверхности платины при 300 К

1 — Pt (110); 2 — Pt (111)

ний. Доля таких электронов в общем числе отраженных электронов составляет около 1/1000. Очевидно, в распределении отраженных электронов по энергиям будут обнаруживаться пики при энергиях $E = E_0 - h\nu$.

В табл. 5.2 сопоставлены основные характеристики методов спектроскопии потерь энергии электронов и отражательной ИК-спектроскопии [78, 79].

В качестве примера идентификации с помощью спектроскопии потерь энергии электронов разных форм адсорбированных молекул на рис. 5.29, б и 5.30 приведены результаты исследований адсорбции СО на поверхностях Pt (111) и Pt (110). Видно, что на грани (111) платины молекулы СО адсорбируются в двух формах: линейной и мостиковой с частотами колебаний ν_{C-O} , отвечающими 2090 и 1830 cm^{-1} соответственно. На поверхности Pt (110) наблюдается только линейная форма адсорбированной молекулы СО с частотой колебаний ν_{C-O} , соответствующей 2090–2100 cm^{-1} . В спектрах для обеих исследованных поверхностей проявляются также колебания М—СО с частотой, приблизительно соответствующей 500 cm^{-1} .

5.3.10. Электрическое сопротивление и работа выхода

Исследования в области адсорбции и катализа с применением измерений электрического сопротивления и работы выхода развивались как в направлении выяснения механизма адсорбционных и каталитических процессов — выявления природы форм адсорбирован-

ных частиц и их роли в каталитической реакции, так и в направлении установления связи между коллективными электронными свойствами твердых тел (положение уровня Ферми) и их хемосорбционными и каталитическими свойствами [80–86].

Использование этих методов для целей выяснения механизма поверхностных химических процессов, особенно в сочетании с другими методами, оказалось весьма эффективным. В исследованиях хемосорбции на пленках металлов измерения электрического сопротивления и работы выхода могут дополняться термодесорбционными исследованиями [87]. На монокристаллах металлов измерения работы выхода обычно сочетаются с определениями, производимыми с помощью методов термодесорбции, дифракции медленных электронов, электронной спектроскопии [71, 88]. Хемосорбция вызывает изменения распределения заряда в твердом теле, существенно различающиеся для металлов и полупроводников [83–86].

При хемосорбции на металлах изменения электронной плотности происходят главным образом в поверхностном и прилегающих к нему 1–2 атомных слоях металла. В этом случае для приближенного описания эффектов, вызываемых хемосорбцией, можно использовать модель двойного электрического слоя, образуемого атомами металла и частицами адсорбата. Полагают, что основными причинами, обуславливающими изменение электрического сопротивления металлов при хемосорбции, являются изменения условий отражения электронов проводимости от поверхности и проводимости поверхностных слоев металла, участвующих в хемосорбции.

При хемосорбции на полупроводниках изменения электронной плотности распространяются в объеме твердого тела на значительно большее расстояние, соответствующее намного большей, чем у металлов, длине экранирования. При трактовке хемосорбции на полупроводниках необходимо принимать во внимание это изменение распределения заряда в объеме кристалла вблизи поверхности, называемого пространственным зарядом. Хемосорбция вызывает изменение концентрации носителей в области пространственного заряда, и главным образом с этим связано ее влияние на электрическое сопротивление полупроводников.

Количественная трактовка влияния хемосорбции на электрическое сопротивление затруднительна. Вместе с тем изменения электропроводности в ряде случаев могут передавать важные качественные закономерности механизма процесса. Так, исследование хемосорбции изопропанола и пропилена на TiO_2 и твердых растворах в нем WO_3 и Fe_2O_3 показало, что изопропанол, как и O_2 , является акцептором, пропилен — донором, а лимитирующей стадией каталитической реакции дегидратации спирта является десорбция пропилена [89].

Результаты исследований влияния хемосорбции O_2 на электропроводность и работу выхода TiO_2 , твердых растворов $TiO_2 \cdot WO_3$, $TiO_2 \cdot Fe_2O_3$ [89, 90], NiO и твердых растворов $Li_xNi_{1-x}O$ [91–93] и изучения активности указанных катализаторов в реакциях окисления CO [93, 94] и изотопного обмена O_2 [94] свидетельствуют, что кислород хемосорбируется в реакционных условиях в акцепторной диссоциативной форме и дальнейшее превращение данного состояния определяет скорость каталитической реакции.

Распространенным методом исследования работы выхода является измерение контактной разности потенциалов (метод вибрирующего конденсатора). Широко используются также методы, основанные на явлениях термоионной, фотоэлектрической, "холодной" эмиссии. К последней группе методов относится рассмотренный выше автоэлектронный проектор.

На пути исследований, посвященных выяснению роли коллективных электронных свойств, встретилось серьезное затруднение, связанное с тем, что для хемосорбции и катализа существенное значение имеют индивидуальные электронные свойства поверхностных атомов. Изменения хемосорбционных и каталитических свойств полупроводников можно соотносить с положением уровня Ферми в том случае, если эти изменения вызываются наложением внешнего электрического поля при постоянном химическом составе поверхности твердого тела [82].

5.3.11. Радиоспектроскопические методы

Широкие возможности в изучении электронной структуры адсорбированных молекул и центров адсорбции катализаторов предоставляют магнитные методы измерения, в особенности электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) [95–97] и ядерный магнитный резонанс (ЯМР) [98, 99]. Эти методы основаны на поглощении электромагнитных колебаний в микроволновом или радиочастотном диапазоне спектра в результате переходов между уровнями энергии, что связано с различной ориентацией электронных или ядерных спинов в магнитном поле.

Метод ЭПР позволяет изучать парамагнитные формы хемосорбированных веществ и центров поверхности катализаторов. Метод ЯМР, напротив, применяют обычно для изучения диамагнитных форм хемосорбции и центров поверхности.

Метод ЭПР обладает высокой чувствительностью, позволяющей обнаруживать до 10^{10} парамагнитных центров. Кроме того, взаимодействие неспаренного электрона с внешним магнитным полем, соседними электронами и магнитными ядрами, зависимость энергии этого взаимодействия от окружения неспаренного электрона и подвижности парамагнитной частицы проявляются в спектрах ЭПР в виде тонкой и сверхтонкой структуры (СТС), смещении и уширении линий. Используя эти данные, можно делать выводы о природе парамагнитной частицы, деталях ее структуры, распределении плотности неспаренного электрона между отдельными функциональными группами, о взаимодействии неспаренного электрона с окружением, его подвижности и т.п. Это обусловило применение метода ЭПР для детального исследования структуры и химических свойств парамагнитных частиц.

В первых работах в связи с предположением о возможности протекания реакций гетерогенного катализа по радикальному и радикально-цепному механизму исследовалась связь между каталитической активностью ряда оксидных катализаторов (Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 и др.) и изменениями спектров ЭПР от радикалов, возникающих под действием ионизирующего облучения. Обзор первых работ в этой области содержится в монографии [95].

Образование радикальных форм адсорбированного кислорода и их участие как промежуточных продуктов в каталитических реакциях предполагалось задолго до их прямого обнаружения на поверхности гетерогенных систем. Но только использование метода ЭПР позволило обнаружить и систематически исследовать радикальные и ион-радикальные формы адсорбции на поверхности катализаторов. Метод ЭПР позволяет регистрировать и уверенно исследовать при использовании серийных ЭПР-спектрометров концентрации радикальных центров до 10^{-5} – 10^{-7} монослоя. Результаты исследований радикальных форм кислорода на поверхности содержатся в обзорах [97, 100, 101] и диссертации [102].

В качестве примера на рис. 5.31 приведены спектры ЭПР ион-радикалов O_2^- , хемосорбированных на поверхности ванадий-силикатных катализаторов при температурах ниже комнатных [102]. Наличие в этих спектрах СТС только от одного ядра ванадия свидетельствует о стабилизации O_2^- в координационной сфере одного, а не двух или более поверхностных ионов ванадия. Детальный анализ g -факторов сигналов ЭПР позволил заключить, что спектр принадлежит ион-радикалу O_2^- , хемосорбированному в виде π -комплекса.

Наличие СТС от ядра ванадия свидетельствует о частично ковалентном характере химической связи между O_2^- и катионом ванадия в этом комплексе. При повышении температуры до комнатной сигналы ЭПР от частиц O_2^- исчезают и вместо них образуются сигналы от атомарной формы адсорбции кислорода – анион-радикала O^- (рис. 5.32). Наличие СТС от ядра ванадия, как и в первом случае, говорит о частично ковалентном характере химической связи между частицами O^- и ионами ванадия. Характер этой СТС свидетельствует о том, что O^- , как и O_2^- , стабилизирован в координационной сфере только одного иона ванадия.

Методом ЭПР обнаружены радикальные формы хемосорбции на активированных поверхностях катализаторов также многих других веществ (CO , SO_2 , NO , H_2S , олефины). Интересным примером такого рода процессов является образование достаточно стабильных радикалов при взаимодействии олефинов с цеолитами [103]. При этом первичные радикалы алкенового и аллильного типов образуются при низких температурах. С помощью метода ЭПР удается наблюдать происходящие при повышении темпе-

ратуры реакции изомеризации и олигомеризации первичных радикалов и процессы быстрого обмена между протонами ОН-групп цеолита и Н-атомами радикальных частиц. Полученные результаты значительно расширяют представления о механизме элементарных стадий хемосорбции.

Метод ЭПР чувствителен, но не универсален. Далеко не все вещества с неспаренными электронами дают удобный для измерения сигнал, тем более не всегда можно найти специфическую адсорбцию, доступную для наблюдения методом ЭПР. Большие трудности представляют собой исследования методом ЭПР металлических катализаторов.

Метод ЯМР до недавнего времени имел ограниченное применение в изучении адсорбции. Это обусловлено тем, что спектры ЯМР адсорбированных молекул сильно уширены вследствие потери подвижности при образовании химической связи с поверхностными центрами катализатора. Сильное уширение линий приводит к потере чувствительности и в большинстве случаев не дает возможности измерять такие важнейшие характеристики, как химические сдвиги и константы спин-спинового взаимодействия.

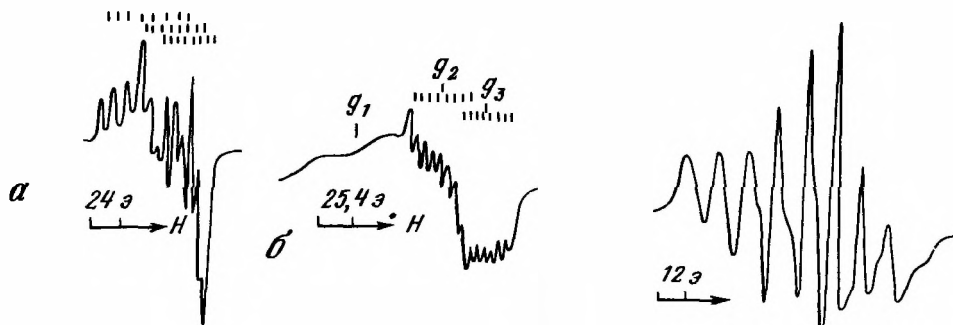


Рис. 5.31. Спектры ЭПР анион-радикалов O_2^- на поверхности ванадий-силикатных катализаторов, измеренные на длине волны 3,2 см (а) и 0,8 см (б)

Рис. 5.32. Спектр ЭПР анион-радикалов O^- на поверхности ванадий-силикатных катализаторов, измеренный на длине волны 3,2 см

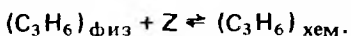
В последнее время ситуация качественно изменилась в связи с появлением приборов нового поколения — Фурье-спектрометров ЯМР со сверхпроводящими магнитами — и методов сужения линий ЯМР [99]. Используя эти приборы, удастся значительно повысить как чувствительность, так и разрешающую способность метода и наблюдать спектры ЯМР высокого разрешения как от адсорбированных молекул, так и от различных центров поверхности катализаторов.

Ввиду большой подвижности физически адсорбированные частицы дают более узкие сигналы и потому их легче регистрировать методом ЯМР, чем химически адсорбированные формы. В связи с этим для наблюдения спектров ЯМР хемосорбированных состояний обычно необходимо применять специальные методики. К ним относится, например, методика, основанная на измерении спектров в условиях быстрого обмена молекул между хемосорбированными и “свободными” состояниями.

В качестве последних выступают физически адсорбированные молекулы или молекулы газовой фазы. Измеряемые в этом случае параметры являются усредненными между значениями для “свободных” и хемосорбированных молекул. Такая методика применима для изучения хемосорбированных молекул, если теплота адсорбции не превышает 40 кДж. В противном случае условия быстрого обмена перестают выполняться и спектры часто оказываются слишком широкими.

В качестве примера использования такой методики на рис. 5.33 изображены спектры ЯМР пропилена, адсорбированного на $\gamma-Al_2O_3$ [99]. Анализ этих спектров и их изменений при варьировании условий тренировки $\gamma-Al_2O_3$ позволил установить, что центрами хемосорбции пропилена являются ионы алюминия.

Из зависимости положения линий ЯМР от покрытия поверхности пропиленом была измерена константа равновесия для процесса перехода физической формы адсорбции в химическую при взаимодействии с центром хемосорбции Z:



Использование резонанса на ядрах ^{13}C (естественное содержание 1,1%) имеет ряд ценных преимуществ по сравнению с изучением спектров протонного резонанса. Спектр ЯМР ^{13}C имеет значительно больший диапазон химических сдвигов (в 20–30 раз), т.е. обладает существенно более высокой чувствительностью к изменению электронного состояния молекулы. Это часто позволяет наблюдать в спектрах ЯМР ^{13}C изменение химических сдвигов и в тех случаях, когда изменений в положении спектров протонного резонанса обнаружить не удастся. Вследствие меньшей (примерно в 4 раза) величины магнитного момента ширина линий спектров ^{13}C оказывается меньшей, чем в спектрах протонного резонанса. В результате спектры ЯМР ^{13}C адсорбированных молекул обладают значительно лучшим разрешением. В последнее время появилось большое число исследований адсорбции методом ЯМР ^{13}C [104–106, 99].

Столь же большие возможности имеют и исследования спектров ЯМР ^{15}N , однако, поскольку интенсивность сигнала от ядер ^{15}N при естественном содержании (0,37% ^{15}N)

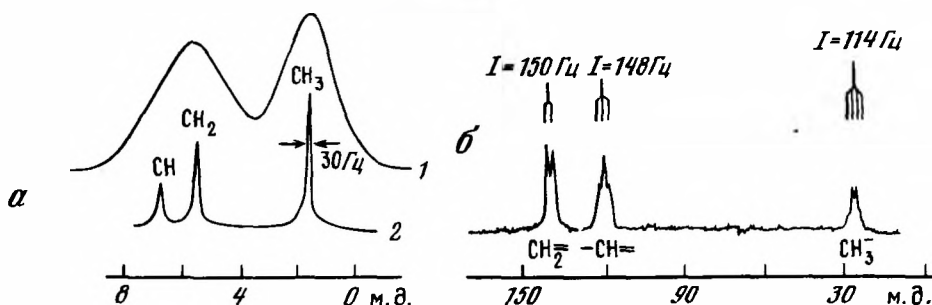


Рис. 5.33. Спектры ЯМР пропилена, адсорбированного на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

a – протонный резонанс без применения (1) и с применением (2) методики вращения образца под магическим углом; *b* – резонанс ^{13}C

мала, требуется, как правило, использование обогащенных препаратов. Исследование спектров ЯМР ^{15}N адсорбированных молекул представляет интерес в связи с тем, что во многих молекулах атомы азота имеют неподеленную пару электронов, которая может участвовать в образовании связи с OH-группами поверхности, что приводит к сильным сдвигам в спектрах. Более того, молекулы таких соединений, как аммиак, пиридин, ацетонитрил, могут быть протонированы непосредственно по атому азота. Вследствие этого различия в сдвигах протонированных и непротонированных молекул могут быть значительно больше, чем для соседних ядер ^{13}C и протонов. Поэтому измерения резонанса на ядрах ^{15}N наиболее подходят для исследования кислотных центров поверхности [107].

В тех случаях, когда вследствие прочной связи с поверхностью линии адсорбированных молекул оказываются широкими, требуется применение спектроскопии ЯМР высокого разрешения в твердых телах – использование специальных импульсных последовательностей, кросс-поляризации [108], вращения образцов под магическим углом [109]. Пример улучшения разрешения спектра благодаря использованию последней методики приведен на рис. 5.33. Несмотря на то что методы спектроскопии ЯМР высокого разрешения в твердых телах лишь недавно начали применяться для изучения адсорбированных молекул, уже получены результаты [99, 110–114], показывающие большие перспективы таких исследований, особенно при использовании препаратов, обогащенных по ^{13}C .

Применение метода кросс-поляризации с вращением образца под магическим углом [115, 116] дало возможность обнаружить при адсорбции *n*-бутиламина на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ одновременно два типа центров, взаимодействующих с амином, и отнести их к бренстедовским и люисовским центрам поверхности. Такой подход позволяет количественно определить концентрацию кислотных центров разных типов.

Число работ с применением метода ЯМР в исследовании адсорбции быстро растет, а экспериментальные методики непрерывно развиваются.

5.4. ХЕМОСОРБЦИЯ КИСЛОРОДА

В большинстве случаев хемосорбция двухатомных и более сложных молекул происходит молекулярно или диссоциативно. Возможны и более сложные (ассоциативные) процессы, например хемосорбция CO_2 на оксидах с образованием поверхностных групп CO_3 .

Молекулярная хемосорбция протекает с сохранением связей в адсорбируемой молекуле и обуславливается координационным (донорно-акцепторным) взаимодействием адсорбата и адсорбента [117–120]. Данный вид адсорбции обратим и характеризуется малыми теплотами, не превышающими обычно величины порядка 50–60 кДж/моль. Исключением является молекулярная хемосорбция оксидов углерода и азота, теплоты которой на переходных металлах достигают значений 120–150 кДж/моль. Энергии активации молекулярной хемосорбции невелики, и в ряде случаев процесс протекает со скоростями, приближающимися к числу ударов молекул о поверхность в единицу времени. Примером подобного процесса может служить хемосорбция CO на переходных металлах. Молекулярная хемосорбция, по-видимому, часто выступает в роли первого этапа суммарного процесса диссоциативной хемосорбции.

При диссоциативной хемосорбции происходят разрыв связи в адсорбируемой молекуле и образование ковалентных связей между атомами адсорбата и поверхностными атомами адсорбента. Диссоциативная хемосорбция имеет намного более высокие теплоты, чем молекулярная хемосорбция, и в отличие от последней может быть как обратимой, так и необратимой. Теплоты диссоциативной хемосорбции на переходных металлах в пределах отдельных периодов снижаются с увеличением атомного номера элемента. При этом теплоты хемосорбции кислорода значительно превышают теплоты хемосорбции азота и еще более — водорода. Относительно данного сопоставления теплот диссоциативной хемосорбции необходимо заметить, что меньшие теплоты адсорбции водорода обусловлены меньшей прочностью хемосорбционной связи атомов водорода, а причиной более низких теплот адсорбции азота является более высокая энергия диссоциации молекулы азота. В случае диссоциативной адсорбции часто наблюдаются малые начальные величины энергии активации и ее значительное увеличение с ростом степени заполнения поверхности. Так, на железе и железных катализаторах синтеза аммиака энергия активации хемосорбции азота увеличивается от малых начальных значений, не превышающих ~25 кДж/моль, до 40–90 кДж/моль при увеличении степени покрытия до 0,2–0,25 [121, 122]. Диссоциативная адсорбция азота в данном случае является лимитирующей стадией каталитической реакции.

Далее более подробно будут рассмотрены экспериментальные данные по хемосорбции кислорода, с участием которого происходит большинство практически важных каталитических реакций окисления. Достаточно подробные сведения о хемосорбции ряда других веществ содержатся в литературе, в частности: H_2 на металлах [123], N_2 на металлах [121, 124], CO на металлах [125], ряда двухатомных и более сложных молекул на поверхностях металлов [126].

5.4.1. Хемосорбция на металлах

Взаимодействию кислорода с поверхностью металлов посвящено большое число работ [117], проводившихся, однако, во многих случаях при недостаточной очистке поверхности. Измерения, проведенные недавно с помощью электронной спектроскопии, показали, что предварительная тренировка исследуемых металлов в большинстве старых работ оставляла на поверхности большое число примесей, которые могли искажать полученные результаты.

За последние годы в быстро нарастающем темпе стали публиковаться результаты исследований хемосорбции на металлах, поверхность которых очищалась путем тренировки в высоком вакууме (10^{-8} Па) и чистота контролировалась методами электронной спектроскопии. Эти исследования показали, что хемосорбция кислорода на чистых поверхностях большинства металлов протекает очень быстро. Коэффициент прилипания при комнатной температуре лежит в интервале 0,1–1 (табл. 5.3) и на многих металлах близок к единице. Это отвечает очень малой величине активации хемосорбции. Исключение составляют поверхность грани (100) платины [138, 142–147] и поверх-

Таблица 5.3

Начальный коэффициент прилипания кислорода на металлах (300 K , $p_{\text{O}_2} = 10^{-6} \div 10^{-4} \text{ Па}$)

Металл	Коэффициент прилипания	Литература	Металл	Коэффициент прилипания	Литература
W (100)	1,0	[127, 128]	Pt (111)	0,14	[138]
Ni (100), (111), (110)	1,0	[129–131]	Pt (110)	0,23	[138]
Ru (001)	0,75	[132]	Pt (100)	$6 \cdot 10^{-4}$	[138]
Ir (110)	0,25	[133, 134]	Ag (111)	$3 \cdot 10^{-5}$	[139]
Pd (111)	0,3	[135]	Au (111)	Нет адсорбции	[140]
Pt [6(111) × (100)]*	0,12	[136]	Au [6(111) × (100)] и поликрист.	кислорода	[140, 141]
Pt [10 ÷ 20(111) × (100)]	0,1	[137]			

* Обозначение ступенчатых поверхностей предложено Соморджи (1972 г.). Pt [6(111) × (110)] означает 6 атомных рядов террасы с ориентацией (111), затем ступенька моноатомной высоты с ориентацией (100) и т.д.

Таблица 5.4

Низкотемпературная адсорбция кислорода на металлах

Металл	Форма адсорбции	$T_{\text{дес}}$, К	$E_{\text{дес}}$, кДж/моль	$\Delta\Phi$, эВ
Pt	α	190	40	1,4
	β	850	220	
Rh	α	150	37	0,9
	β	950	240	
Ir	α	Нет	Нет	1,2
	β	1150	300	

Примечание. $T_{\text{дес}}$ — температура максимума пика в спектре десорбции; $E_{\text{дес}}$ — энергия активации десорбции, рассчитанная из термодесорбционного спектра; $\Delta\Phi$ — изменение работы выхода при адсорбции кислорода при 78 К.

ность серебра [148], на которых скорость хемсорбции кислорода значительно меньше, а также поверхность золота [140, 141], на которой энергия активации хемсорбции высока.

Хемсорбция кислорода в молекулярной форме обнаруживается на металлах только при низких температурах [149–152]. При повышении температуры до 200–300 К адсорбированный молекулярный кислород десорбируется или переходит в более устойчивое атомарное адсорбированное состояние. Последнее обстоятельство затрудняет прямое обнаружение молекулярной хемсорбции кислорода. Ясно выявлена и наи более подробно изучена молекулярная хемсорбция кислорода на платине [150–152], протекающая при 100 К. Доказательством молекулярной формы адсорбции является сохранение изотопного состава молекул после адсорбции и десорбции. Десорбция протекает по закону первого порядка с энергией активации около 25 кДж/моль. При молекулярной хемсорбции кислорода на переходных металлах, вероятно, осуществляется донорно-акцепторное взаимодействие между молекулами кислорода и атомами металла. Образующаяся связь, возможно, подобна координационной связи в комплексах, содержащих молекулярный кислород [153].

При комнатной и более высоких температурах кислород хемсорбируется на металлах обычно в диссоциативной форме. На рис. 5.34 показаны десорбционные спектры кислорода, полученные после адсорбции при 78 К. Низкотемпературный пик соответствует молекулярно-адсорбированному кислороду (α -форма), высокотемпературный пик — диссоциативно-адсорбированному кислороду (β -форма). На иридии молекулярно-адсорбированный кислород не обнаружен. Основные характеристики адсорбированного кислорода приведены в табл. 5.4. Теплота адсорбции для α -формы намного меньше, чем теплота адсорбции для β -формы.

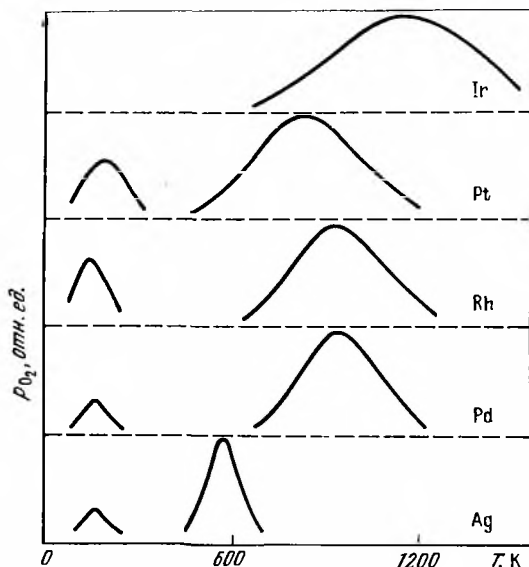


Рис. 5.34. Термодесорбционные спектры кислорода после адсорбции при 78 К

Исследования адсорбции кислорода на отдельных гранях монокристаллов показали, что во многих случаях кислород образует упорядоченные адсорбционные слои (табл. 5.5). При малых степенях заполнения и температуре, близкой к комнатной, хемосорбированный кислород образует двумерную решетку, симметрия которой определяется симметрией грани металла. При этом не происходит существенных изменений структуры поверхности грани металла и атомы кислорода ковалентно связываются с поверхностным слоем атомов металла. Эти структуры принято называть идеальными адсорбционными слоями, при их образовании межатомные связи в металле не нарушаются. При комнатной температуре идеальные упорядоченные адсорбирован-

ные слои кислорода образуются на гранях Ni (111), Ru (001), Pd (111) и Ir (111), Ag (110). При повышении температуры адсорбированный кислородный слой может обратимо разупорядочиваться, как это происходит на поверхности рутения и серебра [156]. Упорядоченные слои адсорбированного кислорода на гранях (111) палладия [157] и иридия [154] при нагревании растворяются в объеме металла. Хемосорбция кислорода на гранях Cu (111), Ag (111), (100) и Pt (110) даже при комнатной температуре не приводит к образованию упорядоченных адсорбированных слоев. В некоторых случаях температурное разупорядочение не полностью обратимо.

При увеличении количества адсорбированного кислорода идеальный адсорбированный слой может превращаться в двумерный поверхностный оксид. Это явление называется реконструктивной хемосорбцией, так как приводит к нарушению металлической связи в поверхностном слое металла и вызывает существенные изменения структуры поверхности. При реконструктивной хемосорбции валентное состояние атомов металла, связанных с кислородом, по-видимому, существенно отличается от первоначального и приближается к валентному состоянию атомов металла в объемных оксидах. Свидетельством перехода адсорбции в реконструктивную форму являются изменения дифракционной картины, теплоты хемосорбции и свойств хемосорбированного кислорода. Реконструктивная хемосорбция кислорода в зависимости от условий может проявляться в нескольких формах. При повышенных температурах реконструктивная адсорбция может сопровождаться растворением кислорода в объеме металла, прилегающем к поверхности, и далее приводить к образованию трехмерного оксида при условиях, отвечающих его термодинамической устойчивости. Образованию трехмерного оксида предшествует индукционный период, связанный с возникновением зародышей трехмерной фазы оксида (рис. 5.35).

Индукционные периоды наблюдаются и при переходе от одной двумерной поверхностной структуры к другой. На рис. 5.36 приведены изменения коэффициента прилипания при хемосорбции кислорода на Ni (110) при 300 К. Образованию каждой новой поверхностной структуры предшествует индукционный период. Соответственно на кривой "коэффициент прилипания — степень заполнения" появляются несколько минимумов [158]. Для большинства металлов коэффициент прилипания первоначально с ростом степени заполнения сохраняет постоянное значение. Это объясняется связыванием кислорода в так называемом предсорбционном состоянии (precursor state) с дальнейшим перемещением по поверхности и более прочным связыванием на границе соответствующей двумерной фазы. При приближении к завершению заполнения поверхности этой фазой коэффициент прилипания резко падает.

Таблица 5.5

Поверхностные структуры, образующиеся при хемосорбции кислорода на металлах

Металл	Поверхностные структуры	Литература
W (100)	(2×1)O, (5×1)O, (4×1)O, (2×2)O, фасетки	[127, 128]
Ni (100)	$p(2 \times 2)O$, $c(2 \times 2)O$, (001)NiO	[129, 130]
Ni (111)	$(2 \times 2)O$, $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})-R-30^\circ-O$, (111), (100)NiO	[129]
Ni (110)	$(3 \times 1)O$, $(2 \times 1)O$ (001)NiO	[129, 131]
Ru (001)	$(2 \times 2)O$	[132]
Ir (110)	Микрофасетки (111), структура 2(1D)O	[133, 134]
Ir (111)	$(2 \times 1)O$, дифракционная картина (2×2)	[154]
Pd (111)	$(2 \times 2)O$, $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})-R-30^\circ-O$	[135]
Pt (111) и ступенчатые поверхности	$(2 \times 1)O$, дифракционная картина (2×2)	[136, 137, 144]
Ag (111)	Не образуется при p_{O_2} до 10^{-4} Па, $T = 300$ К; структура $(4 \times 4)O$ при $p_{O_2} = 10$ Па, $T = 450$ К	[139, 155]
Au (111)	Не образуется при $T = 300$ К, структура поверхностного окисла при $T = 800$ К	[140]

Поверхностная диффузия хемосорбированных атомов кислорода требует определенной энергии активации, изменяющейся для отдельных металлов от 55 до 80 кДж/г-атом [154, 159, 160], что составляет около 20% от энергии связи кислорода. На рис. 5.37 приведены результаты расчета полуэмпирическим методом энергии связи кислорода на поверхности Pd (110) [161]. Наиболее выгодны короткие мостиковые связи с расположением атома кислорода между двумя атомами металла. Такое же расположение для Ir (110) показано на рис. 5.38 [162]. Следует отметить, что растворенный кислород значительно менее реакционноспособен в отношении окисляемых веществ, чем хемосорбированный.

Результаты, указывающие на образование при хемосорбции упорядоченных адсорбционных слоев, имеют фундаментальное значение для гетерогенного катализа и могут потребовать в ряде случаев коренных изменений привычных представлений о равновесии и кинетике хемосорбции. В связи с этим очень важной задачей является изучение хемосорбции кислорода на чистых поверхностях металлов, но при давлениях, приближающихся к давлениям практического осуществления каталитических процессов.

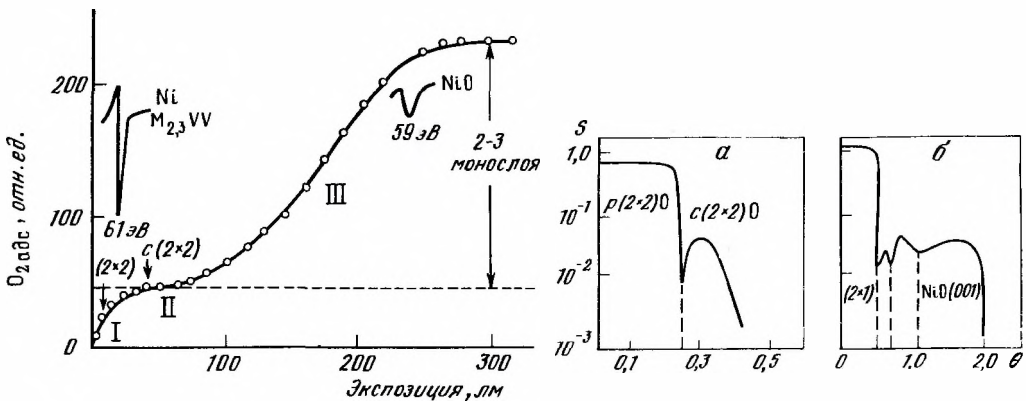


Рис. 5.35. Кинетика сорбции кислорода на Ni (100) при 300 К

На рисунке приведены также Оже-спектры никеля в области адсорбции и в области образования трехмерной фазы. Коэффициент прилипания $S \sim 0,2$ (I), $\sim 10^{-3}$ (II), $\sim 10^{-2}$ (III)

Рис. 5.36. Зависимость коэффициента прилипания S от степени заполнения поверхности θ при хемосорбции кислорода

a — Ni (100), $T = 423$ К; б — Ni (110), $T = 300$ К

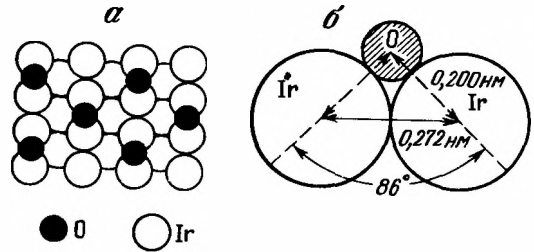
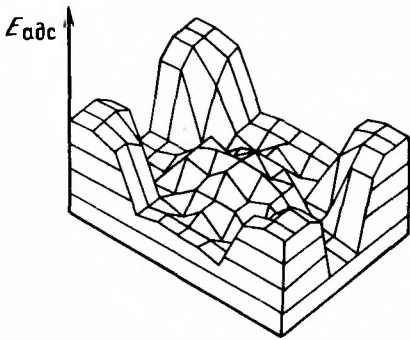


Рис. 5.37. Изменение энергии связи кислорода с металлом в зависимости от положения атома кислорода на Pd (110)

Рис. 5.38. Адсорбция кислорода на Ir (110)

a — расположение атомов кислорода и иридия; *b* — расстояние между атомами, участвующими в связи

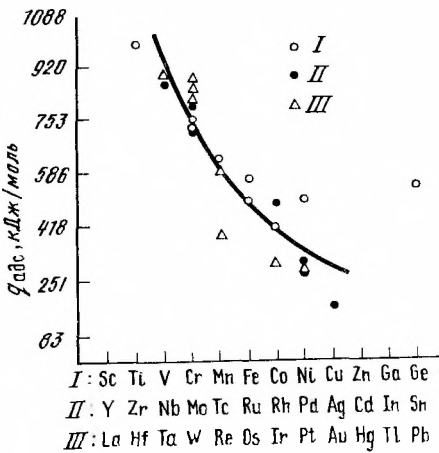


Рис. 5.39

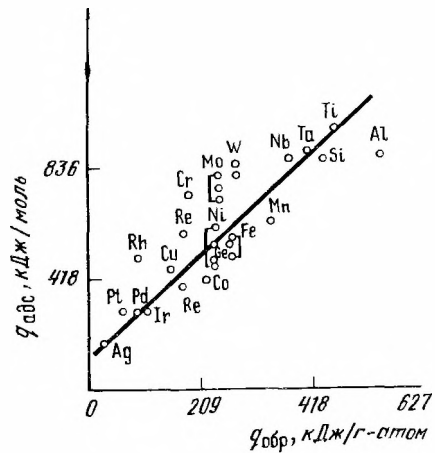


Рис. 5.40

Рис. 5.39. Теплоты адсорбции кислорода на поликристаллических поверхностях переходных металлов

Рис. 5.40. Теплоты адсорбции кислорода на переходных металлах как функция теплоты образования высшего оксида (на атом кислорода)

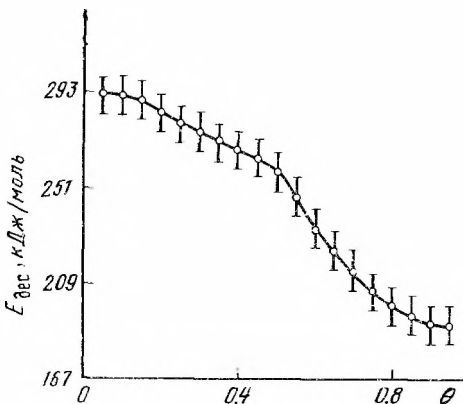


Рис. 5.41

Рис. 5.41. Зависимость энергии активации десорбции кислорода $E_{дес}$ с Ir (110) от степени заполнения θ ($\nu_{дес} = 3,5 \cdot 10^{-4}$ см²/с)

Для протекания каталитических реакций окисления дикислородом существенное значение имеет энергия связи кислорода с металлом q_0 (кДж/г-атом). Она может быть вычислена из теплоты адсорбции дикислорода $q_{\text{адс}}$ (кДж/моль) и энергии диссоциации дикислорода на атомы, равной 500 кДж/моль,

$$q_0 = 1/2 (q_{\text{адс}} + 500). \quad (5.48)$$

Теплоты адсорбции могут быть определены в результате прямых калориметрических измерений, вычислены из температурной зависимости равновесного давления при постоянных степенях заполнения или найдены из данных термодесорбции. Последний метод позволяет вычислить энергию активации десорбции

$$E_{\text{дес}} = E_{\text{адс}} + q_{\text{адс}}, \quad (5.49)$$

отличающуюся от теплоты адсорбции на величину энергии активации адсорбции. Поскольку адсорбция кислорода на чистых поверхностях металлов протекает с очень малой энергией активации, т.е. $E_{\text{адс}} \approx 0$, то допустимо принимать $E_{\text{дес}} \approx q_{\text{адс}}$.

На рис. 5.39 представлены теплоты адсорбции кислорода на поликристаллических образцах переходных металлов [163]. Наблюдается отчетливое снижение $q_{\text{адс}}$ с ростом порядкового номера в пределах отдельных периодов; в пределах групп изменения теплот хемосорбции невелики. Теплоты адсорбции на отдельных металлах возрастают с увеличением теплот образования высших оксидов, отнесенных на один атом кислорода (рис. 5.40) [163]. Важно отметить, что начальные теплоты хемосорбции существенно превышают последние величины.

Меньше данных по теплотам хемосорбции на отдельных гранях монокристаллов. Различия теплот для разных граней одного металла не выходят за пределы экспериментальных ошибок.

По мере роста степени заполнения теплота адсорбции кислорода уменьшается (рис. 5.41) [164]. Это может быть связано как с неоднородностью поверхности, так и с взаимодействием адсорбированных атомов и с изменением электронных характеристик поверхности металла.

5.4.2. Хемосорбция на оксидах

При исследовании адсорбции кислорода на оксидах остается неопределенным исходное состояние адсорбента, так как содержание кислорода в объеме и особенно в приповерхностных слоях оксидов не отвечает строго стехиометрии и зависит от температуры и давления кислорода. Тренировка в вакууме с целью удаления с поверхности загрязнений может приводить к обеднению кислородом приповерхностных слоев. Трудно провести границу между адсорбированным кислородом и кислородом самого

Таблица 5.6

Энергия связи кислорода на поверхности оксидов в зависимости от количества удаленного кислорода

Оксид	Энергия связи, кДж/моль			
	при стандартном состоянии	удаленного кислорода (% монослоя)		
		1	2	3
Co ₃ O ₄	67	100	151	171
CuO	75	88	113	142
NiO	79	100	125	142
MoO ₂	84	125	—	—
Cr ₂ O ₃	109	109	109	155
Fe ₂ O ₃	142	147	151	—
V ₂ O ₅	180	217	—	—
ZnO	226	60 (0,5%), 250	—	—
TiO ₂	247	—	—	—
PbO	167	167	167	—

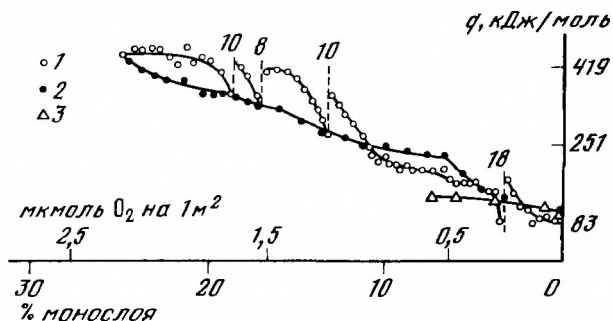


Рис. 5.42. Зависимость энергии связи кислорода q на поверхности NiO от количества снятого кислорода

1 — теплоты хемосорбции кислорода, рассчитанные из теплоты взаимодействия с CO; 2 — теплоты хемосорбции кислорода на восстановленной поверхности оксида; 3 — теплоты хемосорбции кислорода, вычисленные из изостер [166]. Цифрами над кривыми указано время выдержки в часах

оксида. Основной целью исследователей поэтому было определение энергии связи кислорода на поверхности оксида при определенных условиях его предварительной обработки.

Для определения энергии связи кислорода на поверхности оксидов образцы прогревались при 773 К в вакууме для удаления примесей, после чего обрабатывались при той же температуре в кислороде (10^3 Па), охлаждались до 323 К и откачивались в течение часа [165–167]. Эти состояния принимались за стандартные. Энергия связи кислорода на поверхности оксида определялась из температурной зависимости равновесного давления кислорода. Количество кислорода, переходящего в газовую фазу в процессе измерений, не превышало 0,1% монослоя. Энергии связи кислорода определялись и после удаления определенных количеств кислорода с поверхности образца. Результаты представлены в табл. 5.6. Для оксидов железа и свинца частичное удаление кислорода не меняет энергию связи, для остальных оксидов она существенно возрастает.

Определение энергии связи кислорода на поверхности оксидов было повторено Жюли [168], получившим близкие значения для MnO_2 , Fe_2O_3 , Co_3O_4 , NiO и SiO. Для TiO_2 , V_2O_5 , Cr_2O_3 и ZnP были получены более высокие значения, что может быть связано с различием способов приготовления и предварительной обработки образцов.

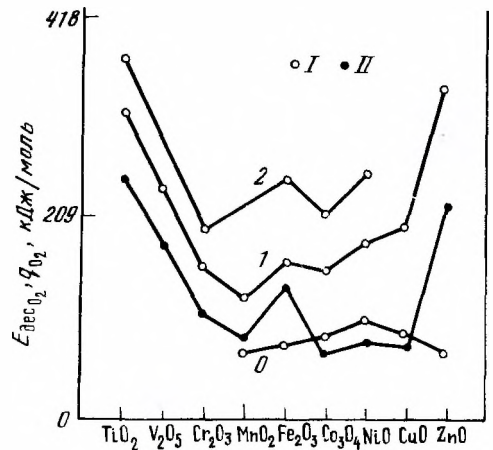
Для оксидов никеля, железа и кобальта проведены прямые calorиметрические измерения теплот адсорбции и десорбции кислорода. Значения оказались близкими к изостерическим теплотам [169]. В этом исследовании установлена зависимость энергии связи кислорода на поверхности и от взаимодействия с более глубокими слоями оксида. Так, при снятии кислорода с поверхности NiO энергия связи быстро возрастает, но после выдержки в течение нескольких часов существенно снижается (рис. 5.42). По-видимому, по мере удаления кислорода с поверхности происходит диффузия катионов металла в глубь кристаллов оксида, приводящая к уменьшению энергии связи кислорода на поверхности.

Большое число исследований теплот связи кислорода на оксидах проводилось термодесорбционным методом. При медленной термодесорбции (скорость повышения температуры 6 град/мин) достигаются равновесные давления и энергии связи кислорода вычисляются из изостер. Было установлено, что для некоторых оксидов энергии связи кислорода в зависимости от состава меняются ступенчато, т.е. остаются постоянными в определенных интервалах изменения содержания кислорода [170, 171].

При флешдесорбции скорость нагревания образца на два порядка больше и превышает 600 град/мин, вследствие чего не достигается адсорбционное равновесие и выделение газа определяется скоростью десорбции. По температуре газовыделения и скорости нагрева можно рассчитать при некоторых предположениях энергию активации десорбции. Жермен и Галперн [172, 173] нашли для большинства исследованных ими оксидов по несколько (от 1 до 3) пиков десорбции кислорода, что предполагает наличие различающихся по энергии связи состояний кислорода на поверхности. В соответствии

Рис. 5.43. Сопоставление изостерической теплоты адсорбции (I) с энергией активации десорбции (II) кислорода, определенной методом флеш-десорбции

с ростом энергии активации десорбции они обозначили их как нулевое, первое и второе состояния (0, 1, 2 на рис. 5.43). На этом рисунке дано сопоставление энергий связи кислорода по данным [165–167] с энергиями активации десорбции. Последние должны быть больше энергий связи кислорода на величину энергии активации адсорбции кислорода. Линии, приведенные на рисунке, свидетельствуют о хорошем соответствии рассматриваемых величин, если для Co_3O_4 , NiO и CuO брать энергии активации десорбции нулевых состояний, а для MnO_2 , Fe_2O_3 и ZnO — первых, состояний. Из этого сопоставления вытекает, что энергии активации адсорбции кислорода невелики и для наиболее каталитически активных оксидов составляют: для Co_3O_4 — 17, NiO — 25, CuO — 15 кДж/моль.



На поверхности оксидов хемосорбированный кислород может находиться в различных формах — молекулярной или атомной, нейтральной или заряженной. Высокая электрофильность кислорода делает вероятным образование отрицательных ионов: O_2^- , O_2^{2-} , O^- и O^{2-} .

Присоединение электрона к атому кислорода с образованием O^- сопровождается выделением 140,7 кДж/г-атом, а образование молекулярного иона O_2^- из молекулы O_2 — 84 кДж/моль. Присоединение второго электрона требует в обоих случаях затраты энергии. Так, переход от O^- к O^{2-} требует затраты 626 кДж/г-атом.

При образовании оксидов эта затрата энергии компенсируется кулоновским взаимодействием между ионами кислорода и катионами металла, тем большим, чем выше их заряды и меньше расстояния. В этом отношении ион O^{2-} обладает преимуществом по сравнению с остальными. В случае двухзарядных ионов энергия кулоновского взаимодействия достигает 4000 кДж/г-атом, т.е. с избытком компенсирует затрату энергии на образование иона O^{2-} .

При связывании кислорода на поверхности оксида энергия кулоновского взаимодействия снижается из-за неполной координации иона кислорода, но сохраняется достаточно большой. Это позволяет полагать, что кислород при адсорбции на оксидах связывается в заряженной форме силой кулоновского взаимодействия. Рассматриваемые формы кислорода могут присутствовать на поверхности катализаторов и в качестве промежуточных, короткоживущих продуктов при переходе от молекулярного кислорода к иону O^{2-} .

Исследования адсорбированного кислорода на поверхности оксидных катализаторов первоначально проводились измерениями электропроводности и работы выхода электрона из твердого тела [174–176]. Наибольшее распространение эти измерения нашли в конце 50-х и начале 60-х годов с целью экспериментальной проверки представлений электронной теории адсорбции и катализа [177, 178]. Было установлено образование отрицательно заряженных кислородных частиц и показано, что в их образовании принимают участие донорные центры оксидов. Метод не позволил, однако, однозначно выявить природу и заряд кислородных анионов. Прямое наблюдение заряженных форм кислорода на поверхности стало возможным с помощью ЭПР-спектроскопии.

При адсорбции кислорода на предварительно восстановленных ZnO , TiO_2 , SnO_2 , ZrO_2 , а также нанесенных на силикагель разбавленных оксида переходных металлов наблюдается сигнал ЭПР молекулярного иона O_2^- [179]. Сигналы обычно анизотропны, и их анизотропия линейно зависит от заряда катиона оксида. Наблюдаемая в ряде случаев сверхтонкая структура позволяет установить место закрепления иона кислорода [180–186]. При повышении температуры интенсивность сигнала ЭПР иона O_2^- постепенно ослабляется и выше 450 К сигналы, как правило, исчезают вследствие десорбции O_2^- или превращения в другие формы, наиболее вероятно с O^{2-} [187].

При адсорбции дикислорода на оксидных катализаторах наряду с сигналом ЭПР от O_2^- наблюдается и сигнал от иона O^- . В чистом виде O^- образуется при адсорбции N_2O на оксидах. Отмечается высокая реакционная способность адсорбированного O^- при взаимодействии при низких температурах с CO и водородом [188–190]. При повышении температуры сигнал от O^- исчезает, вероятно, в результате перехода в более устойчивый анион O_2^- .

Метод ЭПР неприменим в случае парамагнитных оксидов, к числу которых принадлежит большинство оксидов переходных металлов, представляющих интерес для катализа. Дополнительную информацию дают ИК-спектры, позволяющие обнаруживать на поверхности молекулярные формы O_2 и O_2^- . Сопоставление с данными ЭПР позволило установить, что частота колебаний в интервале $1050-1200\text{ см}^{-1}$ в ИК-спектрах отвечает межатомным колебаниям в ионе O_2^- [191]. Было обнаружено образование этих ионов на оксидах хрома [192] и никеля [193]. ИК-спектры позволили обнаружить на поверхности оксидов при низких температурах и нейтральные молекулы дикислорода [191, 192]. Они проявляются в ИК-спектрах вследствие поляризующего действия поверхности твердого тела в виде широкой полосы поглощения с несколькими максимумами в области $1500-1700\text{ см}^{-1}$. Эти полосы наблюдались при низких температурах на поверхности TiO_2 и SiO_2 , как окисленных, так и восстановленных, а также на NiO , цеолитах, содержащих ионы никеля, нанесенных оксидно-молибденовых катализаторах и др. [193, 194]. Энергия связи нейтрального дикислорода с поверхностью оксидов невелика, и десорбция наблюдается в интервале температур $300-400\text{ К}$.

Таким образом, применив комплекс современных методов исследования, удалось существенно продвинуться в выяснении на атомно-молекулярном уровне сущности явлений хемосорбции кислорода на поверхности как металлических, так и оксидных катализаторов. Значительный прогресс достигнут к настоящему времени в изучении хемосорбции и многих других веществ. Эти исследования играют важную роль в развитии теории катализа, поскольку позволяют вплотную приблизиться к пониманию сущности промежуточных химических взаимодействий реагентов с поверхностью гетерогенных катализаторов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Боресков Г.К., Грувер В.Ш., Панкратьев Ю.Д. и др. — Докл. АН СССР, 1974, т. 215, № 2, с. 359–362.
2. Efremov A.A., Pankratiev Yu.D., Davydov A.A., Borekov G.K. — React. Kinet. and Catal. Lett., 1982, vol. 20, N 1/2, p. 87–91.
3. Боресков Г.К., Лохова И.В., Хасин А.В. — Докл. АН СССР, 1981, т. 259, № 4, с. 874–877.
4. Sweet F., Rideal E. — In: Actes 2^e congr. intern. catal. P.: Technip, 1961, t. 1, p. 175–194.
5. Roginsky S., Todes O. — Acta physicochim. URSS, 1946, vol. 21, N 2, p. 519–538.
6. Кейер Н.П., Рогинский С.З. — Докл. АН СССР, 1947, т. 57, № 2, с. 157–159.
7. Кейер Н.П., Рогинский С.З. — Изв. АН СССР. ОХН, 1950, № 1, с. 27–38.
8. Кейер Н.П. — В кн.: Катализ: Тр. Всесоюз. совещ. Киев, 1950, с. 40–60.
9. Кейер Н.П. — Изв. АН СССР. ОХН, 1952, № 4, с. 616–626.
10. Eischens R.P. — J. Amer. Chem. Soc., 1952, vol. 74, N 24, p. 6167–6171.
11. Кейер Н.П. — Докл. АН СССР, 1956, т. 111, № 6, с. 1274–1277.
12. Кейер Н.П. — Кинетика и катализ, 1960, т. 1, № 1, с. 83–94.
13. Рогинский С.З. Теоретические основы изотопных методов изучения химических реакций М.: Изд-во АН СССР, 1956. 611 с.
14. Боресков Г.К., Лохова И.В., Хасин А.В. — Кинетика и катализ, 1982, т. 23, № 2, с. 431–437.
15. Темкин М.И. — Журн. физ. химии, 1941, т. 15, № 3, с. 296–332.
16. Фрумкин А.Н., Шлыгин А. — Докл. АН СССР, 1934, т. 2, № 3, с. 173–179.
17. Freundlich H. — Kapillarchemie. Leipzig, 1922. 1181 S.
18. Zeldowitsh J. — Acta physicochim. URSS, 1935, vol. 1, N 6, p. 961–974.
19. Рогинский С.З. Адсорбция и катализ на неоднородных поверхностях. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1948. 643 с.
20. Фаулер Р., Гуггенгейм Э. Статистическая термодинамика. М.: Изд-во иностр. лит., 1949. 612 с.
21. Honig L.M. — In: The solid gas interface / Ed. E.A. Flood. N.Y.: Dekker, 1967, vol. 1, p. 371–412; рус. пер.: Межфазовая граница газ–твердое тело. М.: Мир, 1970, с. 316–346.
22. Farnsworth H.E. — In: The solid–gas interface / Ed. E.A. Flood, N.Y.: Dekker, 1967, vol. 1, p. 431–445; рус. пер.: Межфазовая граница газ–твердое тело. М.: Мир, 1970, с. 359–370.
23. Knor Z. — Catal. Rev., 1968, vol. 1, p. 257–313.
24. Бурштейн Р.Х., Левин П.И., Петров С.М. — Журн. физ. химии, 1934, т. 5, № 2/3, с. 209–218.
25. Боресков Г.К., Карнаухов А.П. — Журн. физ. химии, 1952, т. 26, № 12, с. 1814–1823.
26. Emmett P.H., Brunauer S. — J. Amer. Chem. Soc., 1937, vol. 59, N 2, p. 310–315.

27. Карнауков А.П. — В кн.: Методы исследования катализаторов и каталитических реакций. Новосибирск: Ин-т катализа СО АН СССР, 1971, т. 4, с. 96—119.
28. Gruber H.L. — J. Phys. Chem., 1962, vol. 66, N 1, p. 48—54.
29. Зайдман Н.М., Дзисько В.А., Карнауков А.П. и др. — Кинетика и катализ, 1969, т. 10, № 3, с. 652—656.
30. Буйнова Н.Е., Карнауков А.П., Кефели Л.М. и др. — Кинетика и катализ, 1967, т. 8, № 4, с. 868—877.
31. Карнауков А.П. — В кн.: Нанесенные металлургические катализаторы превращения углеводородов. Новосибирск: Ин-т катализа СО АН СССР, 1978, ч. 1, с. 136—163.
32. Кальве Э., Прат А. Микрокалориметрия. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 476 с.
33. Gravelle P.C. — Adv. Catal., 1972, vol. 22, p. 191—263.
34. Gravelle P.C. — In: Proc. 5th Intern. Congr. on catal. Palm Beach, 1973, vol. 1, p. 65—90.
35. Карнауков А.П., Кривоусов М.И., Муттик Г.Г., Панкратьев Ю.Д. — Кинетика и катализ, 1968, т. 9, № 6, с. 1369—1376.
36. Панкратьев Ю.Д. — Кинетика и катализ, 1969, т. 10, № 1, с. 191—196; № 2, с. 420—426.
37. Панкратьев Ю.Д. — В кн.: Калориметрия в адсорбции и катализе. Новосибирск: Ин-т катализа СО АН СССР, 1984, с. 132—163.
38. Ehrlich G. — Adv. Catal., 1963, vol. 14, p. 255—427.
39. Якерсон В.И., Розанов В.В. Исследование каталитических систем методами термодесорбции и термохроматографии. М.: ВИНТИ, 1974. 114 с.
40. Svetanovic R.J., Amenomiya Y. — Adv. Catal., 1967, vol. 17, p. 103—149.
41. Garter G., Grant W.A., Farrell G., Colligon J.S. — Vacuum, 1968, vol. 18, N 5, p. 263—268.
42. Garter G., Armour D.G. — Vacuum, 1969, vol. 19, N 10, p. 459—460.
43. Литтл Л. Инфракрасные спектры адсорбированных молекул. М.: Мир, 1969. 514 с.
44. Уорд Дж. — В кн.: Химия цеолитов и катализ на цеолитах. М.: Мир, 1980, т. 1, с. 147—346.
45. Киселев А.В., Лыгин В.И. Инфракрасные спектры поверхностных соединений и адсорбированных веществ. М.: Наука, 1972. 460 с.
46. Давыдов А.А. ИК-спектроскопия в химии поверхностных окислов. Новосибирск: Наука, 1984. 245 с.
47. Краснов К.С. и др. Молекулярные постоянные неорганических соединений. Л.: Химия, 1979. 446 с.
48. Паукштилс Е.А., Юрченко Э.Н. — Успехи химии, 1983, т. 52, № 3, с. 426—454.
49. Burgina E.B., Yurchenko E.N. — J. Mol. Struct., 1984, vol. 116, p. 17—27.
50. Dent A.L., Kokes R.J. — J. Amer. Chem. Soc., 1970, vol. 92, N 23, p. 6709—6723.
51. Ефремов А.А., Лохов Ю.А., Давыдов А.А. — Кинетика и катализ, 1981, т. 22, № 5, с. 1240—1246.
52. Cooney R.P., Curthoys G., Nguyen The Tam. — Adv. Catal., 1975, vol. 24, p. 293—342.
53. Egerton T.A., Hardin A.H., Kozirovski Y., Shepard N. — J. Catal., 1974, vol. 32, N 3, p. 343—361.
54. Шинкаренко В.Г. Изучение состояния меди и никеля в окиси магния и цеолитах типа Y методом спектроскопии диффузного отражения: Дис. ... канд. хим. наук. Новосибирск: Ин-т катализа СО АН СССР, 1978.
55. Елинсон М.И., Васильев Г.Ф. Автоэлектронная эмиссия. М.: Физматгиз, 1958. 272 с.
56. Хансен Р., Гарднер Н. — В кн.: Экспериментальные методы исследования катализа. М.: Мир, 1972, с. 173—219.
57. Эрлих Г. — В кн.: Катализ. Физико-химия гетерогенного катализа. М.: Мир, 1967, с. 103—287.
58. Müller E.W. — Ztschr. Phys., 1937, Bd. 106, S. 541.
59. Гомер Р. — В кн.: Катализ: Электронные явления. М.: Мир, 1958, с. 104—151.
60. Gorodetskii V.V., Nieuwenhuys B.E., Sachtler W.M.H., Borekov G.K. — Appl. Surface Sci., 1981, vol. 7, N 4, p. 355—371.
61. Gorodetskii V.V., Sobyenin V.A., Bulgakov N.N., Knor Z. — Surface Sci., 1979, vol. 82, N 1, p. 120—138.
62. Мюллер Э., Цонь Т. Автоионная микроскопия. М.: Металлургия, 1972. 360 с.
63. Yee S.Ng., Tsong T.T., McLane S.B. jun. — Surface Sci., 1979, vol. 84, N 1, p. 31—53.
64. Germer K.L.H. — Adv. Catal., 1962, vol. 13, p. 191—201.
65. Джермер Л.Х. — В кн.: Физика твердого тела: Атомная структура твердых тел. М., 1972, с. 49—62.
66. Somorjai G.A. — Catal. Rev., 1972, vol. 7, N 1, p. 87—120.
67. Андерсон Дж. Структура металлических катализаторов. М.: Мир, 1978. 401 с.
68. Робертс М., Макки Ч. Химия поверхности раздела металл—газ. М.: Мир, 1981, с. 99—169.
69. Van Hove M.A. — In: The nature of the surface chemical bond / Ed. T.N. Rhodin, G. Ertl. Amsterdam etc., 1979, p. 275.
70. Somorjai G.A. — In: Chemistry in two dimensions: Surfaces. Ithaca; London: Cornell Univ. press, 1981, p. 176—267.
71. Иванов В.П. Изучение хемосорбции кислорода и окиси углерода и реакции окисления окиси углерода на гранях (111) и (110) монокристалла иридия: Дис. ... канд. хим. наук. Новосибирск: Ин-т катализа СО АН СССР, 1978. 193 с.
72. Blakely D.W., Somorjai G.A. — Surface Sci., 1977, vol. 65, N 2, p. 419—442.
73. Дадаян К.А., Боресков Г.К., Савченко В.И. и др. — Докл. АН СССР, 1978, т. 239, № 2, с. 356—359.
74. McCarroll J.J. — Surface Sci., 1975, vol. 53, N 2, p. 297—316.
75. Зигбан К., Нордлинг К., Фальман А. и др. Электронная спектроскопия. М.: Мир, 1971. 493 с.
76. Kambe K. — Surface Sci., 1979, vol. 86, p. 620—630.
77. Propst F.M., Piper T.C. — J. Vac. Sci. and Technol., 1967, vol. 4, N 2, p. 53—56.
78. Willis R.F. — In: Vibrational spectroscopy of adsorbates / Ed. R.F. Willis. Berlin; Heidelberg, 1980, p. 1—5, 23—53.
79. Bradshaw A.M. — Appl. Surface Sci., 1982, vol. 11/12, p. 712—729.
80. Боресков Г.К. — В кн.: Основы предвидения каталитического действия: Тр. IV Междунар. конгр. по катализу. М.: Наука, 1970, т. 2, с. 437—451.
81. Боресков Г.К. — Кинетика и катализ, 1977, т. 18, № 5, с. 1111—1121.
82. Кейер Н.П. — В кн.: Основы предвидения

- каталитического действия: Тр. IV Междунар. конгр. по катализу. М.: Наука, 1970, т. 1, с. 133–140.
83. Гандри П., Томпкинс Ф. — В кн.: Экспериментальные методы исследования катализа. М.: Мир, 1972, с. 104–172.
 84. Geus J.W. — In: Chemisorption and reactions on metallic films / Ed. J.R. Anderson. L.: N.Y.: Acad. press, 1971, vol. 1, p. 129–224.
 85. Киселев В.Ф., Крылов О.В. Электронные явления в адсорбции и катализе на полупроводниках и диэлектриках. М.: Наука, 1979, 234 с.
 86. Моррисон С. Химическая физика поверхности твердого тела. М.: Мир, 1980, 488 с.
 87. Савченко В.И., Боресков Г.К. — Кинетика и катализ, 1968, т. 9, № 1, с. 142–150.
 88. Engelhardt H.A., Menzel D. — Surface Sci., 1976, vol. 57, N 2, p. 591–618.
 89. Сазонова И.С., Хохлова Т.П., Сушенцева Г.М., Кейер Н.П. — Кинетика и катализ, 1962, т. 3, № 5, с. 751–760.
 90. Сазонова И.С., Кейер Н.П. — Кинетика и катализ, 1965, т. 6, № 3, с. 448–456.
 91. Черкашин А.Е., Кейер Н.П., Семин Г.Л. — Теорет. и эксперим. химия, 1971, т. 7, № 6, с. 804–808.
 92. Михеева Э.П., Девятов В.Г., Кейер Н.П. — Кинетика и катализ, 1972, т. 13, № 3, с. 811–814.
 93. Кейер Н.П., Сазонова И.С., Бунина Р.В., Рубцова Л.Ф. — Изв. Болг. АН. Отд-ние хим. наук, 1973, т. 6, кн. 1, с. 171–178.
 94. Семин Г.Л., Черкашин А.Е., Кейер Н.П. и др. — Кинетика и катализ, 1974, т. 15, № 3, с. 681–686.
 95. Блюменфельд Л.А., Воеводский В.В., Саменов А.Г. Прямнение электронного парамагнитного резонанса в химии. Новосибирск: Наука, 1962, 240 с.
 96. Казанский В.Б. — Кинетика и катализ, 1977, т. 18, № 1, с. 43–54.
 97. Lunsford J.H. — Catal. Rev., 1973, vol. 8, N 1, p. 153–157; Adv. Catal., 1972, vol. 22, p. 265–365.
 98. Pfeifer H. — NMR Basic. Princ. and Progr., 1972, vol. 7, N 4, p. 53–153.
 99. Zamarayev K.I., Mastikhin V.M. — Colloids and Surfaces, 1984, vol. 12, p. 401–427.
 100. Che M., Tench A.J. — Adv. Catal., 1982, vol. 31, p. 77–133.
 101. Che M., Tench A.J. — Adv. Catal., 1983, vol. 32, p. 1–148.
 102. Швец В.А. Активация кислорода и некоторых простых молекул и механизм реакций окисления на поверхности нанесенных окисными катализаторов — исследования методами ЭПР и оптической спектроскопии: Дис. ... д-ра хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1981, 290 с.
 103. Слинкин А.А., Кучеров А.В. — Успехи химии, 1985, т. 65, № 1, с. 61–85.
 104. Mickel D. — Surface Sci., 1974, vol. 42, p. 453.
 105. Gay I.D. — J. Phys. Chem., 1974, vol. 78, N 1, p. 38.
 106. Nagy J.B., Abou-Kels A., Guelton M. et al. — J. Catal., 1982, vol. 73, N 1, p. 1–8.
 107. Mickel D., Germanus A., Pfeifer H. — J. Chem. Soc. Faraday Trans. P1, 1982, vol. 78, p. 237.
 108. Хеберлен У., Меринг М. — Спектроскопия ЯМР высокого разрешения. М.: Мир, 1982, 504 с.
 109. Andrew E.R., Bradbury A., Eades R.G. — Nature, 1958, vol. 182, p. 1659.
 110. Sefcik M.D. — J. Amer. Chem. Soc., 1979, vol. 101, N 8, p. 2164–2170.
 111. Gay I.D. — J. Phys. Chem., 1980, vol. 84, N 24, p. 3230–3232.
 112. Mastikhin V.M., Mudrakovskii I.L., Pelmentschikov A.G., Zhidomirov G.M. — Surface Sci., 1984, vol. 144, N 2, p. 550–558.
 113. Derouane E.G., Dejaifve P., Nagy J.B. — J. Mol. Catal., 1978, vol. 3, N 6, p. 453–457.
 114. Derouane E.G., Nagy J.B., Dejaifve P. et al. — J. Catal., 1978, vol. 53, N 1, p. 40–55.
 115. Dawson W.H., Kaiser S.W., Eills P.D., Inners R.R. — J. Amer. Chem. Soc., 1981, vol. 103, N 22, p. 6780–6781.
 116. Dawson W.H., Kaiser S.W. — J. Phys. Chem., 1982, vol. 86, N 6, p. 867.
 117. Hayward D.O., Trapnell B.M.W. Chemisorption. L.: Butterworths, 1964, 308 p.
 118. Blyholder G. — J. Phys. Chem., 1964, vol. 68, N 10, p. 2772–2778.
 119. Siegel S. — Adv. Catal., 1965, vol. 16, p. 123–177.
 120. Doyen G., Ertl G. — Surface Sci., 1974, vol. 43, N 1, p. 197–229.
 121. Bozso F., Ertl G., Grunze M., Weiss M. — J. Catal., 1977, vol. 49, N 1, p. 18–41.
 122. Mars P., Sholten J.J.F., Zwietering P. — In: The mechanism of heterogeneous catalysis. Amsterdam etc.: Elsevier Sci. P.Co., 1960, p. 66–89.
 123. Knor Z. — In: Catalysis: Science and technology. B. etc.: Springer, 1983, vol. 3, p. 231.
 124. Ozaki A., Aika K. — In: Catalysis: Science and technology. B. etc.: Springer, 1981, vol. 1, p. 87–158.
 125. Vannice M.A. — In: Catalysis: Science and technology. B. etc.: Springer, 1982, vol. 3, p. 139–198.
 126. Roberts M.W. — Adv. Catal., 1980, vol. 29, p. 55–95.
 127. Estrup P.J. The structure and chemistry of solid surfaces / Ed. G.A. Somorjai. N.Y.: Wiley, 1969. Prepr. 19.
 128. Городецкий Д.А., Мельник Ю.П. — Изв. АН СССР. Сер. физ., 1971, т. 35, № 5, с. 1064–1069.
 129. MacRae A.V. — Surface Sci., 1964, vol. 1, N 4, p. 319–348.
 130. Дадаян К.А., Савченко В.И., Боресков Г.К. — Кинетика и катализ, 1977, т. 18, № 1, с. 189–194.
 131. Дадаян К.А., Боресков Г.К., Савченко В.И. — Кинетика и катализ, 1978, т. 19, № 3, с. 699–706.
 132. Madey T.E., Engelherdt H.A., Menzel D. — Surface Sci., 1975, vol. 48, N 2, p. 304–328.
 133. Niewenhuys B.E., Somorjai G.A. — Surface Sci., 1978, vol. 72, N 1, p. 8–32.
 134. Иванов В.П., Боресков Г.К., Савченко В.И. и др. — Докл. АН СССР, 1979, т. 249, № 3, с. 642–646.
 135. Conrad H., Ertl G., Kupperts J., Latta E.E. — Surface Sci., 1977, vol. 65, N 1, p. 245–260.
 136. Collins D.M., Spicer W.E. — Surface Sci., vol. 69, N 1, p. 85–113.
 137. Иванов В.П., Савченко В.И., Боресков Г.К., Тейлор К.С. — Кинетика и катализ, 1978, т. 19, № 1, с. 210–216.
 138. Собянин В.А., Боресков Г.К., Чолач А.Р. — Докл. АН СССР, 1984, т. 278, № 6, с. 1422–1425.

139. *Albers H., Wal W.J.J. van der, Bootsma G.A.* — Surface Sci., 1977, vol. 68, N 1, p. 47–56.
140. *Chesters M.A., Somorjai G.A.* — Surface Sci., 1975, vol. 52, N 1, p. 21–28.
141. *Bazhutin N.B., Borezkov G.K., Savchenko V.A.* — React. Kinet. and Catal. Lett., 1979, vol. 10, N 4, p. 337–340.
142. *Lang B., Joyner R.W., Somorjai G.A.* — Surface Sci., 1972, vol. 30, N 2, p. 454–474.
143. *Carriere B., Legare P., Maire G.* — J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1974, t. 71, N 3, p. 355–365.
144. *Morgan A.E., Somorjai G.A.* — Surface Sci., 1968, vol. 12, N 3, p. 405–425.
145. *Lang B., Legare P., Maire G.* — Surface Sci., 1975, vol. 47, N 1, p. 89–97.
146. *Kneringer G., Netzer F.P.* — Surface Sci., 1975, vol. 49, N 1, p. 125–142.
147. *Helms C.R., Bonzel H.P., Kelemen S.* — J. Chem. Phys., 1976, vol. 65, N 5, p. 1773–1782.
148. *Hall P.G., King D.A.* — Surface Sci., 1973, vol. 36, N 2, p. 810–812.
149. *Pentenero A., Pacia N., Weber B.* — J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1975, t. 72, N 7/8, p. 941–944.
150. *Peng Y.K., Dawson P.T.* — Canad. J. Chem., 1974, vol. 52, N 20, p. 3507–3517.
151. *Собянин В.А.* Адсорбция кислорода и низкотемпературное окисление водорода на серебре, иридии и платине: Дис. ... канд. хим. наук. Новосибирск: Ин-т катализа СО АН СССР, 1978. 163 с.
152. *Ainot M., Fusy I., Cassuto A.* — Surface Sci., 1978, vol. 72, N 3, p. 467–484.
153. *Байер Е., Шретман П.* — В кн.: Структура и связь. М.: Мир, 1969, с. 273–355.
154. *Ivanov V.P., Borezkov G.K., Savchenko V.I.* et al. — Surface Sci., 1976, vol. 61, N 1, p. 207–220.
155. *Rovida G., Pratesi F., Maglietta M., Ferroni E.* — Surface Sci., 1974, vol. 43, N 1, p. 230–256.
156. *Rovida G., Pratesi F.* — Surface Sci., 1975, vol. 52, N 3, p. 542–555.
157. *Conrad H., Ertl G., Kuppers J., Latta E.E.* — Surface Sci., 1977, vol. 65, N 1, p. 245–260.
158. *Borezkov G.K., Savchenko V.I.* — In: New horizons in catalysis: Proc. 7th Intern. Congr. on Catal. Amsterdam etc., 1981, pt A, p. 655–668.
159. *Thiel P.A., Yates J.T., Weinberg W.H.* — Surface Sci., 1979, vol. 82, N 1, p. 22–44.
160. *Klein R., Shih A.* — Surface Sci., 1977, vol. 69, N 2, p. 403–427.
161. *Doyen G., Ertl G.* — J. Chem. Phys., 1978, vol. 68, N 12, p. 5417–5434.
162. *Chan C.M., Luke M.A., Weinberg W.H.* et al. — Surface Sci., 1978, vol. 78, N 2, p. 386–396.
163. *Toyoshima I., Somorjai G.A.* — Catal. Rev., 1979, vol. 19, N 1, p. 105–159.
164. *Taylor J.L., Ibbotson D.E., Weinberg W.H.* — Surface Sci., 1979, vol. 79, N 2, p. 349–384.
165. *Сазонов В.А., Поповский В.В., Боресков Г.К.* — Кинетика и катализ, 1968, т. 9, № 2, с. 307–318.
166. *Боресков Г.К., Сазонов В.А., Поповский В.В.* — Докл. АН СССР, 1967, т. 176, № 6, с. 1331–1334.
167. *Сазонов В.А.* Энергия связи кислорода и каталитическая активность окисных катализаторов: Дис. ... канд. хим. наук. Ново-сибирск: Ин-т катализа СО АН СССР, 1969. 137 с.
168. *Joly J.P.* — J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1975, t. 72, N 9, p. 1013–1028.
169. *Панкратьев Ю.Д., Боресков Г.К., Соловьев В.И.* и др. — Докл. АН СССР, 1969, т. 184, № 3, с. 611–614.
170. *Marshneva V.I., Borezkov G.K.* — React. Kinet. and Catal. Lett., 1974, vol. 1, N 1, p. 15–19.
171. *Маршневa В.И., Боресков Г.К., Соколовский В.Д.* — Кинетика и катализ, 1973, т. 14, № 1, с. 210–216.
172. *Halpern V., Germain J.E.* — J. Catal., 1975, vol. 37, N 1, p. 44–56.
173. *Halpern V., Germain J.E.* — C.r. Acad. sci., 1973, t. 277, N 24, p. 1287–1290.
174. *Glemza R.J., Kokos R.J.* — J. Phys. Chem., 1962, vol. 66, N 3, p. 566–568.
175. *Glemza R., Kokos R.J.* — J. Phys. Chem., 1965, vol. 69, N 10, p. 3254–3262.
176. *Солоницин Ю.П.* — Кинетика и катализ, 1965, т. 6, № 3, с. 433–438.
177. *Волькенштейн Ф.Ф.* Электронная теория катализа на полупроводниках. М.: Физматгиз, 1960. 188 с.
178. *Спирidonov K.H., Крылов О.В.* — В кн.: Поверхностные соединения в гетерогенном катализе, М.: Наука, 1975, с. 7–48. (Проблемы кинетики и катализа; Т. 16).
179. *Lunsford J.H., Jaune J.P.* — J. Chem. Phys., 1966, vol. 44, N 4, p. 1487–1492.
180. *Михейкин И.Д., Мащенко А.И., Казанский В.Б.* — Кинетика и катализ, 1967, т. 8, № 6, с. 1363–1368.
181. *Shvets V.A., Sarichev M.E., Kazansky V.B.* — J. Catal., 1968, vol. 11, N 4, p. 378–379.
182. *Miller D.J., Haneman D.* — Phys. Rev. B — Solid State, 1971, vol. 3, N 7, p. 2918–2928.
183. *Naccache C., Meriaudeau P., Tench A.J.* — Trans. Faraday Soc., 1971, vol. 67, N 2, p. 506–512.
184. *Meriaudeau P., Naccache C., Tench A.J.* — J. Catal., 1971, vol. 21, N 2, p. 208–211.
185. *Setaka M., Kwan T.* — Bull. Chem. Soc. Jap., 1970, vol. 43, N 9, p. 2727–2731.
186. *Мащенко А.И., Казанский В.Б., Парийский Г.Б., Шаранов В.М.* — Кинетика и катализ, 1967, т. 8, № 4, с. 853–861.
187. *Хоризуци Х., Сетака М., Сансьер К.М., Кван Т.* — В кн.: Основы предвидения каталитического действия: Тр. IV Международн. конгр. по катализу. М.: Наука, 1970, т. 1, с. 102–109.
188. *Швец В.А., Воротынцев В.М., Казанский В.Б.* — Кинетика и катализ, 1969, т. 10, № 2, с. 356–363.
189. *Shvets V.A., Kazansky V.B.* — J. Catal., 1972, vol. 25, N 1, p. 123–130.
190. *Naccache C.* — Chem. Phys. Lett., 1971, vol. 11, N 3, p. 323.
191. *Давыдов А.А., Комарова М.П., Ануфриенко В.Ф., Максимов Н.Г.* — Кинетика и катализ, 1973, т. 14, № 6, с. 1519–1525.
192. *Давыдов А.А., Щекочихин Ю.М., Кейер Н.П.* — Кинетика и катализ, 1972, т. 13, № 4, с. 1088–1090.
193. *Tsyuganenko A.A., Rodionova T.A., Filimonov V.N.* — React. Kinet. and Catal. Lett., 1979, vol. 11, N 2, p. 113–116.
194. *Давыдов А.А.* — Кинетика и катализ, 1979, т. 20, № 6, с. 1506–1512.

Каталитическая активность характеризует, в какой мере данное вещество или определенная композиция веществ является катализатором. В соответствии с этим мерой каталитической активности должно служить изменение скорости химической реакции в результате введения в систему катализатора [1] :

$$w_k - w_0(1 - \varphi) . \quad (6.1)$$

Здесь w_k — скорость реакции в присутствии катализатора, т.е. протекающей по новому реакционному пути, открываемому взаимодействием с катализатором, моль/см³ · с; w_0 — то же, без катализатора; φ — доля объема системы, занимаемого катализатором и не доступного для реагирующих веществ.

Как следует из выражения (6.1), каталитическая активность может быть и положительной, и отрицательной. Последнему случаю отвечает уменьшение скорости реакции при введении катализатора, так называемый отрицательный катализ.

В подавляющем большинстве случаев положительного катализа второй член соотношения (6.1) настолько мал, что им можно пренебречь.

Совершенно очевидно, что в соответствии со специфичностью каталитического действия каталитическая активность может рассматриваться лишь в отношении определенной реакции.

Определение каталитической активности с помощью соотношения (6.1) требует двух уточнений: 1) в каких условиях должна измеряться скорость реакции, чтобы отвечать истинной скорости, характеризующей активность, и 2) к какой единице количества катализатора надо относить наблюдаемую скорость реакции для вычисления каталитической активности.

6.1. ВЛИЯНИЕ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕНОСА

Наблюдаемая скорость реакции часто зависит не только от скорости собственно химического превращения, но и от скорости процессов переноса вещества и тепла вследствие возникающего градиента концентраций и температуры в реакционном объеме.

Наибольшее значение явления переноса имеют для процессов гетерогенного катализа. Промышленные катализаторы обычно представляют собой зерна с очень развитой внутренней поверхностью, площадь которой составляет обычно десятки и даже сотни квадратных метров на грамм катализатора. Поэтому реакция преимущественно протекает на внутренней поверхности, внутри зерен, и реагирующие вещества должны переноситься из реакционной смеси к наружной поверхности зерен и далее, внутрь зерна, а продукты реакции — в обратном направлении. Если протекание реакции связано с тепловым эффектом, то возникает и тепловой поток из центра зерна наружу в случае экзотермических реакций и в обратном направлении при эндотермических реакциях.

Если $c_{газ}$ — концентрация реагирующего вещества в потоке реакционной смеси вдали от зерна катализатора, $c_{пов}$ — концентрация реагирующего вещества у наружной поверхности зерна, $c_{ц}$ — концентрация реагирующего вещества в центре зерна катализатора, а $c'_{газ}$, $c'_{пов}$ и $c'_{ц}$ — концентрации продукта реакции соответственно в тех же местах реакционной системы, то всегда справедливы неравенства (рис. 6.1)

$$c'_{газ} > c_{пов} > c_{ц} ; c'_{газ} < c'_{пов} < c'_{ц} .$$

Температура в случае экзотермических реакций меняется в том же направлении, что

и концентрации продуктов, а для эндотермических так же, как концентрации реагирующих веществ.

Изменение концентраций и температуры у поверхности катализатора может очень сильно исказить наблюдаемую скорость реакции.

Изменения концентраций и температуры зависят от соотношения скоростей химической реакции и процессов переноса. Ниже будет дан метод количественного учета влияния процесса переноса на величину наблюдаемой скорости реакции. Пока нам достаточно учесть, что для характеристики каталитической активности измерения скорости реакции должны проводиться в условиях, когда процессы переноса не оказывают заметного влияния. Только в этом случае найденная активность будет характеризовать катализатор, а не условия проведения реакции.

Нецелесообразно пытаться воспроизвести в лаборатории каталитическую реакцию, в той же мере осложненную наложением процессов переноса веществ и тепла, как это

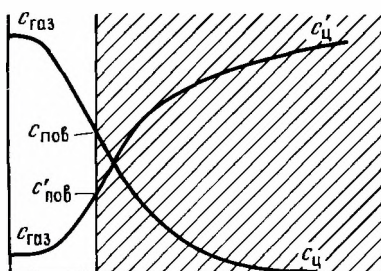


Рис. 6.1. Изменение концентрации реагирующих веществ и продуктов вблизи поверхности и внутри пористого зерна катализатора

имеет место в промышленных аппаратах. Это невыполнимо сколько-нибудь строго, так как условия подобия химического превращения и процессов переноса вещества и тепла несовместимы. Кроме того, полученный таким путем результат имел бы лишь частное значение и не мог бы быть обобщен на другие условия проведения реакции. Поэтому необходимо весьма тщательно проверить выбранный метод и условия проведения реакции в отношении возможности искажений в результате наложения процессов переноса.

6.2. ВЛИЯНИЕ ОБРАТИМОСТИ

В случае обратимых реакций наблюдаемая скорость (w) равна разности скоростей реакции в прямом (w_1) и обратном (w_2) направлениях:

$$w = w_1 - w_2 = w_1 (1 - w_2/w_1).$$

Мерой каталитической активности, очевидно, должна служить не наблюдаемая скорость, а полная скорость протекания реакции в исследуемом направлении

$$w_1 = w + w_2 = w \frac{1}{1 - w_2/w_1} = w\Phi, \quad (6.2)$$

где Φ — поправка на обратимость реакции, зависящая как от термодинамических характеристик реакции, так и от одной кинетической характеристики — молекулярности реакции.

Рассмотрим в качестве примера реакцию окисления SO_2 в SO_3 . Если зависимость скорости прямой и обратной реакций от концентраций компонентов реакционной смеси представить в форме степенных функций, то наблюдаемая скорость реакции

$$w = w_1 - w_2 = k_1 [\text{SO}_2]^{n_1} [\text{O}_2]^{m_1} [\text{SO}_3]^{l_1} - k_2 [\text{SO}_2]^{n_2} [\text{O}_2]^{m_2} [\text{SO}_3]^{l_2}.$$

Скорость прямой реакции, определяющая активность используемого катализатора,

$$w_1 = w \left\{ 1 - \frac{k_2 [\text{SO}_3]^{l_2 - l_1}}{k_1 [\text{SO}_2]^{n_1 - n_2} [\text{O}_2]^{m_1 - m_2}} \right\}^{-1}.$$

При приближении к состоянию равновесия функция концентраций переходит в выражение для закона действия масс и второй член в фигурной скобке стремится к единице. Константа равновесия реакции

$$\frac{[\text{SO}_3]_p^{l_2 - l_1}}{[\text{SO}_2]_p^{n_1 - n_2} [\text{O}_2]_p^{m_1 - m_2}} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{k_{10}}{k_{20}} \frac{\exp(-E_1/RT)}{\exp(-E_2/RT)}, \quad (6.2a)$$

где концентрации с индексом "р" означают концентрации в состоянии равновесия.

Но выражение для закона действия масс можно записывать для различного числа реагирующих молекул:

$$\text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{SO}_3; \quad \frac{[\text{SO}_3]}{[\text{SO}_2] [\text{O}_2]^{1/2}} = K_p = K_{p_0} \exp(q/RT), \quad (6.2б)$$

$$2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3; \quad \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2 [\text{O}_2]} = K_{1p} = K_{2p_0} \exp(2q/RT) = K_p^2 \quad (6.2в)$$

или в общем виде:

$$M \text{SO}_2 + \frac{M}{2} \text{O}_2 \rightleftharpoons M \text{SO}_3; \quad \frac{[\text{SO}_3]^M}{[\text{SO}_2]^M [\text{O}_2]^{M/2}} = K_p^M = K_{p_0}^M \exp(Mq/RT) = K_p^M. \quad (6.2г)$$

Здесь $K_{p_0} = \exp(\Delta S/R)$; ΔS – изменение энтропии при окислении одного моля SO_2 ; q – теплота окисления одного моля SO_2 .

Выражение (6.2a), вытекающее из кинетического уравнения, должно относиться к числу молекул SO_2 , вступающих в реакцию при превращении одного активированного комплекса. Это число называется молекулярностью реакции в отношении SO_2 и обозначается буквой M (подробнее о молекулярности см. гл. 8). Выражение (6.2a) надо, следовательно, приравнять значению константы равновесия, отвечающей превращению M молекул SO_2 .

Преобразуя выражение (6.2a), находим

$$\left(\frac{[\text{SO}_3]_p^{l_2 - l_1}}{[\text{SO}_2]_p^{n_1 - n_2} [\text{O}_2]_p^{m_1 - m_2}} \right)^M = \frac{k_1}{k_2} = K_p^M \exp(Mq/RT). \quad (6.2д)$$

Сопоставляя уравнения (6.2a), (6.2б) и (6.2д), находим

$$n_1 - n_2 = M; \quad m_1 - m_2 = M/2; \quad l_2 - l_1 = M; \quad E_2 - E_1 = Mq.$$

Таким образом, скорость прямой реакции

$$w_1 = w^{\text{пр}} = w \left\{ 1 - \left(\frac{[\text{SO}_3]}{[\text{SO}_2] [\text{O}_2]^{1/2} K_p} \right)^M \right\}^{-1}, \quad (6.3)$$

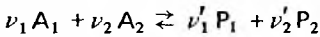
где K_p – константа равновесия, относящаяся к окислению одного моля SO_2 .

В общем виде для обратимой реакции вблизи равновесия

$$w_1 = w \left[1 - \left(\frac{1}{K_p} \frac{k_2 f_2(c_i)}{k_1 f_1(c_i)} \right) \right]^{-1} = w \left[1 - (\varphi(c_i)/K_p)^M \right]^{-1}. \quad (6.4)$$

Здесь k_1 и k_2 – константы скорости, а $f_1(c_i)$ и $f_2(c_i)$ – множители в выражении скорости, зависящие от состава реакционной смеси для прямой и обратной реакций; $\varphi(c_i)$ – выражение закона действия масс исследуемой реакции для одной молекулы реагирующего вещества; K_p – соответствующая константа равновесия; M – молекулярность реакции, равная числу молекул реагирующего вещества, вступающих в реакцию при превращении одного активированного комплекса [2].

Так, для реакции



$$\varphi(c_i) = \frac{[P_1]^{\nu_1'/\nu_1} [P_2]^{\nu_2'/\nu_1}}{[A_1][A_2]^{\nu_2/\nu_1}} \text{ и } K_p = \frac{[P_1]_p^{\nu_1'/\nu_1} [P_2]_p^{\nu_2'/\nu_1}}{[A_1]_p [A_2]_p^{\nu_2/\nu_1}}$$

С увеличением отклонения от состояния равновесия соотношение (6.4) становится неточным. Однако поправка на обратимость существенна лишь тогда, когда w_1 и w_2 одного порядка, т.е. вблизи равновесия. В этих условиях уравнение (6.4) достаточно точно для целей определения каталитической активности. Отсюда видно, что для внесения поправки на обратимость из кинетических характеристик надо знать только молекулярность реакции M , зависящую от механизма реакции. Полные кинетические уравнения для прямой и обратной реакций для этого не нужны.

Следует отметить, что в том случае, когда реакция имеет сложный механизм, уравнение (6.4) справедливо при наличии лимитирующей стадии, т.е. такой стадии реакции, скорости которой в прямом и обратном направлениях сильно различаются.

Вместо молекулярности можно использовать обратную ей величину $n = 1/M$, введенную Хориути [3, 4] и называемую стехиометрическим числом реакции. Нетрудно показать, что n_1 равно числу повторений (пробегов) лимитирующей стадии, необходимому для превращения одной молекулы реагирующего вещества.

Если для определения каталитической активности измерения скорости не могут проводиться в значительном удалении от состояния равновесия, то введение поправки на обратимость совершенно необходимо.

6.3. МЕРА КОЛИЧЕСТВА КАТАЛИЗАТОРА

Для вычисления каталитической активности изменение скорости реакции, вызванное действием катализатора, надо относить к единице количества катализатора. В случае гомогенного катализа количество катализатора удобно выражать числом молей в единице объема c_k .

Тогда каталитическая активность

$$a = w/c_k \quad (6.5)$$

В большинстве случаев в гомогенного катализа скорость реакции пропорциональна концентрации катализатора. Тогда значение a , определенное из соотношения (6.5), не зависит от концентрации катализатора и равно числу молей одного из исходных веществ, испытывающих превращение в единицу времени на один моль катализатора.

Во многих случаях, однако, скорость реакции более сложным образом зависит от концентрации катализатора. Это может быть связано с тем, что собственно катализатором является не первоначальное вводимое в систему вещество, а его ассоциированная или диссоциированная форма или продукт взаимодействия с одним из компонентов реакционной смеси.

В этих случаях изучение механизма реакции позволяет вводить соответствующие поправки в уравнение (6.5). Отклонения могут иметь и более глубокую причину, например отличие от единицы молекулярности лимитирующей стадии в отношении катализатора. Поэтому всегда следует экспериментально проверять пропорциональность скорости реакции концентрации катализатора и в случае невыполнения этой зависимости указывать, для какой концентрации катализатора справедливо найденное значение каталитической активности.

При исследовании твердых катализаторов изменение скорости реакции целесообразно относить к единице поверхности катализатора:

$$a = w/s, \quad (6.6)$$

где s — поверхность единицы объема.

Многие твердые катализаторы содержат несколько фаз, поверхность которых различается по каталитической активности. Неоднородной в отношении каталитической активности может быть и поверхность однофазных катализаторов.

В некоторых случаях, используя специфическую хемосорбцию, можно отдельно определить поверхности отдельных компонентов сложных катализаторов, тогда как, например, для металлических катализаторов, нанесенных на инертные носители, целесообразно относить скорость реакции к единице поверхности только активного компонента.

В большинстве случаев выделение активной части поверхности невозможно и приходится довольствоваться определением каталитической активности, усредненной по всей поверхности катализатора.

6.4. ЗАВИСИМОСТЬ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ОТ СОСТАВА РЕАКЦИОННОЙ СМЕСИ И ТЕМПЕРАТУРЫ

Каталитическая активность, определяемая соотношениями (6.5) и (6.6), зависит от состава реакционной смеси и температуры. Функция, выражающая эту зависимость, часто бывает довольно сложной и может включать зависимость не только от концентрации реагирующих веществ, но и от продуктов реакции и компонентов реакционной смеси, не участвующих в химическом превращении.

Зависимость каталитической активности от температуры обычно стараются вынести в константу скорости:

$$a = k(T)f(c_i) \quad (6.7)$$

и представить в форме уравнения Аррениуса

$$k = K_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (6.8)$$

Очень соблазнительно попытаться охарактеризовать каталитическую активность с помощью постоянных, не зависящих от состава реакционной смеси и температуры. Такими постоянными могли бы служить энергия активации E и предэкспоненциальный множитель K_0 в уравнении (6.8). Этот метод характеристики каталитической активности ограничивается, однако, узкими группами катализаторов и реакций, для которых тождественны кинетические уравнения.

При изменении формы кинетического уравнения сопоставление констант скорости теряет смысл. По-видимому, принципиально неверно пытаться выражать активность катализатора независимо от состава реакционной смеси. Ведь кинетические зависимости в значительной степени определяются свойствами катализатора. С другой стороны, и катализатор не остается неизменным при вариации состава реакционной смеси и, как правило, существенно изменяет свой состав и свойства. Поэтому нельзя отрывать кинетические зависимости от катализатора, свойства катализатора от состава реакционной смеси и строго можно говорить лишь о каталитической активности, характерной для всей системы, включающей катализатор и реакционную смесь.

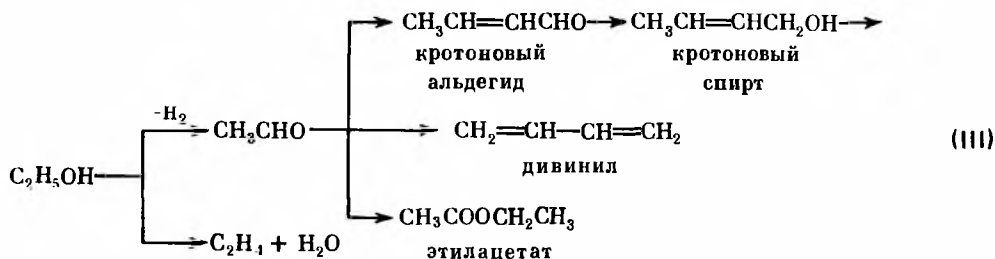
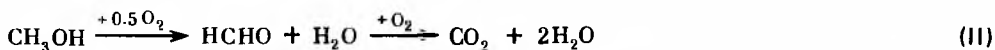
Общей формой выражения каталитической активности, допускающей количественную оценку свойств катализаторов, следует поэтому признать число молей вещества, реагирующего в единицу времени на моль катализатора (в случае гомогенного катализа) или на единицу поверхности катализатора (в случае твердых катализаторов) при заданных составе реакционной смеси и температуре.

Это определение предполагает стационарное состояние катализатора в отношении взаимодействия с реакционной средой, что реализуется в условиях протекания большей части промышленных каталитических процессов. Если требуется характеризовать активность катализатора в нестационарных условиях, то необходимо указывать состояние катализатора.

6.5. ИЗБИРАТЕЛЬНОСТЬ

До сих пор мы характеризовали каталитическую активность скоростью превращения исходного вещества. Во многих случаях такая оценка недостаточна, так как каталитическое превращение может протекать по нескольким путям с образованием различных продуктов в количествах, не связанных стехиометрическими соотношениями. Пре-

вращения по различным путям могут протекать параллельно (I), последовательно (II) или смешанным образом (III):



Во всех этих случаях для характеристики катализатора, кроме общей каталитической активности, необходимо определение избирательности в отношении образования определенных продуктов реакции.

Избирательность (селективность) в отношении определенного направления превращения равна скорости накопления соответствующего продукта, деленной на суммарную скорость превращения реагирующего вещества по всем направлениям:

$$S = \frac{dg_p}{(v_p/v_A)(-dg_A)} \quad (6.9)$$

Здесь v_p/v_A — отношение стехиометрических коэффициентов при образовании продукта P из исходного вещества A; g_p — количество продукта; g_A — количество исходного вещества.

Так же как каталитическая активность, селективность зависит от состава реакционной смеси и температуры.

В случае параллельных реакций количество определенного продукта, образующегося в единицу времени, равно скорости соответствующей реакции

$$w_p = dg_p/d\tau.$$

В случае же последовательных реакций накопление промежуточного продукта определяется разностью скоростей реакции его образования и реакции последующего превращения:

$$w_p - w'_p = dg_p/d\tau.$$

В общем виде

$$\sum_i w_{iP} - \sum_j w'_{jP} = dg_p/d\tau,$$

где первая сумма распространяется на все реакции, приводящие к образованию данного продукта, а вторая сумма — на все реакции, в которых он расходуется.

Приведенное выше определение характеризует выход рассматриваемого продукта по отношению к максимально возможному при определенном составе реакционной смеси и соответственно отвечает дифференциальной избирательности. Часто пользуются также величиной интегральной селективности, равной отношению общего количества определенного продукта, образовавшегося при конечном изменении степени превращения исходного вещества, к теоретически возможному (при образовании

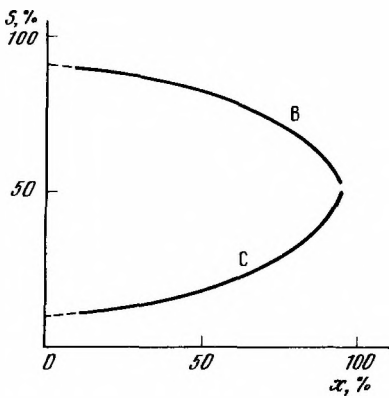


Рис. 6.2. Зависимость селективности от степени превращения для реакции $A \rightarrow B$

C

только данного продукта) :

$$S_{\text{инт}} = \frac{\int_0^x (dg_p/dx) dx}{(v_p/v_A) g_{A_0} (x - x_0)}$$

Здесь $x = (g_{A_0} - g_{A_1})/g_{A_0}$ — степень превращения исходного вещества A; g_{A_0} — начальное число молей вещества A; g_{A_1} — число молей при степени превращения x ; g_p — число молей продукта при степени превращения x .

Интегральная избирательность полезна для характеристики всего каталитического процесса. Ее величина зависит от начального состава реакционной смеси, температуры и конечной степени превращения. Дифференциальная избирательность, измеренная в широком интервале составов реакционной смеси, может быть использована для расчета интегральной избирательности и должна рассматриваться как основная характеристика селективности действия катализатора.

Вид зависимости селективности от степени превращения исходного вещества определяется схемой протекания реакции и кинетическими описаниями каждой частной реакции. На рис. 6.2 изображена наиболее часто наблюдаемая на практике зависимость селективности от конверсии. Такого рода зависимость отражает обычно параллельно-последовательное протекание реакции. Экстраполяция кривых к нулевой степени превращения показывает долю параллельного направления. Снижение селективности (по B) с увеличением степени превращения свидетельствует, как правило, о наличии последовательной стадии ($B \rightarrow C$). Полезный анализ взаимосвязи селективности с кинетическими особенностями реакций проводит Киперман [5].

6.6. МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ

Для определения каталитической активности необходимо измерить скорость реакции в заданных условиях при отсутствии диффузионных искажений. Эти измерения обычно проводят при одинаковой и постоянной температуре в реакторе.

Методы, используемые для измерения каталитической активности, можно разбить на две группы: 1) статические, осуществляемые в закрытых системах, 2) проточные, реализуемые в открытых системах.

6.6.1. Статические методы

При статических методах процесс осуществляется нестационарно: реактор заполняется реакционной смесью и по изменению ее состава со временем определяется скорость реакции.

При отсутствии диффузионных искажений и постоянстве температуры

$$\partial c_i / \partial l = 0; \quad \partial T / \partial l = 0; \quad \partial T / \partial \tau = 0.$$

Здесь c_i — концентрации компонентов реакционной смеси; T — температура; l — пространственные координаты реакционной системы; τ — время.

Состав реакционной смеси меняется со временем, и это изменение характеризует скорость реакции. Если объем реакционной системы v сохраняется постоянным, то

$$w = - \frac{dg_i}{v d\tau} = - \frac{d(c_i v)}{v d\tau} = - \frac{dc_i}{d\tau}. \quad (6.10)$$

Необходимо заметить, что равенство скорости реакции производной концентрации по времени не имеет общего значения, а справедливо лишь при постоянном объеме реакционной системы.

Каталитическая активность в случае реакции гомогенного катализа

$$a = - \frac{dc}{d\tau} \frac{1}{c_k} = \frac{c_0}{c_k} \frac{dx}{d\tau} \quad (6.11)$$

и для гетерогенного катализа на твердых катализаторах

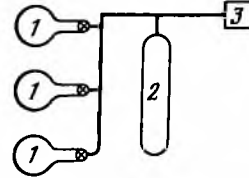
$$a = - \frac{dc}{d\tau} \frac{1}{s} = \frac{c_0}{s} \frac{dx}{d\tau} \quad (6.12)$$

Здесь c_0 — начальная концентрация реагирующего вещества; $x = (g_0 - g)/g = (c_0 - c)/c_0$ — степень превращения; g_0 — начальное число молей реагирующего вещества; g — число молей в момент времени τ ; $c = g/v$ — концентрация в момент времени τ .

Схема установки для измерения скорости реакции в газовой фазе в статических условиях представлена на рис. 6.3.

Рис. 6.3. Схема статической установки для измерения скорости реакции в газовой фазе

1 — сосуды с исходными компонентами; 2 — реакционный сосуд, содержащий катализатор; 3 — прибор, определяющий изменение состава реакционной смеси



Протекание реакции может регистрироваться измерением состава либо какого-нибудь свойства реакционной смеси, зависящего от состава. Для реакций, идущих с изменением объема или с образованием легко конденсирующегося продукта, удобно определять скорость по изменению давления. Часто используют изменения теплопроводности, коэффициента преломления, абсорбционных коэффициентов и т.п. Прямое определение состава реакционной смеси можно производить масс-спектрометрически или хроматографически, отбирая с помощью тонкого капилляра очень малые порции газа.

Очень важно исключить искажения, связанные с неоднородностью состава реакционной смеси в установке и возможные в случае высокой скорости реакции по сравнению со скоростью диффузионного переноса. Наиболее существенное искажение — разность концентраций реагирующего вещества в реакционном объеме (c_1) и в анализаторе (c_2). Эта разность ($\Delta c = c_1 - c_2$) зависит от соотношения скоростей изменения концентраций в реакторе и в анализаторе. Если объем реактора значительно превышает объем анализатора, то изменение концентрации реагирующего вещества в реакторе равно по абсолютной величине скорости реакции, отнесенной к единице объема реактора:

$$-dc_1/d\tau = w. \quad (6.13)$$

Изменение концентрации реагирующего вещества в анализаторе c_2 определяется скоростью диффузионного переноса по соединительной трубке между анализатором и реактором:

$$-dc_2/d\tau = DF\Delta c/lv_a, \quad (6.14)$$

где D — коэффициент диффузии реагирующего вещества в реакционной смеси, $\text{см}^2/\text{с}$; l — длина, см , и F — сечение, см^2 , соединительной трубки; v_a — объем анализатора, см^3 ; $\Delta c = c_2 - c_1$ — разность концентраций реагирующего вещества в анализаторе и реакторе. Разность концентраций Δc меняется по ходу реакции. В начальный момент она равна нулю ($c_1 = c_2 = c_0$), далее возрастает, а затем при окончании реакции вновь приближается к нулю. Максимальное значение разности отвечает равенству изменения концентраций c_2 и c_1 , т.е. условию

$$w = DF\Delta c/lv_a,$$

вытекающему из равенства правых частей уравнений (6.13) и (6.14).

Если принять, что Δc не должна превышать 1% от концентрации, т.е. $\Delta c < 0,01c_0$, то приходим к следующему неравенству:

$$\varphi_1 = wlv_a/DFc_0 < 0,01, \quad (6.15)$$

при выполнении которого ошибка в измерении концентрации реагирующего вещества в результате диффузионных искажений не будет превышать 1%. Критерий φ_1 безразмерен.

Дадим более подробный вывод соотношения (6.15) для случая реакции 1-го порядка. Изменение концентрации в реакторе

$$-\frac{dc_1}{d\tau} = kf(c_1) = kc_1; \quad c_1 = c_0 \exp(-k\tau). \quad (6.16)$$

В начале реакции ($\tau = 0$) $c_1 = c_2 = c_0$. Изменение концентрации в анализаторе

$$-\frac{dc_2}{d\tau} = \frac{DF}{lv_a} (c_2 - c_1) = \frac{DF}{lv_a} [c_2 - c_0 \exp(-k\tau)]. \quad (6.17)$$

Интегрирование дает

$$c_2 = c_1 \frac{A}{A-k} \exp(-k\tau) + \alpha \exp(-A\tau) = \frac{c_0}{A-k} [A \exp(-k\tau) - k \exp(-A\tau)], \quad (6.18)$$

где $A = DF/lv_a$ и $\alpha = c_0 k / A - k$ — постоянная интегрирования, определяемая из начального условия ($c_2 = c_0$ при $\tau = 0$). Отсюда относительная разность концентраций в анализаторе и реакторе

$$\frac{c_2 - c_1}{c_0} = \frac{k}{A-k} [\exp(-k\tau) - \exp(A\tau)].$$

Эта разность, равная нулю при $\tau = 0$, возрастает в начале реакции, проходит через максимум и вновь стремится к нулю при неограниченном росте τ . Время достижения максимальной разности концентраций (τ_{\max}) находим, приравняв нулю производную по τ . Это дает

$$kl^{-k\tau_{\max}} = Al^{-A\tau_{\max}} \quad \text{или} \quad \tau_{\max} = \frac{l}{A-k} \ln \frac{A}{k}.$$

Отсюда

$$\frac{\Delta c_{\max}}{c_0} = \frac{k}{A-k} \left[\left(\frac{k}{A} \right)^{\frac{k}{A-k}} - \left(\frac{k}{A} \right)^{\frac{A}{A-k}} \right] = \left(\frac{k}{A} \right)^{\frac{A}{A-k}} = \varphi_1^{1-\varphi_1},$$

где $\varphi_1 = k/A_1 = klv_a/DF = wlv_a/DFc_0$; $w = kc_0$ — начальная скорость реакции, отнесенная к единице объема реактора.

При малых значениях $\Delta c_{\max}/c_0 \approx \varphi_1$. Поэтому условие $\Delta c_{\max}/c_0 < 0,01$ эквивалентно условию (6.15). Если скорость реакции в статической установке определяется по изменению давления, то соблюдение неравенства (6.15) не обязательно, так как выравнивание давлений происходит очень быстро, а различие в составе реакционной смеси в реакторе и манометре не имеет значения.

В тех случаях, когда скорость реакции определяется по изменению состава, необходимо выполнять условие (6.15), и исследования статическим методом обычно проводят при низком давлении, порядка нескольких тор и ниже. Это связано с тем, что коэффициент диффузии обратно пропорционален давлению. Поэтому произведение Dc_0 при понижении давления остается постоянным, скорость же реакции w , если ее порядок выше нулевого, со снижением давления падает, и соответственно уменьшается значение критерия φ_1 . Для реакций нулевого порядка снижение давления не уменьшает w , а следовательно, и φ_1 .

Если длина свободного пробега приближается к диаметру трубки, соединяющей реактор с анализатором, то дальнейшее снижение давления нецелесообразно, так как рост коэффициента диффузии с понижением давления прекращается при переходе от молекулярной диффузии к кнудсеновской.

Если в требуемых условиях проведения реакции не удастся выполнить условие (6.15), то используют искусственное перемешивание реакционной смеси, например путем циркуляции, как показано на рис. 6.4. Интенсивность циркуляции реакционной смеси V_{Π} (см³/с) выбирается в соответствии с допустимым изменением концентрации на входе и на выходе из реактора.

Согласно балансу реагирующего вещества это изменение

$$\Delta c = wv_p/V_{\text{д}},$$

где w — скорость реакции, отнесенная к единице объема реактора (моль/см³·с); v_p — объем реактора (см³).

Относительное изменение концентрации

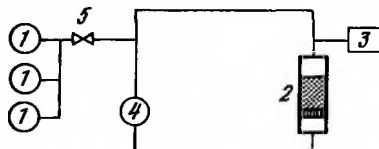
$$\Delta c/c = wv_p/V_{\text{ц}}c = \varphi_2.$$

Если изменение концентрации не должно превышать 1%, то безразмерный критерий φ_2 должен удовлетворять неравенству

$$\varphi_2 = wv_p/V_{\text{ц}}c < 0,01. \quad (6.19)$$

При работе по циркуляционной схеме анализатор должен располагаться как можно ближе к циркуляционному контуру. Форма критериев равенства концентраций может

Рис. 6.4. Схема статической установки с циркуляцией
1 — сосуды с исходными веществами; 2 — реактор с катализатором; 3 — анализатор состава реакционной смеси; 4 — циркуляционный насос; 5 — кран



меняться в зависимости от схемы установки и конструкции реактора, но методы их вывода аналогичны приведенным выше.

Для получения правильных значений активности катализаторов необходимо уделять также внимание постоянству температуры катализатора во всем объеме реактора. Это легко достигается, если катализатор располагается на стенках реактора, помещенного в термостат. При использовании катализатора в форме проволоки или ленты, нагреваемой электрическим током, необходимо учитывать возможность снижения температуры вблизи контактов. Отличие температуры реакционной смеси от температуры катализатора не имеет существенного значения.

Статические методы не требуют значительного расхода реакционной смеси и позволяют в большинстве случаев применять простые способы измерения скорости реакции. Они получили широкое распространение и одно время считались наиболее совершенными методами определения каталитической активности. В дальнейшем, однако, оказалось, что это верно лишь для весьма ограниченного числа реакций.

Основной недостаток статических методов обусловлен их нестационарностью. Изменение состава реакционной смеси по мере протекания реакции может приводить к изменению состава, а следовательно, и свойств катализатора. Эти изменения могут протекать медленно, и в результате измеряемая скорость реакции может не соответствовать стационарному составу катализатора по отношению к реакционной смеси, что является источником существенных ошибок при исследовании активности твердых катализаторов.

Статические методы можно поэтому рекомендовать лишь в тех случаях, когда протекание каталитической реакции не меняет состав катализатора. В полной мере это условие соблюдается для реакций изотопного обмена или пара—орто-превращения водорода, когда химический состав реакционной смеси сохраняется постоянным в процессе превращения. В остальных случаях каталитическая активность, измеряемая статическими методами, может не соответствовать стационарному состоянию катализатора.

Определенные осложнения при использовании статических методов возникают также в результате сорбции компонентов реакционной смеси на твердых катализаторах, что приводит к изменению состава и затрудняет измерение скорости химического превращения.

6.6.2. Проточные методы

От недостатков статических методов свободны проточные методы исследования, при которых реакционная смесь непрерывно, с постоянной скоростью проходит через реактор. При достаточной длительности опыта в каждом сечении реактора устанавли-

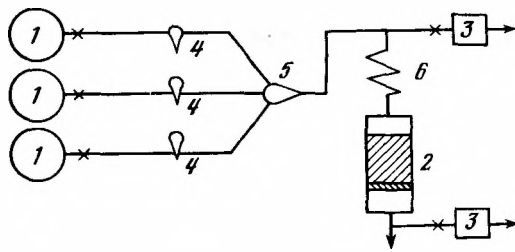
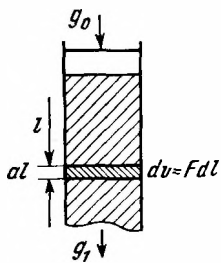


Рис. 6.5. Схема реакционной зоны реактора идеального вытеснения

Рис. 6.6. Общая схема проточной установки для определения каталитической активности

1 — сосуды с исходными веществами; 2 — реактор с катализатором; 3 — анализаторы состава; 4 — измеритель количества подаваемого газа; 5 — смеситель; 6 — подогреватель

вается стационарный состав реакционной смеси и катализатора:

$$\frac{dc_i}{d\tau} = 0; \quad \frac{\partial T}{\partial \tau} = 0. \quad (6.20)$$

Состав реакционной смеси меняется по длине реактора в результате протекания реакции и продольного перемешивания. При измерениях каталитической активности следует осуществлять один из крайних случаев: идеальное вытеснение или полное смешение реакционной смеси вдоль реактора. В промежуточных случаях однозначная трактовка экспериментальных данных очень затруднена.

Режим идеального вытеснения отвечает отсутствию продольного перемешивания при постоянстве концентраций в сечениях, перпендикулярных направлению потока реакционной смеси. Изменение концентраций реагирующих веществ по длине реактора определяется только протеканием реакции.

Скорость реакции на расстоянии l от начала реакционного объема (рис. 6.5) равна $-dg/dv$. Введем степень превращения реагирующего вещества в данном сечении реактора:

$$x = (g_0 - g)/g_0.$$

Здесь g_0 — число молей реагирующего вещества, поступающих в единицу времени в реакционный объем; g — то же, для сечения l ; F — площадь сечения реактора; v — объем катализатора. Тогда

$$g = g_0(1 - x) = V_0 c_0(1 - x),$$

где V_0 — общий объем реакционной смеси, входящей в реактор в единицу времени, и c_0 — начальная концентрация реагирующего вещества.

Скорость реакции в сечении l

$$-\frac{dg}{dv} = \frac{d[V_0 c_0(1 - x)]}{dv} = V_0 c_0 \frac{dx}{dv} = c_0 \frac{dx}{d\tau}. \quad (6.21)$$

Здесь $\tau' = v/V_0$ — переменная, имеющая размерность времени, иногда называемая временем контакта.

В случае гомогенной реакции, протекающей без изменения объема и при постоянстве температуры вдоль реактора, значения этой переменной действительно пропорциональны времени пребывания реакционной смеси в рассматриваемом объеме реактора. Вообще же вследствие возможного изменения числа молекул в результате реакции, изменения температуры или наличия твердого катализатора, занимающего часть реакционного объема, τ' может значительно отличаться от действительного времени прохождения реакционной смеси через рассматриваемый объем реактора. отождествление τ' с действительным временем пребывания в реакционном объеме, встречающееся в некоторых исследованиях, может привести к значительным ошибкам. Так, например, при более рыхлом расположении катализатора в реакционном объеме действительное время пребывания возрастает вследствие увеличения доли свободного объема. Подстановка в выражение (6.21) вместо τ' действительного времени пребывания реакционной смеси в объеме приведет к выводу, что количество прореагировавшего вещества

при этом увеличится. В действительности же оно уменьшится из-за уменьшения количества катализатора в единице реакционного объема.

Для реакций гетерогенного катализа v в уравнении (6.21) характеризует количество катализатора. Целесообразно приравнять его к полному объему слоя катализатора при определенной плотности засыпки, для которой рассчитывается активность. Начальный объем реакционной смеси удобно относить к стандартным условиям (273 К, 0,1 МПа).

Часто для характеристики объема реакционной смеси, проходящей через единицу объема катализатора, пользуются величиной, обратной времени контакта $1/\tau' = V_0/V$, называемой объемной скоростью и имеющей размерность обратного времени, обычно ч^{-1} .

Для соблюдения режима идеального вытеснения необходимо, чтобы интенсивность переноса реагирующих веществ потоком реакционной смеси значительно превышала интенсивность продольного смешения, $I_p \gg I_c$. Механизм продольного смешения довольно сложен, и его интенсивность в основном определяется турбулентностью потока реакционной смеси.

Для количественной характеристики введем величину эффективного коэффициента продольной диффузии $D_{эф}$. Интенсивность переноса потоком вещества

$$I_p = uc \quad (6.22)$$

и интенсивность продольного смешения

$$I_c = D_{эф} dc/dl, \quad (6.23)$$

где u — линейная скорость реакционной смеси в реакторе.

Из выражения для скорости реакции

$$w = -Vdc/dv = - \frac{(V/F) dc}{dv/F} = -u \frac{dc}{dl}; \quad (6.24)$$

$$- \frac{dc}{dl} = \frac{w}{u},$$

Из уравнений (6.22)–(6.24) приходим к следующему условию соблюдения режима идеального вытеснения:

$$D_{эф} w/u^2 c \ll 1. \quad (6.25)$$

Если в конечном слое катализатора длиной l степень превращения достигает x , то количество прореагировавшего вещества в единице сечения слоя можно выразить через среднюю скорость реакции как wl или с помощью линейной скорости и начальной концентрации реагирующего вещества как uc_0x . Отсюда приближенно

$$wl = uc_0x \quad \text{и} \quad w/uc_0 = x/l.$$

Комбинируя эти выражения с (6.25), находим

$$D_{эф}/ul \ll 1/x \ll 1$$

или

$$ul/D_{эф} = \text{Pe}_{эф} \gg 1. \quad (6.26)$$

Здесь $\text{Pe}_{эф}$ — безразмерный критерий Пекле для продольного смешения.

В случае зернистого катализатора эффективный коэффициент продольной диффузии приблизительно равен произведению линейной скорости на размер зерна катализатора:

$$D_{эф} \approx ud_3.$$

Тогда неравенство (6.26) принимает следующую простую форму:

$$l/d_3 \gg 1. \quad (6.27)$$

Отсюда следует, что продольным перемешиванием можно пренебрегать во всех случаях, когда по длине слоя катализатора располагается большое число зерен катализатора. Искажения продольной диффузии можно ожидать лишь в том случае, когда дос-

таточно полное превращение (x близко к единице) происходит в слое длиной в несколько зерен катализатора.

На рис. 6.6 представлена общая схема проточной установки для определения каталитической активности.

Результаты анализа реакционной смеси до и после слоя катализатора позволяют определить конечное изменение степени превращения x в объеме катализатора v , т.е. за время контакта τ' . Для облегчения обработки результатов измерений температуру по слою катализатора следует поддерживать постоянной. Существенным недостатком проточного метода в условиях идеального вытеснения является невозможность непосредственного измерения скорости реакции. Необходимо провести ряд измерений x при вариации τ' путем изменения объема подаваемой реакционной смеси или объема катализатора и для определения $dx/d\tau'$ графически дифференцировать $x(\tau')$, что значительно снижает точность определения каталитической активности.

Каталитическая активность для реакций гомогенного катализа

$$a = \frac{c_0}{c_k} \frac{dx}{d\tau'} \quad (6.28)$$

и для твердых катализаторов

$$a = \frac{c_0}{s} \frac{dx}{d\tau'} \quad (6.29)$$

Как уже указывалось, для правильной характеристики каталитической активности твердых катализаторов измеряемая скорость реакции не должна быть искажена влиянием процессов переноса вещества и тепла к поверхности катализатора. Если Δc — разность концентраций реагирующего вещества в потоке реакционной смеси и у наружной поверхности зерен катализатора (моль/см³) и β — коэффициент массопередачи (см/с), равный числу молей вещества, переносимых к 1 см² поверхности из потока в секунду при разности концентраций, равной единице, то в стационарных условиях

$$\beta \Delta c = w/s_H \quad (6.30)$$

Здесь w — скорость реакции, отнесенная к единице реакционного объема; s_H — наружная поверхность зерен катализатора в единице объема.

Заменим β безразмерным диффузионным критерием Нуссельта

$$Nu_D = \beta l/D, \quad (6.31)$$

где D — коэффициент диффузии, см²/с; l — основной размер (в случае зернистых катализаторов — это размер зерна в сантиметрах).

Величина такого критерия однозначно определяется критерием Рейнольдса ($Re = ul/v$), характеризующим турбулентность потока реакционной смеси, и критерием Прандтля ($Pr_D = \nu/D$), определяемым физическими свойствами смеси. Здесь ν — кинематическая вязкость, см²/с. Функциональная зависимость Nu_D от Re и Pr_D определяется экспериментально.

При турбулентном режиме критерий Nu_D пропорционален критерию Re в степени 0,8, т.е. пропорционален линейной скорости реакционной смеси в степени 0,8.

Из соотношений (6.30) и (6.31) находим относительное уменьшение концентрации реагирующего вещества у поверхности катализатора

$$\frac{\Delta c}{c} = \frac{wl}{Ds_H c Nu_D} \quad (6.32)$$

Для того чтобы перенос вещества к наружной поверхности зерен катализатора не оказывал существенного влияния на измеряемую скорость реакции, этот критерий должен быть меньше 0,05.

Проверить влияние переноса к наружной поверхности можно экспериментально, варьируя линейную скорость реакционной смеси u при постоянном времени τ' . Измерения каталитической активности следует проводить в условиях, когда изменение линейной скорости реакционной смеси при постоянном τ' не влияет на скорость реакции.

Существенное влияние на наблюдаемую скорость реакции и селективность могут

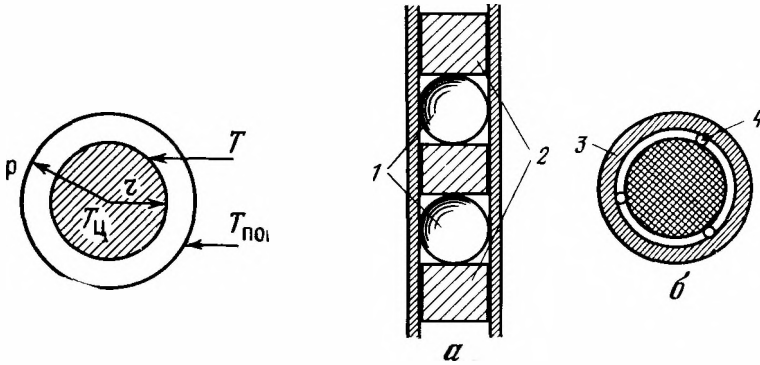


Рис. 6.7. Изменение температуры в сечении цилиндрического реактора

Рис. 6.8. Трубка однорядного реактора (а) и ее поперечный разрез (б)

1 — катализатор; 2 — разбавитель; 3 — стенка трубки; 4 — направляющая проволока

оказывать и процессы диффузии реагирующих веществ и продуктов внутри пористых зерен катализатора. Проверить влияние внутренней диффузии на измеряемую скорость реакции можно экспериментально, проводя измерения при различных размерах зерен. Измерение каталитической активности следует проводить при измельчении зерен катализатора до таких размеров, когда дальнейшее дробление уже не влияет на скорость реакции.

Необходимым условием правильного измерения каталитической активности является также достижение одинаковой температуры во всем реакционном объеме. Для этого реактор помещают в баню или печь с постоянной температурой. Для реакций, протекающих со значительным тепловым эффектом, при этом может возникать разность температур между центральной и периферийной частями реакционного объема. Рассмотрим в качестве примера реакционный объем цилиндрической формы радиуса r . Определим условия, при которых максимальное отношение скоростей в различных частях реакционного объема, вызванное неравенством температур, не будет превышать заданную величину A . Тепловой баланс цилиндра радиусом r на единицу высоты (рис. 6.7)

$$-2\pi r \frac{dT}{dr} \lambda_{эф} = \pi r^2 wq \quad \text{или} \quad dT = -\frac{wq}{2\lambda_{эф}} r dr,$$

где $\lambda_{эф}$ — эффективный коэффициент теплопроводности реакционного объема, Дж/см · с · К; q — теплота реакции, Дж/моль; r — радиус, см. Положительным считаем тепло, выходящее из цилиндра. Интегрируя, находим максимальную разность температур:

$$T_{ц} - T_{пов} = \Delta T = wqr^2 / 4\lambda_{эф}.$$

Изменение температуры на ΔT вызывает изменение скорости реакции в $\exp\left(-\frac{E}{R(T+\Delta T)}\right) / \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \approx \exp\left(\frac{E\Delta T}{RT^2}\right)$ раз. Здесь E — энергия активации, Дж/моль.

Если допустить изменение скорости в A раз, то условие изотермичности

$$\frac{-E\Delta T}{RT^2} = \frac{wqEr^2}{4\lambda_{эф}RT^2} \ll \ln A$$

или

$$\frac{wqEr^2}{\lambda_{эф}RT^2} \ll 9,2 \ln A. \quad (6.33)$$

Так, если допустимо предельное изменение скорости на 10% (в 1,1 раза), то безразмерный параметр $wqEr^2 / \lambda_{эф}RT$ должен быть меньше 0,4.

Поперечный перенос тепла в реакционном объеме, заполненном зернистым катализатором, осуществляется тремя путями: 1) конвективной теплопроводностью (λ_k), 2) собственной теплопроводностью материала насадки (λ_T) и 3) излучением между отдельными зернами катализатора ($\lambda_{и}$). Соответственно этому эффективный коэффициент теплопроводности слоя катализатора

$$\lambda_{эф} = \lambda_k + \lambda_T + \lambda_{и}.$$

Из этих трех составляющих наибольшее значение имеет коэффициент конвективной теплопроводности λ_k . Для условий осуществления большинства каталитических процессов он может быть рассчитан по уравнению [6]

$$\lambda_k = 0,16 u_B c_{реакц} / \sqrt{n} \quad (\text{Дж/см} \cdot \text{с} \cdot \text{К}),$$

где u_B — весовая скорость реакционной смеси, рассчитанная по полному сечению реакционного объема, $\text{г/см}^2 \cdot \text{с}$; $c_{реакц}$ — теплоемкость реакционной смеси, $\text{Дж/г} \cdot \text{К}$; n — число зерен в 1 мл насадки, см^3 .

Составляющая коэффициента теплопроводности, отвечающая собственной теплопроводности катализатора, λ_T , играет меньшую роль в общем переносе тепла даже при высоком значении коэффициента теплопроводности самих зерен. Это связано с тем, что основное сопротивление при переносе тепла оказывают места контакта между зернами.

Перенос тепла излучением можно приближенно оценить, рассматривая слой катализатора как систему экранов, расстояние между которыми равно размеру зерна [7]. В этом приближении $\lambda_{и} \approx 0,002d(T/1000)^3$, где d — средний размер зерна, см; и T — абсолютная температура.

При осуществлении реакции при атмосферном давлении λ_k обычно имеет значение $(0,5 \div 1) \cdot 10^{-3} \text{ Дж/см} \cdot \text{с} \cdot \text{К}$, $\lambda_{и}$ достигает близкой величины при 600 К. При низких температурах $\lambda_{и}$ можно не учитывать.

Если условие (6.33) не удовлетворяется, то следует уменьшить диаметр реактора или разбавить катализатор инертным материалом для уменьшения скорости реакции в единице реакционного объема.

Основным достоинством проточного метода является возможность определения каталитической активности при стационарном состоянии катализатора. Существенным недостатком является упомянутая выше невозможность прямого измерения скорости реакции и трудность осуществления режима идеального вытеснения. При испытании твердых зернистых катализаторов значительные нарушения создает так называемый стеночный эффект — увеличение свободного сечения слоя зерен катализатора и соответственно скорости потока реакционной смеси вблизи стенок реактора.

Для его уменьшения следует увеличивать соотношение между диаметром реактора и размером зерен катализатора. При этом, однако, затрудняется достижение одинаковой температуры в слое катализатора для реакций, связанных с тепловым эффектом, так как возрастает величина критерия изотермичности (6.33).

Вследствие неравномерного протекания газа по сечению реакционного объема режим идеального вытеснения не может быть осуществлен при испытании отдельных крупных зерен катализатора и для псевдооживленного слоя катализатора.

В последнем случае целесообразно использовать реактор, в сечении которого располагается лишь одно зерно, но по длине — несколько десятков зерен [8]. Переменяя зерна катализатора зернами инертного материала (рис. 6.8) для промежуточного перемешивания, удастся осуществить с достаточным приближением режим идеального вытеснения и изотермичность катализатора.

Режим полного смешения. Проточный метод в этом режиме свободен от указанных недостатков [9, 10]. В таком случае состав реакционной смеси во всем объеме реактора практически одинаков и равен составу смеси, выходящей из реактора. На рис. 6.9 показано изменение концентрации реагирующего вещества по длине реакторов идеального вытеснения и полного смешения для реакции первого порядка. В реакторах полного смешения наряду с условиями стационарности выполняются условия

$$\partial c_i / \partial t = 0; \quad \partial T / \partial t = 0,$$

на основании чего было предложено называть эти реакторы безградиентными.

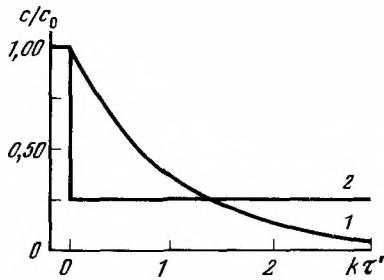


Рис. 6.9. Изменение концентрации реагирующего вещества в реакторах идеального вытеснения (1) и полного смешения (2) для реакции первого порядка

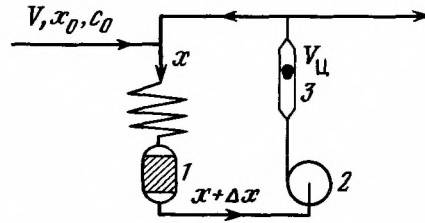


Рис. 6.10. Принципиальная схема проточной установки полного смешения с принудительной циркуляцией

1 — реактор; 2 — циркуляционный насос; 3 — ротаметр

Только при очень низких давлениях требуемая полнота смешения может быть достигнута путем диффузии.

Обычно приходится применять принудительную циркуляцию с помощью поршневых или лопастных электромагнитных насосов, сильфонных, мембранных и т.п. Реакционная смесь циркулирует в контуре, включающем реактор, подогреватель (холодильник), циркуляционный насос и ротаметр (рис. 6.10). Интенсивность циркуляции $V_{\text{ц}}$ во много раз превосходит объем свежей реакционной смеси V , вводимой в реактор. Благодаря этому изменение степени превращения при прохождении через реактор составляет очень малую величину (Δx) и состав реакционной смеси во всем контуре приблизительно постоянен, хотя может сильно отличаться от состава исходной смеси.

Определяется также состав исходной реакционной смеси, выходящей из реакционного контура. Скорость реакции вычисляется из уменьшения количества исходных веществ или уменьшения количества продуктов в потоке, выходящем из циркуляционного контура, по сравнению с входящей реакционной смесью.

Для простой реакции при степени превращения реагента в исходной смеси x_0 и в конечной x скорость реакции

$$w = c_0 V (x - x_0) / \nu = c_0 (x - x_0) / \tau' \quad (6.34)$$

отвечает составу реакционной смеси в циркуляционном контуре, равному составу на выходе из системы. В случае сложных процессов измерение концентрации всех продуктов, выходящих из системы, позволяет вычислять скорости всех реакционных маршрутов, по которым протекает в реакторе превращение исходных веществ.

В соответствии с выражением (6.34) каталитическая активность для гомогенных каталитических реакций

$$a = c_0 / c_K = (x - x_0) / \tau' \quad (6.35)$$

и для гетерогенных

$$a = \frac{c_0}{s} \frac{x - x_0}{\tau'} \quad (6.36)$$

Как показывает уравнение (6.34), рассматриваемый метод позволяет непосредственно измерять скорость реакции. Варьируя $\tau' = \nu / V$ и состав исходной смеси, можно измерять скорость реакции при различных составах реакционной смеси.

Для того чтобы состав реакционной смеси при прохождении через реактор не изменялся заметным образом, интенсивность циркуляции $V_{\text{ц}}$ должна во много раз превышать объем исходной смеси, подаваемой в систему. Требуемое отношение $V_{\text{ц}} / V$ можно определить из уравнения баланса реагирующего вещества

$$V_{\text{ц}}(1 - \delta)\Delta x = V(x - x_0). \quad (6.37)$$

Левая часть этого уравнения выражает количество исходного вещества, реагирующего в единицу времени, определенное по изменению степени превращения (Δx) при прохождении через реактор. При этом учитывается возможность прохождения части цир-

куляционного потока δ через реактор без соприкосновения с катализатором, т.е. без изменения степени превращения.

Правая часть уравнения (6.37) представляет то же количество прореагировавшего вещества, но определенное по изменению степени превращения в потоке V , выходящем из циркуляционного контура, по сравнению с поступающей в контур реакционной смесью.

Отсюда

$$\Delta x = \frac{V(x - x_0)}{V_{\text{ц}}(1 - \delta)}$$

Изменение степени превращения в конце и начале реактора на Δx соответствует разнице в скоростях реакции

$$\Delta w = \frac{dw}{dx} \Delta x = \frac{dw}{dx} \frac{V}{V_{\text{ц}}} \frac{(x - x_0)}{(1 - \delta)}$$

или относительному изменению скорости

$$\frac{\Delta w}{w} = \frac{dw}{w dx} \frac{V}{V_{\text{ц}}} \frac{(x - x_0)}{(1 - \delta)} = \frac{d \ln w}{dx} \frac{V}{V_{\text{ц}}} \frac{(x - x_0)}{(1 - \delta)}$$

Если мы хотим, чтобы изменение скорости, определяющее точность измерения каталитической активности, не превышало некоторой величины A , т.е. $(w + \Delta w)/w \leq A$ или $\Delta w/w \leq A - 1$, то отношение циркуляционного объема к исходному

$$\frac{V_{\text{ц}}}{V} \geq \frac{1}{A - 1} \frac{d \ln w}{dx} \frac{(x - x_0)}{(1 - \delta)} \quad (6.38)$$

Величина $d \ln w/dx$ может быть легко определена из формы кинетического уравнения. Некоторые примеры приведены в табл. 6.1.

В табл. 6.2 приведены минимальные значения $V_{\text{ц}}/V$, достаточные для того, чтобы скорость реакции в начале и конце реактора отличалась не более чем на 20% ($A = 1,2$).

Таблица 6.1

Выражение $d \ln w/dx$ в уравнении (6.38) для реакций различных порядков

Порядок реакции	Кинетическое уравнение	$\frac{d \ln w}{dx}$
Первый	$w = kc_0(1 - x)$	$\frac{1}{1 - x}$
Второй	$w = kc_0^2(1 - x)^2$	$\frac{2}{1 - x}$
Первый с торможением продуктом	$w = k \frac{1 - x}{x}$	$\frac{1}{x(1 - x)}$

Таблица 6.2

Минимально допустимая кратность циркуляции ($V_{\text{ц}}/V$) при условии $(w + \Delta w)/w \leq 1,2$

x	Первый порядок			Второй порядок			Первый порядок с торможением продуктом		
	$x_0 = 0, \delta = 0$	$x_0 = 0, \delta = 0,5$	$x_0 = 0,8, \delta = 0,5$	$x_0 = 0, \delta = 0$	$x_0 = 0, \delta = 0,5$	$x_0 = 0,8, \delta = 0,5$	$x_0 = 0, \delta = 0$	$x_0 = 0, \delta = 0,5$	$x_0 = 0,8, \delta = 0,5$
0,2	1,25	2,5	—	2,5	5	—	6,25	12,5	—
0,5	5	10	—	10	20	—	10	20	—
0,9	45	90	10	90	180	20	50	100	11
0,95	95	190	30	190	380	60	100	200	31,5

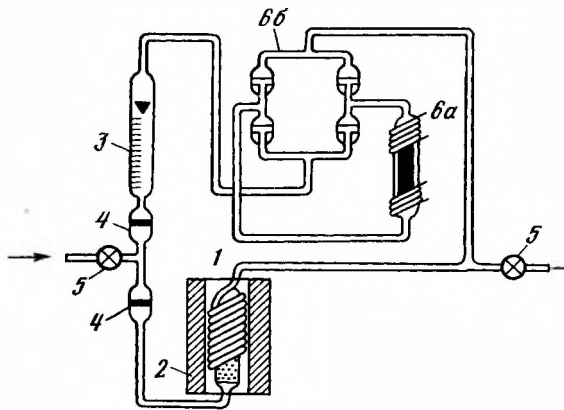


Рис. 6.11

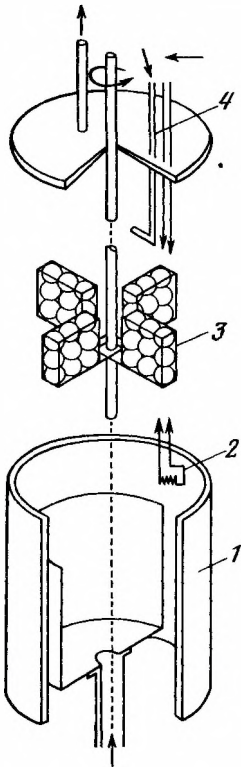


Рис. 6.13

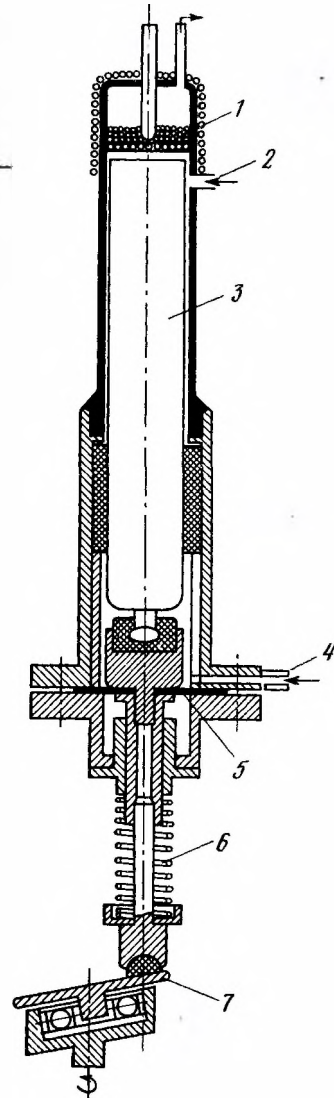


Рис. 6.12

Рис. 6.11. Схема проточно-циркуляционной установки со стеклянным поршневым электромагнитным насосом

1 — реактор с катализатором; 2 — печь; 3 — ротаметр; 4 — стеклянные фильтры; 5 — краны; 6 — циркуляционный насос; 6а — цилиндр, 6б — клапанная коробка

Рис. 6.12. Конструкция безградиентного реактора

1 — кварцевая решетка с катализатором; 2 — вход газа; 3 — кварцевый поршень; 4 — вход инертного газа; 5 — гибкая мембрана; 6 — пружина; 7 — качающаяся шайба

Рис. 6.13. Схема реактора смешения

1 — термостат; 2 — нагреватель; 3 — вращающаяся корзинка с катализатором; 4 — термопара

Исследование каталитической активности в условиях, близких к полному смешению, представляет существенные преимущества. К их числу следует отнести легкость достижения постоянства температуры в реакторе, даже для реакций со значительным тепловым эффектом, благодаря интенсивной циркуляции и соответственно малому изменению степени превращения в слое катализатора [11, 12].

Высокая линейная скорость реакционной смеси облегчает устранение искажений, связанных с переносом вещества к наружной поверхности зерен катализатора. Искажения, связанные с переносом внутри зерен, сохраняются, и их снятие требует уменьшения размера зерен катализатора при испытании.

Очень важно, что при интенсивной циркуляции наблюдаемая скорость реакции не зависит от неравномерности прохождения реакционной смеси по сечению реактора. Это позволяет производить измерения активности отдельных зерен катализатора, а также псевдооживленного слоя, в котором может иметь место значительный проскок газа в виде пузырей.

Необходимо отметить, что проточный метод с принудительной циркуляцией не может применяться в тех случаях, когда возможны какие-либо химические превращения реакционной смеси вне реактора в пределах циркуляционного контура или конденсация в нем каких-либо продуктов. Для устранения последней циркуляционный контур часто приходится поддерживать при повышенной температуре.

На рис. 6.11 показана схема проточно-циркуляционной установки со стеклянным поршневым электромагнитным насосом.

Центробежные электромагнитные насосы можно применять лишь при малом гидравлическом сопротивлении циркуляционного контура.

В тех случаях, когда значительный объем циркуляционного контура нежелателен, например при быстрых изменениях активности катализатора, можно использовать перемешивающие устройства, расположенные вблизи слоя катализатора [13] (рис. 6.12). Предлагалось также перемещать сам слой катализатора [14, 15], как показано на рис. 6.13. Рассматривались и другие варианты перемешивания [16].

Проточный метод с полным смешением целесообразно применять и для исследований катализаторов при повышенных давлениях. В таком случае циркуляция может осуществляться с помощью сильфонного насоса [17]. Описана очень простая схема с циркуляцией путем термоконвекции [18]. Различные конструкции безградиентных реакторов, предназначенных для работы при повышенных давлениях, предложены Корнейчуком с соавт. [19] и Берти [20].

В некоторых работах используется метод исследования каталитической активности, называемый "дифференциальным" и представляющий собой обычный проточный метод при малом количестве катализатора и больших объемах протекающей реакционной смеси, т.е. при больших объемных скоростях [21]. Благодаря этому изменение степени контактирования в слое катализатора невелико и количество превращенного вещества может служить мерой скорости реакции при составе реакционной смеси, подаваемой в реактор.

Этот метод не обеспечивает, однако, достаточной точности измерения скорости реакции, пропорциональной очень малой разности концентраций реагирующего вещества или продукта реакции. Если абсолютная ошибка в определении концентрации равна δc , то ошибка в определении скорости реакции, а следовательно, и каталитической активности составит $\delta c / (c_2 - c_1)$, где c_1 и c_2 — концентрации на входе и выходе из реактора, и может быть очень большой вследствие малой величины разности $c_2 - c_1$.

При проточно-циркуляционных методах для расчета скорости реакции используется не малая разность концентраций реакционной смеси на входе и выходе из слоя катализатора, а значительная разность концентраций смеси, поступающей в циркуляционный контур и выходящей из него. Благодаря этому каталитическая активность может быть измерена проточно-циркуляционным методом с гораздо большей точностью.

6.7. ИМПУЛЬСНЫЕ МЕТОДЫ

Для исследования катализаторов в последнее время нашли применение импульсные методы [22–25]. Первоначально они использовались для быстрых предварительных испытаний каталитических свойств, а затем для исследования кинетики при нестационарных состояниях катализатора. Для последней цели особенно полезна методика

Веньямина—Щукина [26, 27]. В ней используется реактор полного смешения с вибро-оживленным слоем катализатора, включенный в импульсную микрокаталитическую установку. Исследование проводится в микрореакторе с небольшим количеством катализатора. В качестве газа-носителя применяются инертные газы или один из газообразных компонентов исследуемой реакции. Остальные компоненты вводятся периодически в поток газа-носителя и, пройдя слой катализатора, поступают в хроматографическую колонку, на которой происходит разделение продуктов и непрореагировавших компонентов реакционной смеси.

Метод позволяет за короткий срок оценить относительную активность и селективность большого числа катализаторов при варьировании температуры и в небольших пределах времени контакта. Необходимо, однако, помнить, что импульсное введение компонентов реакционной смеси исключает возможность достижения стационарного состояния катализатора. Измеренная таким способом активность может в некоторых случаях очень существенно отличаться от стационарной активности исследуемых катализаторов. Эти отличия зависят от кинетических особенностей изучаемой реакции, наличия диффузионных процессов и других факторов [28].

При измерении активности твердых катализаторов импульсным методом важно учитывать возможность хроматографического разделения реакционной смеси при прохождении через слой катализатора. Возможность разделения зависит от отношения времени ввода импульса $\tau_{и}$ к времени контакта в слое катализатора $\tau' = v/V$, где V — скорость подачи газа-носителя и v — объем катализатора. Хроматографическое разделение может возникнуть лишь при $\tau_{и}/\tau' \ll 1$. В этом случае при достаточно сильной адсорбции продукты реакции и исходные компоненты могут разделяться в самом слое катализатора, выполняющем роль хроматографической колонки, и анализироваться непосредственно на выходе из реактора с помощью подходящего детектора [23].

Разделение компонентов реакционной смеси в слое катализатора может существенно влиять на протекание каталитической реакции. Отделение промежуточных и конечных продуктов от исходных веществ может изменить селективность процесса и скорость обратной реакции. Выход продукта в этом режиме в определенных условиях может быть выше равновесного, рассчитываемого по усредненному составу реакционной смеси.

Метод представляет значительный интерес для изучения механизма каталитических реакций, так как он позволяет измерять скорость превращения при исключении влияния продуктов и примесей. При этом могут быть сделаны интересные выводы о порядке реакции не только по изменению степени превращения с временем контакта, но и по форме выходной кривой продукта, полученной при одной скорости газа-носителя.

Для количественной характеристики активности катализаторов в стационарных условиях испытание в хроматографическом режиме еще менее надежно, чем импульсный метод в микрореакторе.

Хотя импульсные методы в микрореакторе и не пригодны для определения каталитической активности в стационарных условиях, они полезны для измерения скорости каталитической реакции при различных отклонениях состава катализатора от стационарного.

6.8. ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ ПЕРЕМЕННОЙ АКТИВНОСТИ

В изложенных выше методах определения каталитической активности серьезное внимание уделялось достижению стационарного состояния катализатора. Иногда это оказывается невозможным вследствие быстрого и непрерывного изменения активности катализатора в результате изменения состава, отложения побочных продуктов реакции и т.п. Так, например, при дегидрировании бутана на оксидно-хромовом катализаторе активность катализатора быстро снижается в результате отложения углистых соединений, блокирующих его поверхность. Через короткое время пребывания в реакторе катализатор подвергается регенерации выжиганием углистых отложений в токе газовой смеси, содержащей кислород. В результате катализатор окисляется и при возвращении в реактор обладает вначале пониженной активностью, постепенно нарастающей при восстановлении реакционной смесью и затем вновь падающей вследствие накопле-

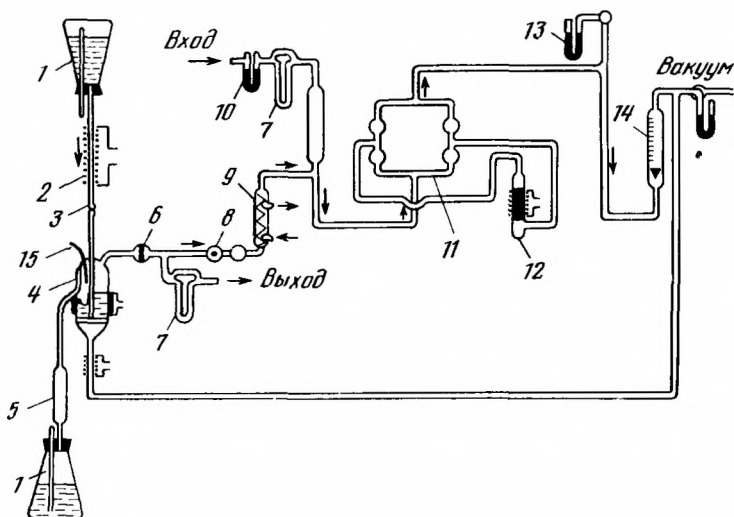


Рис. 6.14. Схема проточно-циркуляционной установки

1 — бункер; 2 — подогреватель катализатора; 3 — дозатор; 4 — реактор; 5 — мерник; 6 — фильтр; 7 — реометр; 8 — пробоотборник; 9 — холодильник; 10 — хлоркальциевая трубка; 11 — клапанная коробка; 12 — циркуляционный насос; 13 — манометр; 14 — ротаметр; 15 — термопара

ния углистых отложений. Состав катализатора и его активность в процессе дегидрирования все время меняются [29].

Но и в тех случаях, когда устанавливается постоянная стационарная активность, знание ее часто оказывается недостаточным. Для выяснения механизма каталитического действия и для расчета устойчивости каталитического процесса в промышленных реакторах надо знать и характер изменений скорости реакции при отклонении состава катализатора от стационарного. Эти измерения могут быть выполнены с помощью описанного выше импульсного метода в микрореакторе, но при обязательном контроле изменения состава катализатора.

Во многих случаях необходимо измерять каталитическую активность при вполне определенном состоянии катализатора. Для поддержания такого состояния достаточно длительное время целесообразно осуществлять непрерывную смену катализатора в реакторе, что легко выполнимо при работе в псевдооживленном слое.

На рис. 6.14 представлена схема установки для исследования катализаторов дегидрирования бутана, построенной по этому принципу [30].

Катализатор непрерывно поступает в реактор из верхнего контейнера, вытекает в нижний контейнер и может подаваться многократно. Благодаря этому удается сколь угодно длительно поддерживать желаемое состояние катализатора для измерения его активности. Удобны для исследования катализаторов с падающей активностью реакторы Тимошенко [13] и Баглая [31].

Изложенное в настоящей главе показывает необходимость критического подхода экспериментатора к выбору надлежащей методики для каталитических измерений. Используемая методика должна наиболее полно и корректно решать поставленную задачу: для кинетических исследований в стационарных условиях приемлемы безградиентные проточные методы, исследования отдельных стадий реакции и нестационарных состояний катализатора могут быть выполнены в импульсных установках, для сравнения каталитических характеристик (активности, селективности) более или менее однотипных катализаторов могут быть использованы проточные системы.

При необходимости детального изучения кинетики и механизма реакции целесообразно использовать несколько методик и еще более полезно сочетать измерение кинетических характеристик с одновременным измерением в условиях протекания реакции физико-химических параметров объема и особенно поверхности катализатора.

ЛИТЕРАТУРА

1. Боресков Г.К. — Кинетика и катализ, 1962, т. 3, № 4, с. 470—480.
2. Боресков Г.К. — Журн. физ. химии, 1945, т. 19, № 1, с. 92—95.
3. Horiuti J. — J. Res. Inst. Catal. Hokkaido Univ., 1948, vol. 1, N 1, p. 8—79.
4. Horiuti J., Nakamura T. — Adv. Catal., 1967, vol. 17, p. 1—74.
5. Киперман С.Л. — Кинетика и катализ, 1977, т. 18, № 1, с. 84—89.
6. Бахуров В.Г., Боресков Г.К. — Журн. прикл. химии, 1947, т. 22, № 8, с. 721—738.
7. Дамкелер Г. — Успехи химии, 1938, т. 7, № 5, с. 732—755.
8. Темкин М.И., Купькова Н.В. — Кинетика и катализ, 1969, т. 10, № 2, с. 461—463.
9. Темкин М.И., Киперман С.Л., Лукьянова Л.И. — Докл. АН СССР, 1950, т. 74, № 4, с. 763—767.
10. Боресков Г.К., Сливко М.Г., Филиппова А.Л. — Докл. АН СССР, 1953, т. 92, № 2, с. 353—355.
11. Боресков Г.К., Сливко М.Г. — Хим. пром-сть, 1955, № 1, с. 19—26.
12. Темкин М.И. — Кинетика и катализ, 1962, т. 3, № 4, с. 509—517.
13. Тимошенко В.И., Буянов Р.А., Прошин О.И. — Кинетика и катализ, 1969, т. 10, № 3, с. 681—684.
14. Carberry J.J. — Industr. and Eng. Chem., 1964, vol. 56, N 11, p. 39—46.
15. Taubl D.G., Simons V.S., Carberry J.J. — Industr. and Eng. Chem., 1966, vol. 58, N 2, p. 171 F.
16. Bannet C.O., Cutlip M.V., Jang C.C. — Chem. Eng. Sci., 1972, vol. 27, N 12, p. 2255—2264.
17. Сидоров И.П., Шишкова В.Н., Темкин М.И. — Тр. Гос. н.-и. и проект. ин-та азотной пром-сти, 1956, вып. 6, с. 323—332.
18. Сидоров И.П., Казарновская Д.Б., Андреев П.П. — Кинетика и катализ, 1962, т. 3, № 4, с. 523—526.
19. Корнейчук Г.П., Стасевич В.П., Семенов Ю.В. и др. — Кинетика и катализ, 1974, т. 15, № 4, с. 1085—1088.
20. Berty J.M. — Catal. Rev.-Sci. Eng., 1979, vol. 20, N 1, p. 75—95.
21. Hougou O.A. — Industr. and Eng. Chem., 1948, vol. 40, N 9, p. 1556—1560.
22. Kokes P.J., Tobin H.J., Emmett P.H. — J. Amer. Chem. Soc., 1955, vol. 77, N 22, p. 5860—5862.
23. Рогинский С.З., Яновский М.И., Газиев Г.А. — Кинетика и катализ, 1962, т. 3, № 4, с. 529—540.
24. Газиев Г.А. — В кн.: Глубокий механизм каталитических реакций. М.: Наука, 1968, с. 277—296. (Проблемы кинетики и катализа; Т. 12).
25. Hattory T., Murakami J. — J. Catal., 1968, vol. 10, N 2, p. 114—122.
26. Щукин В.П., Веняминов С.А. — Кинетика и катализ, 1971, т. 12, № 3, с. 533—535.
27. Щукин В.П., Веняминов С.А., Боресков Г.К. — Кинетика и катализ, 1971, т. 12, № 3, с. 621—628.
28. Яновский М.И., Берман А.Д. — Кинетика и катализ, 1972, т. 13, № 3, с. 640—646.
29. Шендрик М.Н., Боресков Г.К., Кирилюк Л.В. — Кинетика и катализ, 1965, т. 6, № 2, с. 313—319.
30. Шендрик М.Н., Боресков Г.К., Горяинова Р.М., Сливко М.Г. — Кинетика и катализ, 1962, т. 3, № 5, с. 797—799.
31. Баглай Б.И., Вайсберг К.М., Мазитов М.Ф., Масгутов Р.М. — В кн.: Пятая Всесоюз. конф. по моделированию хим., нефтехим. и нефтеперераб. процессов и реакторов "Химреактор-5": Тез. докл. Уфа, 1974, т. 1, с. 13—17.

Изучению механизма гетерогенно-каталитических реакций уделяется очень большое внимание, однако вследствие трудностей, связанных с исследованием состояния поверхности катализатора, состава и свойств активных центров, достаточно детально механизм установлен для небольшого числа реакций. Здесь мы рассмотрим основные механизмы гетерогенного катализа на примере реакций с участием кислорода и азота, являющихся практически важными и к настоящему времени наиболее изученными.

7.1. ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О МЕХАНИЗМЕ ОКИСЛЕНИЯ НА ТВЕРДЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Гомогенное каталитическое окисление в газовой фазе всегда, а в растворах в большинстве случаев осуществляется по цепному механизму. В присутствии катализатора может возбуждаться цепной механизм благодаря образованию при взаимодействии реагентов с катализатором частиц, способных аккумулировать энергию реакции и использовать ее для продолжения и разветвления реакционной цепи. Высказывалось мнение, что осуществление цепного механизма является основной причиной ускорения реакций окисления и под воздействием твердых катализаторов [1]. В исследованиях механизма цепных реакций часто упоминаются случаи инициирования цепей твердыми поверхностями. Для некоторых реакций окисления, осуществляемых в присутствии твердых катализаторов, Поляков [2–4] и Ковальский [5] установили протекание частичного превращения в газовом объеме. Такие каталитические процессы предложено называть гетерогенно-гомогенными. Развитие каталитических реакций окисления в объеме связано с возникновением цепного процесса в результате образования первичных активных частиц (атомов или свободных радикалов) при реакции на поверхности катализатора с последующим переходом в объем. Вероятность такого перехода растет с повышением температуры. Так, окисление водорода на платиновых катализаторах при температуре ниже 370 К полностью завершается на поверхности, а при 420 К в значительной части переходит в объем. Эту возможность всегда следует учитывать при изучении реакций окисления.

Нужно, однако, подчеркнуть, что подавляющее большинство промышленных каталитических реакций протекает в условиях, когда переход процесса в объем не имеет места. В данном случае все превращение завершается на поверхности катализатора и его воздействие связано с промежуточным поверхностным взаимодействием с реагентами, открывающим новый, более выгодный реакционный путь.

При окислении молекулярным кислородом основным энергетическим препятствием является разрыв связи между атомами кислорода, необходимый для их присоединения к окисляемому веществу. Этот переход облегчается присоединением к кислороду электрона, и можно предполагать последовательное образование на поверхности катализатора следующих форм кислорода:



Все эти формы могут вступать во взаимодействие с окисляемым веществом. В последнее время особым вниманием исследователей пользуются заряженные формы O_2^- и O^- , вероятно, благодаря легкости их обнаружения по сигналу ЭПР.

Взаимодействие заряженных форм кислорода с окисляемым веществом обычно сопровождается обратным переходом электрона к катализатору. Наличие электронных переходов при промежуточном взаимодействии объясняет исключительную роль соеди-

нений переходных металлов как катализаторов реакций окисления, что было уже давно установлено. Высокая каталитическая активность соединений *d*-переходных металлов обусловлена сравнительно небольшой энергией валентных изменений их ионов, что облегчает электронные переходы при взаимодействии с реагентами. Существенную роль играет также способность к образованию координационных соединений. При одновременном связывании двух реагентов это может приводить к их выгодной взаимной ориентации и осуществлению электронных переходов через центральный ион.

Разрыв связи в молекулярном кислороде облегчается, как уже упоминалось, переходом электронов от катализатора к кислороду. Взаимодействие катализатора с окисляемым веществом и образование продуктов окисления сопровождается обратными электронными переходами. Такие процессы могут протекать раздельно или слитно, в соответствии с чем возможны два механизма реакций окисления: стадийное протекание с последовательным взаимодействием реагирующих веществ с катализатором и одновременное или слитное взаимодействие обоих реагирующих веществ с катализатором и между собой.

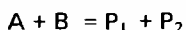
Чаще всего стадийный механизм предполагался для реакций окисления на оксидных катализаторах, когда последовательно протекают две стадии — взаимодействие окисляемого вещества с кислородом поверхности катализатора и восстановление стационарного содержания кислорода в результате взаимодействия катализатора с окислителем.

Этот подход использовался многими исследователями еще на раннем этапе развития теории гетерогенного катализа, но чаще всего в ошибочной форме в предположении промежуточного фазового превращения катализатора. Так, при окислении на оксидных катализаторах часто предполагалось промежуточное образование фазы низшего оксида. Эти представления противоречат общим закономерностям устойчивости фаз при стационарном или квазистационарном протекании реакций и поэтому должны быть отброшены [6–8]. При стадийном механизме окисляемые вещества, кислород и промежуточные продукты могут вступать в химическое взаимодействие с катализатором только на его поверхности.

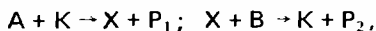
Концепция необходимости одновременного взаимодействия с катализатором обоих реагирующих веществ при окислительно-восстановительных реакциях в наиболее общей форме была развита Ройтером [9–11]. Теоретическим обоснованием служило предположение о взаимной зависимости процессов взаимодействия с катализатором обоих реагирующих веществ, например, в результате противоположных электронных переходов [12].

Протекание реакции по пути стадийного или одновременного взаимодействия реагирующих веществ с катализатором определяется свободной энергией соответствующих активированных комплексов, которая пока не может быть теоретически оценена. Если, однако, рассматривать раздельно энергетический и энтропийный факторы в выражении для скорости реакции, то можно прийти к заключению о том, что при стадийных механизмах энтропийный фактор может быть значительно большим, чем при одновременном взаимодействии.

Так, например, в простейшем случае протекания реакции



с участием катализатора *K* стадийное протекание процесса можно представить схемой



где *X* — промежуточный продукт взаимодействия одного из компонентов с катализатором.

Стационарная концентрация этого промежуточного продукта

$$[X] = \frac{\frac{f_{1\pm}}{f_A f_K} \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) [A] [K]_0}{\frac{f_{1\pm}}{f_A f_K} \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) [A] + \frac{f_{2\pm}}{f_X f_B} \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) [B]}.$$

Здесь $[K]_0$ — начальная концентрация катализатора; $f_{1\#}$ и $f_{2\#}$ — суммы состояний активированных комплексов первой и второй стадий; f_i — суммы состояний компонентов реакции; E_1 и E_2 — энергии активации первой и второй стадий.

Скорость реакции при рассматриваемом стадийном механизме

$$w_c = \frac{k^* T f_{2\#}}{h f_X f_B} \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) \frac{\frac{f_{1\#}}{f_A f_K} \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right)}{\frac{f_{1\#}}{f_A f_K} \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) [A] + \frac{f_{2\#}}{f_X f_B} \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) [B]} [A] [B] [K]_0.$$

Если первая стадия протекает необратимо и много легче второй, т.е.

$$\frac{f_{1\#}}{f_A f_K} \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) [A] \gg \frac{f_{2\#}}{f_B f_X} \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) [B] \quad (\text{случай 1}),$$

то

$$w_c = \frac{k^* T}{h} \frac{f_{2\#}}{f_B f_X} \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) [B] [K]_0.$$

Если вторая стадия протекает много легче первой, т.е.

$$\frac{f_{1\#}}{f_K f_A} \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) [A] \ll \frac{f_{2\#}}{f_B f_X} \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) [B] \quad (\text{случай 2}),$$

то

$$w_c = \frac{k^* T}{h} \frac{f_{1\#}}{f_A f_K} \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) [A] [K]_0.$$

Если первая стадия обратима и концентрация промежуточного продукта X близка к равновесной, то

$$w_c = \frac{k^* T}{h} \frac{f_{2\#} f_{P_1}}{f_B f_A f_K} \exp\left(-\frac{E_2 - q}{RT}\right) \frac{[A] [B] [K]_0}{[P]_1} \quad (\text{случай 3}),$$

где q — теплота первой стадии.

Для механизма с одновременным взаимодействием $A + B + K \rightarrow [ABK] \rightarrow K + P_1 + P_2$

$$w_0 = \frac{k^* T}{h} \frac{f_{\#}}{f_A f_B f_K} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) [A] [B] [K]_0,$$

где $f_{\#}$ и E — сумма состояний и энергия активированного комплекса.

Соотношение энтропийных множителей при стадийном и одновременном механизмах:

$$f_{2\#} f_K f_A / (f_{\#} f_X [A]) \quad (\text{случай 1}),$$

$$f_{1\#} f_B / (f_{\#} [B]) \quad (\text{случай 2}),$$

$$f_{2\#} f_{P_1} / (f_{\#} [P_1]) \quad (\text{случай 3}).$$

Только в том случае, когда первая стадия достигает равновесия, но протекает без образования продукта, т.е. $A + K \rightleftharpoons X$, активированные комплексы стадийного и одновременного механизмов тождественны и энтропийные множители совпадают. Если предположить, что промежуточное взаимодействие реагента с твердым катализатором осуществляется локально, то отношения $f_{2\#} f_K / (f_{\#} f_X)$, $f_{1\#} / f_{\#}$, $f_{2\#} / f_{\#}$ меньше единицы, но в большинстве случаев, вероятно, не меньше 0,01.

Отношения $f_A / [A]$, $f_B / [B]$ и $f_{P_1} / [P_1]$ много больше единицы. Действительно,

сумма состояний многоатомной молекулы равна $10^{26} - 10^{29}$, концентрации же при парциальном давлении 0,01 МПа составляют $3 \cdot 10^{19}$. Отсюда следует, что для реакций, осуществляемых в газовой фазе при давлении, близком к атмосферному, энтропийный множитель при стадийном механизме может быть на 5–8 порядков больше, чем при одновременном взаимодействии. Для реакций в растворе отношение энтропийных множителей снижается до 3–5 порядков.

Увеличенное значение энтропийного множителя при стадийном механизме всегда будет иметь место, если активированный комплекс включает меньшее число молекул реагирующего вещества, чем активированный комплекс одновременного взаимодействия.

Увеличение энтропийного множителя на 5–8 порядков может скомпенсировать увеличение энергии активации на $(21 \div 34) \cdot 4,567$ Дж/моль. При 500 К это отвечает 46–75 кДж/моль.

Отсюда можно прийти к заключению о том, что если при некоторой температуре равновероятны механизмы стадийного и одновременного взаимодействий, т.е. свободные энергии активированных комплексов этих реакционных путей близки, то при более высоких температурах реакция будет протекать по стадийному механизму, а при пониженных — по пути одновременного взаимодействия. В соответствии с этим надо ожидать в рассматриваемом случае перелом в значении энергии активации с переходом при понижении температуры от большей величины к меньшей.

Справедливость применения стадийной схемы или представления об одновременном взаимодействии реагентов может быть установлена экспериментально.

В 60-х годах для проверки справедливости стадийной схемы в реакциях окисления на оксидных катализаторах было выполнено большое число исследований с применением тяжелого изотопа кислорода. Результаты этих работ позволили с достаточной уверенностью прийти к выводу о том, что кислород объема оксида не принимает участия в реакции каталитического окисления. Такой вывод находится в соответствии с общим положением теории гетерогенного катализа о том, что реакции, связанные с фазовыми превращениями, не могут быть стадиями каталитического процесса. Вопрос же об участии в каталитическом превращении кислорода поверхности катализатора, а тем более активной его части оставался открытым из-за недостаточной чувствительности измерений и влияния искажений, связанных с изотопным обменом кислорода между катализатором и продуктами реакции окисления [13, 14].

Некоторые исследователи отдельно измеряли скорости взаимодействия с катализатором окисляемого вещества и кислорода и путем сопоставления их со скоростью каталитической реакции пришли к выводу о стадийном механизме реакции окисления СО на диоксиде марганца [7, 15], окислительного дегидрирования бутилена на оксидом висмут-молибденовом катализаторе [16] и некоторых других.

В отдельных случаях, например при окислении водорода на пентаоксиде ванадия, было обнаружено, что скорость каталитической реакции существенно превосходит скорости отдельного взаимодействия с катализатором водорода и кислорода, что противоречит концепции стадийного механизма [12].

Следует подчеркнуть, что этот метод приводит к надежным результатам только в том случае, если скорости предполагаемых этапов, сопоставляемые со скоростью каталитической реакции, измеряются для стационарного состояния катализатора в условиях реакции.

7.2. ИЗОТОПНЫЙ ОБМЕН КИСЛОРОДА

Основная трудность окисления кислородом заключается в высокой энергии разрыва связи в молекуле O_2 (~ 500 кДж/моль). Поэтому особый интерес представляет изучение простейшего каталитического процесса, требующего разрыва этой связи, — изотопного обмена кислорода. При наличии единственного химического компонента в газовой фазе (O_2) активность катализатора, механизм и кинетика реакций непосредственно связаны только с состоянием кислорода на поверхности катализатора.

Для наблюдения обмена обычно используют изотопы ^{16}O и ^{18}O , искусственно создавая их неравновесное распределение в некоторый исходный момент. Обратимое протекание элементарных процессов с участием различных форм поверхностного кислорода приводит к перераспределению изотопных форм в газообразном O_2 и в поверхност-

ном слое катализатора [O], которое описывается двумя независимыми реакциями изотопного обмена [14, 17–22]:



в результате гетерообмена и



в результате гомообмена¹.

В осуществлении этих реакций должны участвовать процессы с разрывом (и образованием) связей в молекулах O₂ и связи кислорода с поверхностью катализатора. Таким образом, изотопный обмен характеризует реакционную способность кислорода на поверхности как в отношении активации молекулярного кислорода, так и в отношении прочности связи кислорода поверхностного слоя с катализатором.

Существенным достоинством метода изотопного обмена является то, что он допускает исследование систем в условиях химического равновесия, когда методы обычной химической кинетики неприменимы и, кроме того, отсутствуют осложнения, связанные с изменением химического состава. При постоянном количестве молекул O₂ в газовой фазе *N* кинетических параметров обмена определяются из экспериментально найденной зависимости от времени *τ* изотопного состава молекулярного кислорода², который однозначно характеризуется двумя независимыми переменными, соответствующими реакциям А и В: *α* — долей изотопа ¹⁸O в молекулярном кислороде; *y* = *C*₃₄* — *C*₃₄ — разностью между равновесным при данном *α* и текущим значениями доли несимметричных изотопных молекул ¹⁶O¹⁸O (если пренебречь изотопным эффектом, который в случае кислорода весьма мал, то равновесное распределение изотопных молекул является биномиальным и, следовательно, *C*₃₄* = 2*α*(1 — *α*)).

Строгая система кинетических уравнений для одновременного протекания двух независимых реакций изотопного обмена основана на представлении о типах обмена [17]. В зависимости от числа поверхностных атомов [O], обменивающихся в одном акте с молекулой O₂, возможны три типа механизмов [14, 17, 19]: 1) без участия кислорода поверхностного слоя катализатора, 2) с участием одного, 3) с участием двух атомов поверхностного кислорода, которые в общем случае протекают независимо. Поэтому в строгой системе кинетических уравнений, вывод которой дан в работе [17], две независимые скорости изотопного обмена (левые части приведенных ниже уравнений) выражаются через изотопные концентрации в общей форме с помощью трех независимых кинетических констант, связанных со скоростями обмена трех типов (*k*₁, *k*₂ и *k*₃ соответственно):

$$\frac{N}{s} \frac{d\alpha}{d\tau} = R (\alpha_s - \alpha), \quad (7.1a)$$

$$\frac{N}{s} \frac{dy}{d\tau} = -ky + 2k_3 (\alpha_s - \alpha)^2, \quad (7.16)$$

где

$$R = 0,5 k_2 + k_3; \quad (7.2a)$$

$$k = k_1 + k_2 + k_3; \quad (7.26)$$

s — площадь поверхности; *α*_{*s*} — доля изотопа ¹⁸O в поверхностном слое (например, поверхностный кислород оксида или адсорбированный на металле кислород).

Величины *R* и *k* представляют собой скорости гетерообмена и гомообмена, выраженные в количестве молекул O₂, обмениваемых в единицу времени на единице поверхности. При определенных условиях эти величины можно измерить в двух независимых экспериментах, в каждом из которых используется только одна изотопная перемен-

¹ Гомообмен (II) в принципе может протекать в газовой фазе и без катализатора, однако заметные скорости наблюдаются лишь при температурах выше 1300 К, так как газофазный процесс требует термической диссоциации весьма прочных молекул O₂.

² Обычно эксперименты проводят в статических установках с масс-спектрометрическим измерением концентраций изотопных молекул с массовыми числами 32, 34 и 36 (см., например, [23–25]).

ная — α или γ . Ранее, до получения строгой системы уравнений (7.1), (7.2), только такой способ и был доступен, так что гетерообмен и гомообмен исследовались практически раздельно [23–25].

Скорость гетерообмена рассчитывается из экспериментально найденной зависимости $\alpha(\tau)$ с помощью уравнения (7.1а), которое не содержит другой переменной. Если обменоспособный кислород катализатора равноценен (за счет однородности или быстрой самодиффузии), то из (7.1а) получается простое соотношение

$$R = \frac{NN_0}{(N + N_0)s} \frac{1}{\tau} \ln \frac{\alpha_0 - \gamma}{\alpha - \gamma}. \quad (7.3a)$$

Здесь N_0 — количество обменоспособного кислорода; α_0 — исходное значение α ; γ — равновесное значение α и α_s . Способы определения и интерпретации скорости гетерообмена неравноценного кислорода можно найти в работе [26].

Для того чтобы определить скорость гомообмена в независимом эксперименте, его проводят после предварительного выравнивания концентраций тяжелого изотопа в газовой фазе и на поверхности ($\alpha = \alpha_s$), что позволит исключить эти переменные из уравнения (7.1б) и после интегрирования получить простую формулу для расчета:

$$k = \frac{N}{s} \frac{1}{\tau} \ln \frac{y_0}{y}, \quad (7.3б)$$

где y_0 — исходное значение y .

Уравнения (7.3) выражают широко известный экспоненциальный кинетический закон, установленный еще в 30-х годах [27–29] для случаев, когда изменяется только одна изотопная концентрация. Они справедливы при любом механизме, и поэтому экспериментально измеренная скорость обмена (R или k) сама по себе не содержит никакой информации о механизмах происходящих процессов. В рамках метода раздельного определения скоростей обмена некоторые заключения о его механизме можно делать только на основании зависимости величин R и k от условий эксперимента — давления кислорода и температуры, в то время как в строгой теории наряду с этим для выявления существенных атомно-молекулярных особенностей механизма непосредственно используются и изотопно-кинетические измерения, позволяющие определить три независимых кинетических параметра в одном эксперименте с помощью системы уравнений (7.1).

Характер зависимостей от времени одновременно измеряемых величин α и y для различных типов обмена иллюстрируется на рис. 7.1 [31]. Известны способы обработки экспериментальных данных, основанные на строгой теории [19, 20, 30]. В современных обзорах [14, 19–22, 31–33] принято приводить полные кинетические характеристики обмена кислорода: наряду с общей скоростью обмена K , представляющей собой суммарную скорость по всем механизмам (уравнение (7.2б)), приводятся вклады скоростей обмена всех трех типов.

Каждому типу обмена соответствует определенная группа возможных механизмов [14, 17–20]. Частными примерами механизмов обмена трех указанных выше типов могут служить механизмы Лэнгмюра–Хиншелвуда, Или–Ридиела и Бонхоффера–Фаркаша соответственно. Существует также некоторая аналогия между типами обмена кислорода и типами, введенными Кемболом [34] для H–D-обмена углеводородов: второй тип обмена представляет собой ступенчатый обмен по Кемболу, а третий относится к так называемому множественному механизму, однако первый тип обмена в нем не учитывается. В общем случае тип обмена определяется природой элементарных процессов и отношением их скоростей, причем в этих процессах могут принимать участие такие формы поверхностного кислорода, которые присутствуют в неизмеримо малых концентрациях и не проявляются в гетерообмене.

При обмене кислорода на катализаторах окисления экспериментально обнаружены все три типа механизмов, проявляющиеся в разной степени в зависимости от химической природы катализатора и состояния его поверхности, достигаемого той или иной предварительной обработкой. Краткую сводку экспериментальных данных для металлических катализаторов можно найти в обзоре [22]. Наиболее детально изотопные исследования выполнены на важнейшем классе катализаторов окисления — оксидах

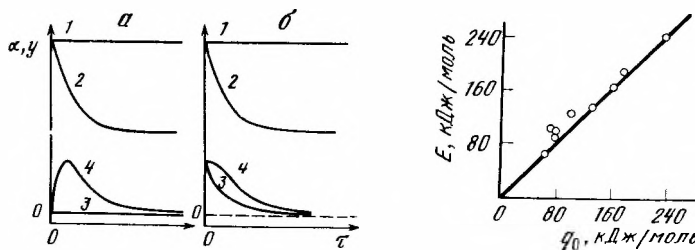


Рис. 7.1. Зависимость от времени изотопных переменных α (1, 2) и γ (3, 4) для кислорода с равновесным (а) и неравновесным (б) исходным распределением изотопных молекул при обмене различных типов: первого (1, 3), второго (2, 3) и третьего (2, 4)

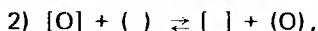
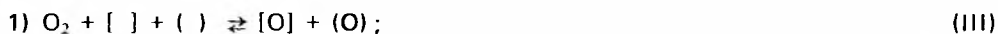
Рис. 7.2. Зависимость энергии активации обмена кислорода третьего типа от изостерической теплоты адсорбции

[14, 19–22, 31–33], где они дали особенно ценную информацию о роли кислорода и как окислителя, и как компонента катализатора. Именно благодаря изотопному методу впервые были получены относительные оценки энергии связи кислорода на поверхности и установлена ее определяющая роль в реакциях окисления. Ниже кратко рассмотрены основные закономерности обмена кислорода оксидных катализаторов, условия проявления различных типов обмена и наиболее распространенные механизмы.

Гомообмен первого типа происходит с большой скоростью даже при весьма низких температурах (вплоть до 80 К) на всех оксидах, если удастся создать на поверхности определенную дефектность (кислородные вакансии) за счет предварительной обработки в вакууме при высоких температурах (как правило, выше 500 К). При этом гомообмен не сопровождается гетерообменом. Низкотемпературная активность обычно не стабильна и исчезает по мере пребывания образца в кислороде, особенно при нагревании. Механизм этого обмена, несомненно, является ассоциативным и заключается в образовании (и распаде) короткоживущего поверхностного комплекса, состоящего из трех или четырех атомов кислорода. Низкотемпературный обмен является, пожалуй, наиболее ярким примером практически полной энергетической компенсации в гетерогенно-каталитической реакции.

Обмен второго типа в чистом виде наблюдается реже других типов обмена, однако для небольшого числа оксидов он является доминирующим, если не единственным (оксид магния, некоторые ферриты). В этих случаях порядок обмена по кислороду равен единице, что свидетельствует о протекании процесса по механизму Или–Ридиела с образованием трехатомного комплекса из адсорбированной молекулы O_2 и атома поверхностного слоя [O].

Наиболее распространенным типом обмена кислорода оксидных катализаторов при повышенных температурах, когда кислород в поверхностном слое находится в равновесии с газовой фазой, является третий. В этом случае гомообмен и гетерообмен протекают по единому механизму (как видно из уравнений (7.2), $k = R = k_3$) с обратной диссоциативной адсорбцией кислорода. Экспериментальные исследования дают основания полагать, что этот механизм должен быть одинаковым для подавляющего числа оксидов, так как почти во всех случаях порядок обмена третьего типа по кислороду близок к половине, несмотря на то что при этом наблюдаются огромные отличия как в активности, так и в прочности связи кислорода поверхности. Как было показано [19, 20, 35], таким механизмом является обратимое протекание двух стадий:



первая из которых представляет собой диссоциативную адсорбцию молекулы O_2 с образованием двух поверхностных форм — прочной [O] и слабой (O), а вторая — переход между ними. При условии, что вторая стадия протекает значительно быстрее первой, скорость обмена будет выражаться уравнением

$$k_3 = k_{+1} B^{-0,5} p^{0,5}, \quad (7.4)$$

хорошо описывающим экспериментальные данные (здесь k_{+1} — константа скорости

реакции адсорбции; B – термодинамическая константа адсорбции для прочно связанного кислорода $O_2 + 2[] = 2[O]$. Интересно отметить, что в этой же схеме механизма (III) обратное отношение скоростей стадий (вторая значительно медленнее первой) привело бы ко второму типу обмена с порядком по кислороду, равным также половине (именно поэтому данная схема не объясняет обмена второго типа, где порядок равен единице, как сказано выше).

Рассмотренный механизм хорошо объясняет [20, 38] экспериментально установленное [19, 20, 22, 37, 38] соотношение между энергией активации обмена и прочностью связи кислорода на поверхности, мерой которой служит изостерическая теплота хемосорбции (q_0), измеренная по температурной зависимости парциального давления [38, 39]. Как видно из рис. 7.2, эти величины для оксидов при обмене третьего типа практически совпадают. При определенных, весьма естественных ограничениях показано [36], что обе эти величины приблизительно равны теплоте хемосорбции согласно стадии 1) механизма (III).

Изложенные в настоящем разделе представления о типах обмена и связанных с ними кинетике и механизме перераспределения изотопов справедливы не только для кислорода, но и для легких молекул, содержащих два обмениваемых атома, – водорода [29], диоксида углерода [40], азота (см. раздел 7.8).

7.3. КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ВОДОРОДА

7.3.1. Окисление водорода на оксидных катализаторах

Мамедов, Поповский и автор [41, 42] попытались исследовать механизм реакции окисления водорода на оксидах металлов 4-го периода прямым измерением скоростей стадий взаимодействия с катализатором водорода и кислорода и сопоставления их со скоростью каталитической реакции. Измерения производились в статической установке с интенсивной циркуляцией реакционной смеси при вариации содержания кислорода на поверхности катализатора в обе стороны по сравнению со стационарным состоянием.

Во всех случаях по мере уменьшения содержания кислорода в поверхностном слое скорость взаимодействия с водородом уменьшается, а скорость связывания кислорода быстро возрастает. При справедливости стадийного механизма в точке пересечения кривых, выражающих зависимости скоростей этих стадий от содержания кислорода в поверхностном слое, скорости должны совпадать со скоростью каталитической реакции, а содержание кислорода на поверхности должно отвечать стационарному состоянию катализатора. Условия проведения этого исследования и основные результаты приведены в табл. 7.1.

Для Fe_2O_3 , Co_3O_4 , MnO_2 , ZnO , Cr_2O_3 и CuO независимо измеренная скорость каталитической реакции удовлетворительно совпадает со скоростями восстановления и реокисления в точке пересечения кривых их зависимости от степени удаления кислорода с поверхности (рис. 7.3). Содержание кислорода в поверхностном слое катализатора в этой точке очень близко к равновесному при данном содержании кислорода в реакционной смеси. Более трудной стадией каталитической реакции является восстановление, что находится в полном соответствии с кинетикой каталитической реакции, а именно с независимостью ее скорости от давления кислорода.

Дополнительным подтверждением стадийного механизма может служить также совпадение независимо измеренных энергий активации и других кинетических параметров каталитической реакции предполагаемых стадий. При сопоставлении необходимо учитывать, что при изменении температуры или состава реакционной смеси изменяется также и стационарный состав поверхности катализатора [42]. Так, если энергия активации каталитической реакции E измерялась при стационарных составах поверхности катализатора и различных температурах, а энергии активации стадий восстановления $E_{восст}$ и реокисления $E_{реок}$ при постоянном составе поверхности, то

$$E = E_{реок} + RT^2 \frac{d \ln f_{реок}(x)}{dx} \frac{dx}{dT} = E_{восст} + RT^2 \frac{d \ln f_{восст}(x)}{dx} \frac{dx}{dT}$$

Здесь x – концентрация свободных участков на поверхности катализатора, способных связывать кислород.

Таблица 7.1

Окисление на оксидных катализаторах

Оксид	T, К	Процесс	p_{H_2} , кПа	p_{O_2} , кПа	Количество удаленного O_2 , % моно-слоя	Скорость процесса $w \cdot 10^3$, $\text{см}^3/\text{м}^2 \cdot \text{мин}$	E_a , кДж/моль	Порядок	
								по H_2	по O_2
Fe_2O_3	498	Катализ	0,83	26,66	—	1,36	80	0,7	0
		Восстановление	0,83	—	0,6	1,50	88	0,7	—
		Окисление	—	0,83	0,6	1,50	15	—	0
Co_3O_4	335	Катализ	0,83	26,66	—	1,27	54	0,7	0
		Восстановление	0,83	—	0,55	1,30	67	0,8	—
		Окисление	—	0,83	0,55	1,30	21—25	—	0
MnO_2	374	Катализ	0,83	26,66	—	0,39	54	0,7	0
		Восстановление	0,83	—	1,80	0,32	71	0,7	—
		Окисление	—	0,83	1,80	0,32	34	—	0,2
ZnO	573	Катализ	0,83	26,66	—	0,25	92	0,7	0
		Восстановление	0,83	—	0,07	0,26	84	0,8	—
		Окисление	—	0,83	0,07	0,26	—	—	0
TiO_2	743	Катализ	0,83	26,66	—	0,32	96	1,0	0
		Восстановление	0,83	—	0,17	0,06	117	1,0	—
		Окисление	—	0,83	0,17	0,06	—	—	0
Cr_2O_3	471	Катализ	0,83	26,66	—	1,44	84	0,6	0
		Восстановление	0,83	—	1,13	1,70	80	0,8	—
		Окисление	—	0,83	1,3	1,70	21—25	—	0
CuO	375	Катализ	0,83	26,66	—	2,50	63	0,7	0
		Восстановление	0,83	—	0,4	2,40	63	0,7	—
		Окисление	—	0,83	0,4	2,40	—	—	0
V_2O_5	713	Катализ	0,83	26,66	—	1,24	88	1	0
		Восстановление	0,83	—	1,3	0,70	96	1	—
		Окисление	—	0,83	1,3	0,70	50	—	0

Таблица 7.2

Рассчитанные и экспериментальные значения энергии активации каталитической реакции окисления водорода на оксидных катализаторах

Оксид	Энергия активации, кДж/моль			
	$E_{\text{реок}}$	$E_{\text{восст}}$	$E_{\text{расч}}$	$E_{\text{эксп}}$
Co_3O_4	25	67	54	54
CuO	—	63	54	63
NiO	25	75	59	63
MnO_2	34	71	63	54
Cr_2O_3	25	80	80	84
Fe_2O_3	15	88	80	80
ZnO	—	84	67	92

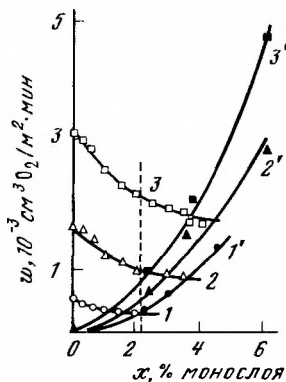
В табл. 7.2 приведены рассчитанные и экспериментальные значения энергии активации окисления водорода на ряде исследованных оксидов. Совпадение энергий подтверждает вывод о стадийном окислении водорода на исследованных катализаторах.

Полученные результаты позволяют утверждать, что на указанных оксидах окисление водорода протекает по стадийному механизму. В случае MnO_2 это было ранее установлено Брунсом [7, 15].

Существенные расхождения обнаружены, однако, в случае V_2O_5 и TiO_2 . Скорость каталитической реакции для V_2O_5 на 80%, а для TiO_2 более чем в 5 раз превосходит скорости взаимодействия с катализатором водорода и кислорода. Для V_2O_5 превышение скорости каталитической реакции обнаружили ранее Ройтер и Юза [12].

Такие расхождения даже в случае V_2O_5 превышают возможные ошибки эксперимента. Таким образом, для этих двух оксидов одновременное присутствие в реакционной

Рис. 7.3. Зависимость скоростей восстановления MnO_2 водородом (1, 2, 3) и реокисления кислородом (1', 2', 3') от количества удаленного поверхностного кислорода при $p_{H_2} = p_{O_2} = 784$ Па и температурах 374 (1, 1'), 395 (2, 2') и 410 К (3, 3')



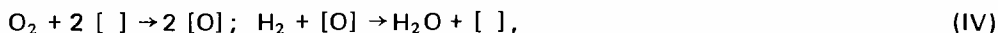
смеси обоих компонентов увеличивает скорость реакции, что можно объяснить протеканием наряду со стадийным окислением прямого окисления на V_2O_5 с равной скоростью, а на TiO_2 со скоростью, в 5 раз большей.

Не исключено, однако, и другое объяснение. Свободная энергия реакции окисления водорода может частично накапливаться в катализаторе и приводить его в состояние, отличное от равновесного, с измененной энергией связи кислорода на поверхности, облегчающей его взаимодействие с водородом.

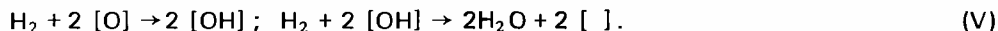
7.3.2. Окисление водорода на металлах

Механизм окисления водорода на металлических катализаторах включает образование на поверхности катализатора хемосорбированных атомов кислорода. Диссоциативная хемосорбция кислорода на чистых поверхностях металлов протекает с относительно большой скоростью.

Водород может вступать в реакцию как в молекулярной форме, так и в виде атомов, хемосорбированных на катализаторе. Первому случаю отвечает схема элементарных стадий



а второму случаю – схема



Теоретический расчет [43] показывает, что взаимодействие водорода с хемосорбированным кислородом по механизму Или–Ридиэла (IV) может протекать с энергией активации, близкой к нулю.

Второй вариант (V) доказан для серебряных катализаторов Хасиным и автором [44]. Измерения проведены с пленками серебра, полученными в чистых условиях в высоком вакууме. Сравнились скорости каталитической реакции и связывания кислорода и водорода. Кислород адсорбируется на свежей пленке серебра с очень большой начальной скоростью, снижающейся по мере заполнения в соответствии с уравнением Зельдовича–Рогинского (см. с. 113). Замедление связано с межатомным взаимодей-

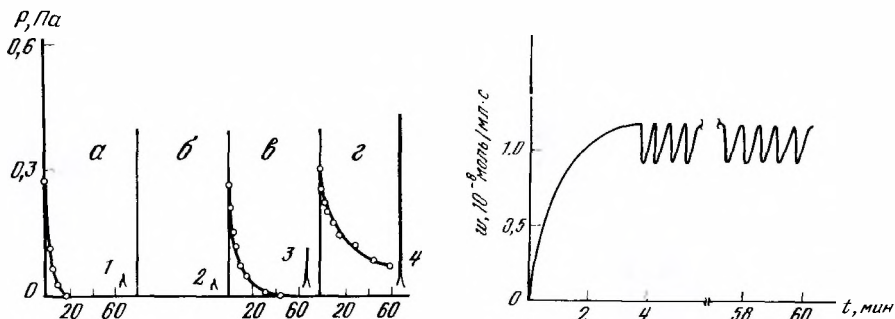


Рис. 7.4. Результаты исследования взаимодействия водорода с адсорбированным кислородом при вымораживании воды

Отношение объема связанного водорода к объему адсорбированного кислорода v : а — 0,4; в — 0,8; з — 1,1; б — вакуум, 4 ч; 1—4 — масс-спектрометрические пики, характеризующие количества десорбировавшейся воды

Рис. 7.5. Автоколебания скорости реакции окисления водорода на никеле (613 К, $p_{H_2} = 101$ кПа, $p_{O_2} = 0,1$ кПа)

ствием адсорбированного кислорода вследствие большой полярности связи кислород—серебро. Вместе с тем энергия связи кислорода на всей поверхности при постоянной степени покрытия одинакова. Водород на чистой поверхности серебра не сорбируется, а на поверхности, покрытой кислородом, он связывается, взаимодействуя с последним. Это взаимодействие осуществляется в два этапа. В течение первого, быстрого этапа связывается половина водорода при незначительном выделении воды. Второй, медленный этап приводит к образованию воды (рис. 7.4). Константа скорости первого этапа при 293 К более чем на два порядка превышает константу скорости второго этапа.

Поскольку скорость первой стадии взаимодействия водорода в процессах (V) значительно превышает скорость второй, а скорость сорбции кислорода еще много больше, в процессе каталитической реакции поверхность должна быть покрыта гидроксильными группами. В этом случае при справедливости стадийного механизма скорость каталитической реакции $w_{реакц}$, выражаемая числом молекул связываемого водорода, должна быть в 2 раза больше скорости второй стадии w_2 при полном покрытии работающей поверхности гидроксидом. Как видно из приведенных ниже данных, эксперимент (при 293 К) хорошо это подтверждает:

$w_{реакц} \cdot 10^{-11}$ молек $H_2 / cm^2 \cdot c$	$w_2 \cdot 10^{-11}$ молек $H_2 / cm^2 \cdot c$	$w_{реакц} / w_2$
1,46	0,63	2,3
0,73	0,35	2,1
1,3	0,60	2,1
1,43	0,74	1,9

Приведенные данные позволяют считать доказанным протекание окисления водорода на серебре по стадийному механизму с взаимодействием молекулярного водорода с адсорбированным кислородом в два этапа.

На платиновых катализаторах водород вступает в реакцию как в молекулярной, так и в атомарной форме. Сокращенно это можно представить в следующем виде:



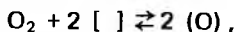
На основе этих схем могут быть объяснены и критические явления, наблюдаемые при окислении водорода. К ним относится неоднозначность стационарных состояний при проведении реакции на платине и никеле [45], а также возникновение в определенных условиях колебательного режима осуществления реакции. Колебательный режим протекания реакции окисления водорода наблюдался начиная с 1972 г. в ряде работ [46—49]. Несмотря на некоторые расхождения в результатах отдельных иссле-

дователей, можно считать установленным, что в определенном интервале составов реакционной смеси и температур окисление водорода на платине или никеле протекает с периодически изменяющейся скоростью (рис. 7.5) [48]. Имеются данные по колебательным режимам при каталитическом окислении водорода [49–53].

Кинетические уравнения, отвечающие этапам схемы (VI), в предположении идеальной адсорбции на однородной поверхности дают однозначность решения. Для объяснения критических явлений и возникновения колебательного режима требуются дополнительные предположения. Было предположено [54], что энергии активации стадий 3) и 4) процесса образования воды (VI) зависят от покрытия поверхности катализатора кислородом [O], а именно

$$E_3 = E_3^0 + \alpha_3 [O]; \quad E_4 = E_4^0 + \alpha_4 [O].$$

В этом случае решение системы кинетических уравнений схемы (VI) в определенном интервале значений параметров приводит к автоколебаниям. Возможны и другие качественные объяснения. Так, из той же схемы (VI), сохранив представление об однородности поверхности, но добавив буферную стадию

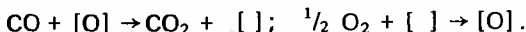


где (O) – инертное промежуточное состояние адсорбированного кислорода, не участвующее в стадиях 3) и 4) образования воды, получим совокупность кинетических уравнений, решение которых при определенных значениях параметров приводит к автоколебаниям поверхностных концентраций, а значит, и скорости.

7.4. КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ОКСИДА УГЛЕРОДА

7.4.1. Окисление CO на оксидных катализаторах

При повышенных температурах окисление CO на оксидных катализаторах осуществляется по стадийному механизму



Здесь [] – кислородная вакансия на поверхности оксида; [O], вероятнее всего, представляет O^{2-} , хотя не исключены и другие формы. Реокисление поверхности катализатора протекает сравнительно быстро, и лимитирующей является первая стадия отрыва кислорода от катализатора.

Протекание окисления CO по стадийному механизму проверено прямым сопоставлением скоростей стадий восстановления и реокисления оксидных катализаторов со скоростью каталитической реакции при стационарном состоянии катализатора. При повышенных температурах скорости этих стадий совпадают с независимой измеренной скоростью каталитической реакции. Положение существенно меняется в области более низких температур. Для оксидов 4-го периода, как это показано на рис. 7.6, при снижении температуры скорость каталитической реакции уменьшается меньше, чем скорости этапов восстановления и реокисления [55]. Аналогичный результат получен и в ряде других работ [56–60]. В частности, подробное исследование на оксиде меди [60] показало, что выше 525 K реакция протекает по стадийному механизму, а при низших температурах наступают отклонения. Обнаружена зависимость скорости реокисления от времени выдержки после восстановления: с увеличением времени выдержки скорость реокисления снижается. Данный факт объясняется диффузией кислородных вакансий за время выдержки в объем кристалла.

Совокупность литературных данных позволяет с большой вероятностью утверждать, что на оксидах переходных металлов при повышенных температурах каталитическое окисление совершается по стадийному механизму. При низких температурах на него накладывается протекание по другому маршруту, отвечающему ассоциативному механизму.

При окислении CO на оксидах в отличие от окисления на металлах образуются поверхностные карбонатные структуры. Скорости образования и разрушения этих структур могут быть измерены по изменению интенсивностей их полос поглощения в ИК-спектрах. Процесс разрушения требует значительной энергии активации, поскольку включает разрыв связи кислород–оксид. При повышенных температурах разрушение

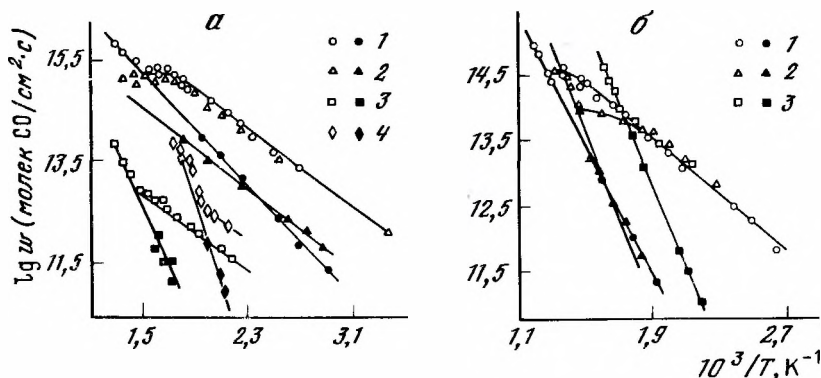
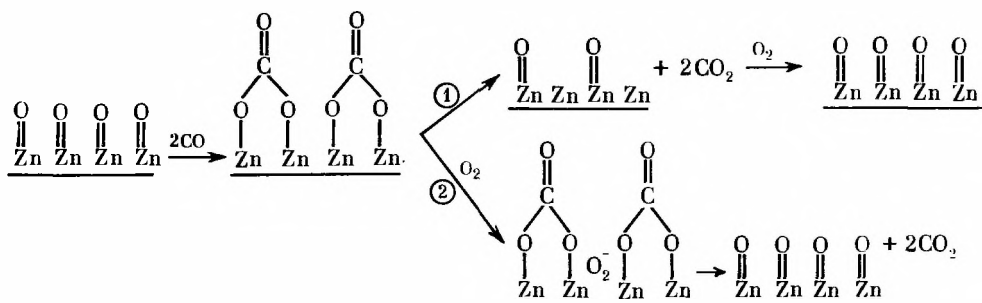


Рис. 7.6. Сопоставление скорости каталитической реакции (светлые точки) со скоростью окисления—восстановления катализатора (темные точки) для оксидов металлов 4-го периода
 а: 1 — Co_3O_4 ; 2 — CuO ; 3 — ZnO ; 4 — Fe_2O_3 ; б: 1 — Mn_2O_3 ; 2 — Cr_2O_3 ; 3 — NiO

поверхностных карбонатов, дающих CO_2 , происходит достаточно быстро и окисление CO протекает по стадийному механизму. При понижении температуры скорость разрушения быстро падает и существенный вклад в скорость каталитической реакции вносят сопряженное разложение поверхностного карбоната и реокисление оксида [61]. Было обнаружено, что при низких температурах образование CO_2 заметно ускоряется кислородом, присутствующим в реакционной смеси, благодаря вкладу слитного механизма. Например, окисление CO на оксиде цинка через стадийный или слитный механизм может быть представлено следующим образом:



На V_2O_5 скорость каталитической реакции совпадает со скоростями стадий восстановления и реокисления только выше 860 К, при более низких температурах значительную роль играют маршруты ассоциативного типа. Для катализатора, представляющего собой V_2O_5 , нанесенный в количестве 1% на силикагель, при 733 К скорость каталитической реакции на три порядка превышала скорость реокисления частично восстановленного образца [62]. Предполагается следующая схема элементарных реакций с участием анион-радикалов кислорода O_2^- и O^- , обнаруживаемых методом ЭПР и обладающих высокой реакционной способностью по отношению к CO :

- 1) $\text{CO} + [\text{O}^{2-}] \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{e}^-$;
- 2) $2\text{e}^- + 2[\text{V}^{5+}] \rightarrow 2[\text{V}^{4+}]$;
- 3) $[\text{V}^{4+}] + \text{O}_2 \rightarrow [\text{V}^{5+} \text{O}_2^-]$;
- 4) $[\text{V}^{5+} \text{O}_2^-] + [\text{V}^{4+}] \rightarrow 2[\text{V}^{5+} \text{O}^-]$;
- 5) $[\text{V}^{5+} \text{O}^-] + [\text{V}^{4+}] \rightarrow 2[\text{V}^{5+}] + [\text{O}^{2-}]$;
- 6) $[\text{V}^{5+} \text{O}_2^-] + \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + [\text{V}^{5+} \text{O}^-]$;
- 7) $[\text{V}^{5+} \text{O}^-] + \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + [\text{V}^{4+}]$.

Как показал Голодец [63], эта схема включает два реакционных маршрута. Стадии 1)–5) сводятся к детализированной схеме стадийного окислительно-восстановительного механизма, а стадии 3), 6) и 7) образуют цикл ассоциативного типа. Для доказательства схемы необходимо измерить скорости отдельных стадий, что представляет значительные трудности.

Слитный (ассоциативный) механизм был ранее предложен для окисления СО на диоксиде марганца [64]. Было высказано мнение, что после хемосорбции оксида углерода на поверхности диоксида марганца образование CO_2 происходит за счет кислорода, хемосорбируемого из газовой фазы, а не путем связывания кислорода катализатора. В противном случае, возможном при недостаточно быстром подводе кислорода из газовой фазы, катализатор восстанавливается необратимо и каталитическая активность теряется. В противовоположность этому в ряде работ (см., например, [7]) предпочтение отдавалось механизму раздельного взаимодействия. На основании изложенного выше можно предположить, что возникшая дискуссия в значительной степени была вызвана различием условий проведения реакции. Результаты, полученные в работе [65], позволяют заключить, что при температуре ниже 270 К окисление СО на диоксиде марганца протекает по ассоциативному механизму. Авторы предполагают наличие на поверхности катализатора активной формы кислорода, возможно O_2^- или O^- , с которой СО реагирует из газовой фазы без адсорбции. Лимитирующей стадией является десорбция образующегося CO_2 .

7.4.2. Окисление СО на металлах

За последнее десятилетие изучению окисления оксида углерода на металлических катализаторах было посвящено большое число исследований главным образом в области низких давлений ($< 10^{-2}$ Па) с использованием различных физических методов: LEED (дифракция медленных электронов), электронной спектроскопии, модулированных молекулярных пучков, термодесорбции и др. Это позволило Эртлу [66] даже высказать мнение, что окисление СО можно считать наиболее изученной и понятной реакцией в области гетерогенного катализа. Вместе с тем опубликованные результаты содержат много противоречий как в части трактовки механизма, так и в отношении основных кинетических характеристик.

На платиновых катализаторах кинетику и механизм каталитического окисления оксида углерода исследовал Лэнгмюр [67], нашедший, что выше 500 К реакция заключается во взаимодействии молекул СО из газовой фазы с кислородом, адсорбированным на поверхности в атомарной форме.

Рогинский, Третьяков и сотр. [68, 69] очищали поверхность платины в вакууме 10^{-8} Па и исследовали кинетику в статической установке при низких давлениях. В отличие от Лэнгмюра они полагают, что в реакции участвует кислород, адсорбированный как в атомарной, так и в молекулярной форме. Оксид углерода реагирует с кислородом только из газовой фазы, в адсорбированном же состоянии лишь блокирует поверхность платины. Эти положения отвечают следующей схеме механизма:

- 1) $\text{O}_2 + [] \rightleftharpoons [\text{O}_2]$;
- 2) $\text{CO} + [] \rightleftharpoons [\text{CO}]$;
- 3) $\text{O}_2 + [] \rightleftharpoons 2[\text{O}]$;
- 4) $[\text{O}_2] + \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + [\text{O}]$;
- 5) $[\text{O}] + \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + []$.

Последующие исследования не подтвердили предположений, положенных в основу этой схемы. В условиях протекания реакции окисления СО (температура 200–700 К) кислород на Pt и Pd адсорбируется при низких давлениях диссоциативно и необратимо. Адсорбированный кислород в молекулярной форме на поверхности не обнаружен. Оксид углерода адсорбируется обратимо и без диссоциации.

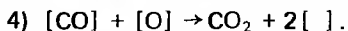
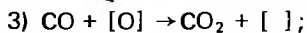
Исследование взаимодействия хемосорбированного оксида углерода с кислородом газовой фазы показало, что при полном заполнении поверхности платины адсорбированным оксидом углерода реакция не идет [69–71]. Однако при частичном освобождении поверхности, открывающей возможность диссоциативной адсорбции кислорода,

реакция осуществляется со значительной скоростью. Это доказывает возможность взаимодействия хемосорбированных на поверхности платины CO и атомов кислорода.

Применение $^{18}\text{O}_2$ и изучение изотопного состава образующегося CO_2 показало, что оксид углерода в ходе реакции не распадается и что поверхностный карбонат не является промежуточным веществом реакции [72].

При полном покрытии поверхности платины хемосорбированным в атомарной форме кислородом и введении газообразного CO образование CO_2 протекает с очень большой скоростью. Одновременно происходит и хемосорбция оксида углерода.

В соответствии с этим при рассмотрении механизма окисления оксида углерода надо учитывать возможность следующих элементарных стадий:



Из них может слагаться два реакционных маршрута. Первый — адсорбционный механизм Лэнгмюра—Хиншелвуда (LH) состоит из стадий 1), 2) и 4) и второй — ударный механизм Или—Ридиела (ER), включающий стадии 1) и 3). Основная дискуссия была связана с реальностью ударного механизма. Вопрос имеет принципиальное значение для объяснения и предвидения каталитического действия. Справедливость ударного механизма означает, что хемосорбированный кислород настолько реакционноспособен, что окисляемое вещество может вступить с ним во взаимодействие без активации его катализатором. В этом случае роль катализатора определяется только его воздействием на кислород, энергией связи и реакционной способностью атомов кислорода на его поверхности. Невозможность протекания реакции по ударному механизму означает, что наряду с активацией кислорода требуется и воздействие катализатора на окисляемое вещество. В этом случае возможно химическое взаимодействие CO с катализатором, способствующее образованию активированного комплекса, включающего одновременно катализатор и хемосорбированные на нем O и CO, т. е. реализуется слитный механизм.

Для выявления относительной роли ударного и адсорбционного маршрутов был использован метод отклика [73]. При резком изменении концентрации оксида углерода наблюдалось быстрое изменение скорости, за которым следовало медленное изменение. Естественно было приписать быстрое изменение механизму ER (ударному), а медленное — изменению скорости реакции между адсорбированными частицами (механизм LH). Это позволило раздельно измерить скорости образования CO_2 по данным маршрутам и установить их зависимость от условий проведения реакции. Оказалось, что скорость ударного маршрута пропорциональна давлению CO, но сложным образом зависит от величины поверхности, покрытой кислородом, возрастая пропорционально поверхности лишь в области очень малых покрытий. Неожиданной оказалась и температурная зависимость скорости, изображенная на рис. 7.7. В области низких температур (293–370 K) скорость растет с повышением температуры в соответствии со значением энергии активации $E = 30 \pm 4$ кДж/моль, при температурах 370–700 K скорость остается постоянной, а при дальнейшем повышении температуры снижается. Предположено, что попадающие на поверхность платины молекулы CO первоначально остаются слабосвязанными и могут перемещаться вдоль поверхности. Вероятность реакции определяется возможностью молекулы CO достигнуть атома кислорода на поверхности и прореагировать с ним до десорбции или прочного связывания. Эта вероятность пропорциональна скорости поверхностной диффузии, и при справедливости сделанного предположения наблюдаемая в области низких температур энергия активации является энергией активации диффузии.

В области средних температур вероятность реакции приближается к единице, т. е. каждая падающая на поверхность молекула CO успевает прореагировать. В результате при повышении температуры скорость реакции заметно не меняется.

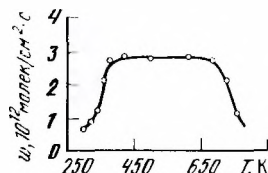
Раздельное измерение скоростей окисления CO по "ударному" и "адсорбционному" маршрутам на поликристаллической платине предприняли Пасия и сотр. [74], используя метод молекулярных пучков. Они нашли, что при протекании реакции по "адсорб-

ционному" маршруту энергия активации составляет 92 кДж/моль, взаимодействие же адсорбированного кислорода с СО из газовой фазы или из слабосвязанного состояния ("ударный" маршрут) протекает без энергии активации с вероятностью около 0,5.

В описанных выше работах термин "ударный механизм" используется формально. Если молекула СО из газовой фазы после удара о поверхность, покрытую кислородом, перемещается вдоль поверхности в слабосвязанной форме до хемосорбции на металле, после чего вступает в реакцию с кислородом, то механизм реакции надо признать адсорбционным, так как для реакции необходимо взаимодействие СО с катализатором.

Палладиевые катализаторы по каталитическому воздействию на реакцию окисления СО близки к платиновым. В ранних исследованиях механизма окисления СО на палладии было сделано заключение о протекании реакции между адсорбированными частицами СО и О (адсорбционный маршрут) и обнаружено сильное тормозящее влияние оксида углерода.

Рис. 7.7. Зависимость скорости окисления СО на поликристаллической платине от температуры



В последующих исследованиях предпочтение отдается "ударному" механизму. Так, Третьяков и сотр. [75], исследуя реакцию на палладии, очищенном в высоком вакууме, при давлении $1,3 \cdot 10^{-3}$ — 13 Па и температуре 350–770 К, пришли к выводу, что реакция сводится к взаимодействию СО газовой фазы с атомарно-адсорбированным кислородом. Это взаимодействие протекает без энергии активации с вероятностью 0,2, что свидетельствует о высокой реакционной способности атомов кислорода, адсорбированных на поверхности палладия, в случае справедливости предположения об ударном механизме реакции.

Наиболее полно окисление СО на палладии было исследовано Эртлем и сотр., которые в своих ранних работах [76–78], исследуя окисление СО на низкоиндексных гранях монокристалла палладия, также предполагали ударный механизм. Обнаруженная ими температурная зависимость (рис. 7.8) показывает, что хемосорбция СО блокирует поверхность и быстрая реакция становится возможной только после освобождения части поверхности для диссоциативной адсорбции кислорода. Наибольшей величины скорость реакции достигает в области полного покрытия поверхности атомами кислорода.

Результаты дальнейших исследований привели Эртла к мнению об отсутствии экспериментальных доказательств существования ударного (ER) механизма. Одним из основных доводов в пользу этого маршрута считалось быстрое протекание реакции при действии газообразного СО на поверхность катализатора, покрытую кислородом. Более точные эксперименты с использованием молекулярного пучка [79] показали, что реакция начинается не сразу и скорость достигает максимума после некоторого индукционного периода. На рис. 7.9 приведены результаты измерения скорости реакции и поверхностных концентраций атомов кислорода и молекул СО при действии пучка молекул оксида углерода на покрытую кислородом грань (111) при 374 К [79]. В момент пуска пучка СО скорость образования CO_2 равна нулю и, быстро возрастая, через 3 с достигает максимума. Такой результат ставит под сомнение выводы предшествующих работ о наличии ударного механизма с высоким, близким к единице, выходом CO_2 от числа ударяющихся о поверхность молекул СО. Результаты этих работ можно объяснить на основе адсорбционного механизма, учитывая, что отсчет времени проводился с недостаточным разрешением и индукционный период мог остаться незамеченным. Благодаря быстрой адсорбции падающих на поверхность молекул СО и последующему взаимодействию в адсорбированном состоянии с хемосорбированными атомами кислорода наблюдается высокая доля образования молекул CO_2 от числа ударяющихся о поверхность молекул СО. Эртл полагает, что сделанный вывод можно считать доказанным для палладиевых катализаторов и весьма вероятным для платиновых.

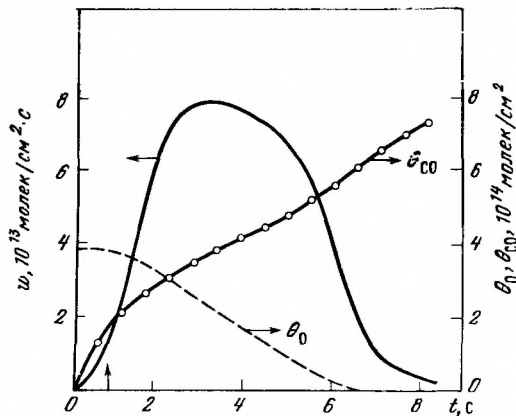
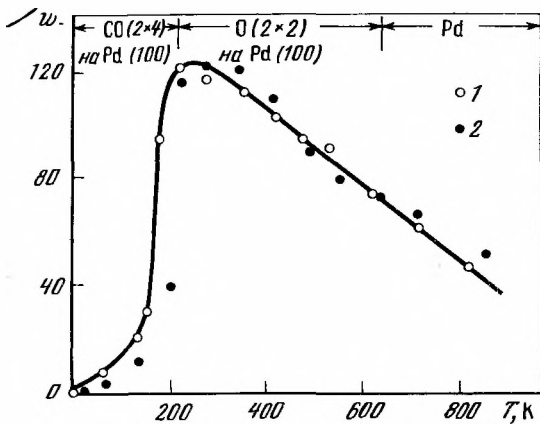
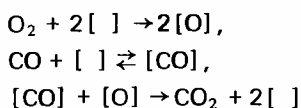


Рис. 7.8. Влияние температуры на скорость окисления CO на Pd (100) (1) и Pd (110) (2)

Рис. 7.9. Изменение со временем скорости образования CO₂ и поверхностной концентрации O и CO на Pd (111), покрытой адсорбированным кислородом, при действии молекулярного пучка CO (температура поверхности 374 K)

Существенным вопросом является корректность использования закономерностей, установленных для чистой поверхности платины при очень низких давлениях, при проведении реакции на реальных катализаторах при давлениях компонентов, близких к атмосферному. Хори и Шмидт [80] нашли, что в этих условиях вплоть до 1200 K поверхность платины покрыта полимолекулярной пленкой комплексов, образованных реагентами, и скорость реакции отличается от найденной для чистой поверхности платины. Маккарти и др. [81] изучали кинетику окисления CO при атмосферном давлении на катализаторе, содержащем 0,035% Pt, нанесенной на α -Al₂O₃. Они нашли, что при высоком содержании кислорода реакция протекает по ударному механизму и ее скорость пропорциональна p_{CO} , при высоких же давлениях оксида углерода окисление осуществляется по адсорбционному механизму и тормозится оксидом углерода. В данной работе было установлено протекание реакции в колебательном режиме в определенном интервале концентраций оксида углерода (рис. 7.10). Колебательный режим при окислении оксида углерода наблюдался рядом исследователей [46, 47, 82, 83]. Особенности этого явления рассмотрены выше при окислении водорода, где изложена сущность явления. Оно является следствием множественности стационарных состояний каталитической системы. При окислении CO по адсорбционному маршруту



кинетические порядки в отношении поверхностных концентраций промежуточных веществ [], [O] и [CO] для отдельных стадий различны. В этом случае при определенном соотношении констант скорости в некотором интервале давлений компонентов возможна множественность стационарных состояний, выражающаяся в резком изменении скорости реакции и проявлении гистерезиса [84]. Осуществление колебательного режима требует дополнительного накопления промежуточных веществ. Если ввести дополнительную обратимую стадию связывания одного из компонентов в результате адсорбции на неактивной части поверхности или диффузии в приповерхностный слой катализатора, то решение системы кинетических уравнений укажет на возможность колебательного режима при определенном соотношении значений констант скорости и давлений реагентов. Возникновение колебательных режимов может быть также связано с зависимостью энергии активации отдельных стадий от заполнения и с другими причинами, рассмотренными в разделе окисления водорода.

Каталитическая активность иридия исследовалась для граней (111) и (110) монокристалла [85–90], поликристаллического металла, а также нанесенного на оксид алюминия [91].

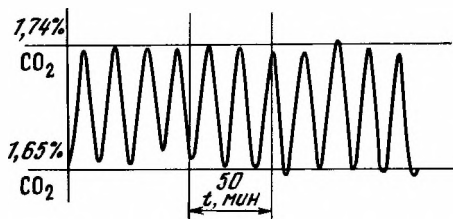
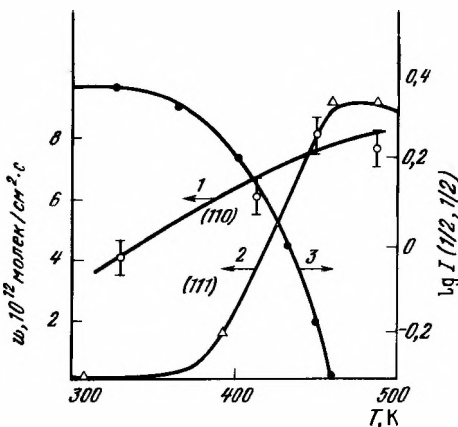


Рис. 7.10. Колебания скорости образования CO_2 на катализаторе $\text{Pt}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Рис. 7.11. Зависимость начальных скоростей образования CO_2 при действии CO на поверхность иридия, покрытую кислородом, от температуры

1 — грань (110); 2 — грань (111); 3 — изменение интенсивности дифракционных пятен ($1/2$, $1/2$), соответствующих структуре $(2 \times 1)\text{O}$ на $\text{Ir}(111)$



Высказывалось мнение, что, так же как и на ранее рассмотренных металлах, реакция между кислородом и CO протекает как по адсорбционному маршруту, так и по ударному маршруту при взаимодействии молекул CO газовой фазы с атомами кислорода на поверхности иридия. Адсорбционному маршруту отвечает энергия активации 46 ± 4 кДж/моль. Предэкспоненциальный множитель составляет 10^{-11} $\text{cm}^2/\text{c} \cdot \text{молек}$. Малая его величина может быть объяснена на основе предположения об островковом характере адсорбции. Для ударного маршрута энергия активации была найдена равной 4 ± 2 кДж/моль. Малая величина энергии активации указывает на высокую реакционную способность атомарного кислорода на поверхности иридия.

Хемосорбированный кислород в форме организованных структур поверхностных фаз менее реакционноспособен, чем беспорядочно расположенный на поверхности. Это наглядно проявляется при взаимодействии оксида углерода с хемосорбированным кислородом на гранях монокристалла иридия. На грани (110) при впуске оксида углерода наблюдается высокая скорость реакции, пропорциональная давлению CO и концентрации кислорода на поверхности и мало зависящая от температуры (рис. 7.11, кривая 1). Совершенно иначе обстоит дело для грани (111) (рис. 7.11, кривая 2).

При 330 К скорость образования диоксида углерода на грани (111) более чем на порядок ниже, чем на грани (110). При повышении температуры скорость взаимодействия возрастает и при 450 К сравнивается со скоростью на грани (110). В этом же интервале температур наблюдается разупорядочивание кислорода на грани (111), о чем можно судить по уменьшению интенсивности дифракционных пятен ($1/2$, $1/2$) структуры $(2 \times 1)\text{O}$, как показывает кривая 3 на рис. 7.11. Резкое возрастание скорости можно объяснить, предположив, что реакция осуществляется через линейный комплекс $\text{O} \dots \text{C} \dots \text{O}$, расположенный параллельно поверхности грани. Для его образования рядом с адсорбированным кислородом должны находиться на одной прямой два свободных места. В упорядоченном слое такая возможность исключается, но по мере разупорядочивания двумерной фазы вероятность такой ситуации возрастает. На основе сделанного предположения можно объяснить и высокую скорость реакции на микрофасетированной грани $\text{Ir}(110)$.

На других металлах платиновой группы окисление CO исследовано менее полно. Высокой активностью обладает родий. Кемпбелл и сотр. [92] изучали взаимодействие газообразного CO с кислородом, адсорбированным на родиевой проволоке при 360–779 К и давлении $5 \cdot 10^{-6}$ Па. Скорость реакции заметна при 360 К, достигает максимума при 440 К и в дальнейшем снижается вследствие ускорения десорбции CO . Авторы нашли, что все экспериментальные данные могут быть описаны, если предположить наличие только адсорбционного маршрута.

7.4.3. Конверсия СО с водяным паром

Для данной реакции в случае оксидно-железного катализатора Кульковой и Тёмкиным [93] был предложен стадийный механизм, включающий раздельное протекание процессов взаимодействия СО с кислородом поверхности катализатора с образованием CO_2 и окисление поверхности катализатора парами воды с образованием водорода. В противоположность этому японские исследователи [94] на основании измерения стехиометрических чисел реакции по методу Хориути [95] предположили, что лимитирующим этапом реакции конверсии является взаимодействие адсорбированных СО и H_2O или адсорбированной молекулы с газообразной.

Для выяснения этого вопроса Юрьева, Сергеева и автор [96] измерили скорость предполагаемых стадий и сравнили их со скоростью реакции для оксидно-железного катализатора, промотированного оксидом хрома при 590 К. По мере снятия кислорода

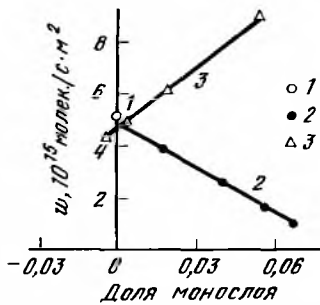


Рис. 7.12. Зависимость скоростей восстановления оксидно-железного катализатора оксидом углерода и окисления парами воды от количества удаленного кислорода по сравнению со стационарным составом

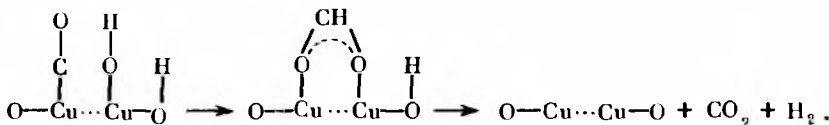
1 — скорость реакции конверсии при стационарном составе катализатора; 2 — скорость восстановления оксидом углерода; 3 — скорость окисления парами воды

с поверхности катализатора скорость его взаимодействия с СО с образованием CO_2 уменьшается, а скорость взаимодействия с водой с образованием водорода возрастает. При содержании кислорода на поверхности, отвечающем стационарному состоянию катализатора, скорости таких стадий становятся равными друг другу, а также равными независимо измеренной скорости реакции СО с водяным паром (рис. 7.12). Это доказывает справедливость стадийного механизма для реакции конверсии на оксидно-железном катализаторе. Стадийный механизм экспериментально доказан и для реакции изотопного обмена между водой и водородом на оксидно-железном катализаторе [97].

Однако для оксидно-медного катализатора, на котором реакция конверсии СО протекает при низких температурах (~ 470 К), измерение скоростей отдельных стадий, проведенное для хромита меди [98], показало, что они много меньше скорости каталитической реакции. Это позволило прийти к заключению о том, что реакция конверсии на катализаторах протекает не стадийно, а через активированный комплекс, включающий как молекулу СО, так и молекулу воды. Весьма вероятно, что в состав активированного комплекса входит и кислород катализатора. Можно предположить, что взаимодействие хромита меди с СО и с водой не может завершиться достаточно быстрым отщеплением CO_2 и водорода вследствие высоких энергий активации этих стадий, связанных с переходом двух электронов. Процесс значительно облегчается, если стадии протекают все одновременно на двух атомах меди, между которыми легко осуществляются переходы электронов.

Необходимость двух атомов меди подтверждается результатами исследования каталитической активности смешанных хромовых шпинелей, в которых часть ионов меди замещена магнием или кобальтом. В этом случае удельная каталитическая активность, отнесенная к одному иону меди, возрастает с увеличением содержания меди в соответствии с ростом вероятности появления соседнего иона меди.

Механизм реакции конверсии СО на медьсодержащих катализаторах можно представить следующей схемой [99]:



На малоактивных оксидах хрома и магния и на высокоактивных медьсодержащих катализаторах конверсия СО осуществляется через комплекс, включающий обе реагирующие молекулы. Образованию промежуточных поверхностных комплексов формиратного типа предшествует адсорбция воды в виде ОН-групп, а в случае медьсодержащих катализаторов — и СО в виде карбониллов меди.

7.5. ПОЛНОЕ ОКИСЛЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ НА ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Окисление парафинов на оксидных катализаторах протекает медленнее, чем окисление углеводородов других классов, а среди парафинов наименее реакционноспособным является метан. При низших температурах скорость каталитической реакции окисления парафинов существенно выше скорости восстановления поверхности катализатора окисляемым веществом, что указывает на преобладание слитного механизма. Методом ИК-спектроскопии было установлено наличие на поверхности соединений карбоксилатной структуры, вероятнее всего, форматов [100]. С повышением температуры при приближении к области стадийного механизма концентрация таких соединений резко снижается.

Это позволяет предположить, что на оксидных катализаторах полного окисления, содержащих на поверхности слабосвязанный кислород, первой стадией окисления метана является образование карбоксилатных комплексов за счет кислорода поверхности катализатора [61]. При стадийном механизме (выше 650 К) далее следует стадия разрушения этих комплексов с образованием углекислоты и воды. Заключительной стадией должно быть реокисление катализатора кислородом газовой фазы, что, как показано выше при рассмотрении окисления H_2 и СО, происходит сравнительно быстро.

Стадия разрушения карбоксилатных комплексов требует значительной энергии активации, так как включает разрыв связей кислорода с катализатором, вследствие чего скорость ее при снижении температуры быстро уменьшается и активная поверхность катализатора полностью покрывается карбоксилатными комплексами. В этих условиях разрушение карбоксилатных комплексов существенно ускоряется в присутствии кислорода. Можно было бы думать, что такое ускорение связано с их доокислением кислородом. Однако исследование с применением $^{18}O_2$ показало [101], что CO_2 , образующийся при разрушении карбоксилатных соединений, не содержит ^{18}O . Отсюда следует, что причину ускорения надо искать в сопряжении процессов разрыва связей кислород—катализатор при десорбции промежуточных карбоксилатных соединений и реокисления поверхности катализатора кислородом. Это сопряжение снижает энергию активации разрушения этих соединений, благодаря чему в области пониженных температур (для метана ниже 650 К) слитный механизм оказывается предпочтительным.

В соответствии со сказанным окисление метана на оксидных катализаторах схематично можно представить следующей совокупностью реакций:

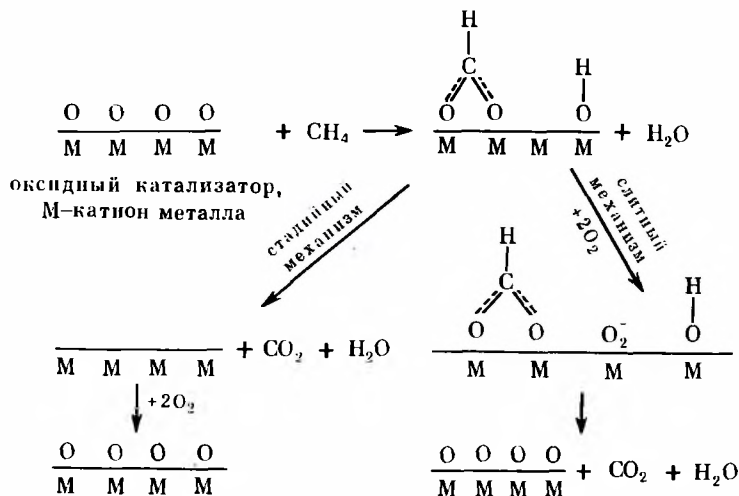


Таблица 7.3

Окисление нормальных парафинов на оксиде меди (I) в области слитного механизма (473 К) [67]

Углеводород R	$w, 10^{10}$ молек R/cm ² · с	$w, 10^{10}$ молек CO ₂ /cm ² · с	Углеводород R	$w, 10^{10}$ молек R/cm ² · с	$w, 10^{10}$ молек CO ₂ /cm ² · с
CH ₄	3,8	3,8	C ₄ H ₁₀	0,83	3,3
C ₂ H ₆	1,8	3,7	C ₅ H ₁₂	0,65	3,25
C ₃ H ₈	1,1	3,3	C ₆ H ₁₄	0,6	3,6

Таблица 7.4

Окисление нормальных парафинов на оксиде меди в области стадийного механизма (573 К, $p_{O_2} = 40$ Па, $p_R = 2,7$ Па) [61]

Углеводород R	$w, 10^{10}$ молек R/cm ² · с	$w, 10^{10}$ молек CO ₂ /cm ² · с	Углеводород R	$w, 10^{10}$ молек R/cm ² · с	$w, 10^{10}$ молек CO ₂ /cm ² · с
CH ₄	6	6	C ₅ H ₁₂	160	800
C ₂ H ₆	25	50	C ₆ H ₁₄	200	1200
C ₃ H ₈	82	246	C ₇ H ₁₆	210	1470
C ₄ H ₁₀	110	440	C ₈ H ₁₈	270	2160

При таких превращениях имеет место переход электронов на первых стадиях от кислорода на поверхности оксида к катионам металла и на последних стадиях в обратном направлении, от катионов к атомам кислорода, реокисляющим катализатор. При слитном механизме на последнем этапе кислород адсорбируется на поверхности катализатора, вероятно, в виде O₂⁻. В области стадийного механизма лимитирующей стадией является первичное взаимодействие углеводорода с катализатором и скорость реакции пропорциональна давлению парафина и не зависит от давления кислорода. В области слитного механизма медленной стадией становится разрушение карбоксилатных промежуточных соединений, покрывающих поверхность; под воздействием кислорода и наблюдается первый порядок по кислороду и нулевой по парафину.

Относительная скорость окисления различных углеводородов на одинаковых катализаторах измерялась в ряде исследований [102–105]. Поповский [106] обнаружил, что реакционная способность углеводорода тем больше, чем меньше средняя энергия одной связи. Голодец [107] предполагает, что скорость окисления углеводородов определяется энергией разрыва наименее прочной связи между атомами углерода. Соколовский [61] показал, что относительная скорость окисления углеводородов зависит от механизма реакции. Так, в случае парафинов в области слитного механизма скорость реакции, выражаемая числом молекул CO₂, образующихся в единицу времени, приблизительно постоянна (табл. 7.3). В области же стадийного механизма скорость окисления быстро возрастает с увеличением числа атомов углерода (табл. 7.4).

Постоянство скорости окисления парафинов в области слитного механизма связано с тем, что при взаимодействии с катализатором происходит фрагментация промежуточных карбоксилатных соединений, приводящая к покрытию поверхности одинаковыми комплексами, близкими к форматным. Скорость выделения CO₂ равна скорости разложения этих комплексов в присутствии кислорода и одинакова для всех парафинов. Повышенная скорость окисления парафинов C₇–C₈, по-видимому, связана с легкостью их окислительного дегидрирования; образующиеся олефины, как показано ниже, окисляются много быстрее парафинов.

При повышенных температурах в области осуществления стадийного механизма разрушение карбоксилатных соединений протекает относительно быстро и определяющей скоростью окисления является стадия связывания углеводорода на поверхности оксидного катализатора. В случае парафинов этот этап протекает тем быстрее, чем легче отщепляется один из атомов водорода.

Окисление непредельных соединений, так же как и парафинов, при низких температурах протекает по слитному механизму, а при повышенных – по стадийному. Ско-

рость их окисления, во всяком случае при небольшом числе атомов углерода, выше, чем парафинов, и изменяется в следующей последовательности:

алкины > алкены > ароматические > парафины.

Так, в ряду углеводородов C₆ относительные скорости окисления возрастают следующим образом:

n-гексан < бензол < гексен-1 < гексин-1
1 1,8 3,9 5

Циклизация не оказывает заметного влияния на реакционную способность.

Окисление непредельных соединений протекает через образование промежуточных поверхностных карбонатно-формиатных соединений на поверхности катализатора, причем происходит фрагментация исходных углеводородов. При низких температурах скорость окисления определяется разложением этих промежуточных соединений, ускоряемым кислородом. В области слитного механизма повышенная скорость окисления непредельных углеводородов связана с большей легкостью разрушения соответствующих карбоксилатных соединений. Кроме того, в случае непредельных углеводородов эти промежуточные соединения образуются на большей части поверхности.

При повышении температуры переход к стадийному механизму осуществляется при более низкой температуре, чем при окислении парафинов. Так, если для алканов он лежит при 625–675 К, то для алкенов – ниже 573 К и для алкинов – ниже 475 К. В области стадийного механизма разрушение карбоксилатных комплексов осуществляется относительно быстро без участия кислорода и скорость окисления определяется стадией взаимодействия окисляемого вещества с катализатором с образованием карбоксилатных комплексов за счет кислорода поверхности катализатора. Скорость образования этих комплексов не зависит от энергии связи С–Н, так как кинетический изотопный эффект при переходе к дейтерированным соединениям не наблюдается. Вероятнее всего, взаимодействие с катализатором включает разрыв π-составляющей двойной или тройной связи с последующим быстрым окислением и фрагментацией. Легкость разрыва π-связи возрастает при переходе от ароматических углеводородов к алкенам и далее к алкинам. От числа атомов углерода легкость этого взаимодействия не зависит, вследствие чего скорость окисления непредельных углеводородов в отличие от парафинов приблизительно одинакова для легких и тяжелых углеводородов как в области слитного механизма, так и в области стадийного [61].

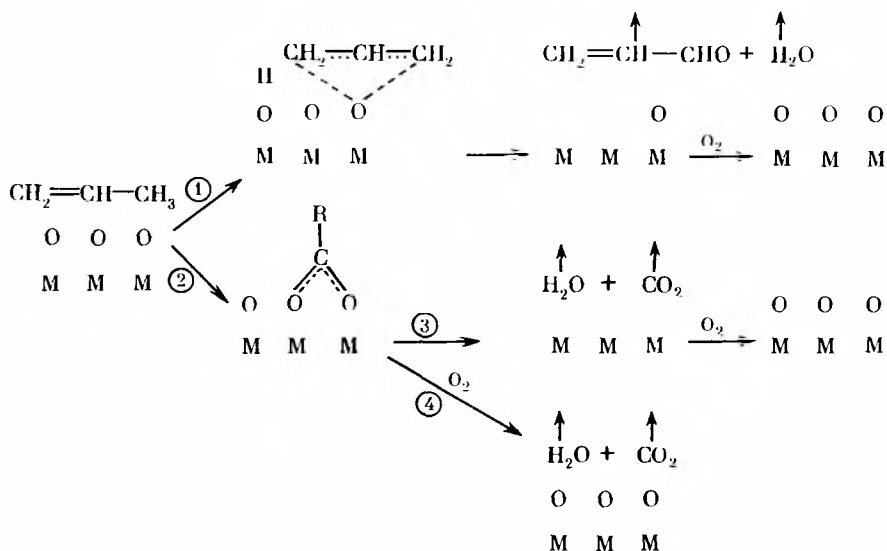
7.6. ПАРЦИАЛЬНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Каталитические процессы парциального окисления очень широко распространены в химической промышленности и служат для получения как кислородсодержащих органических соединений, так и продуктов окислительного дегидрирования, аммонолиза, изомеризации и других процессов.

Как уже указывалось, для реакций парциального окисления недопустимо присутствие на поверхности катализатора слабосвязанного кислорода из-за неизбежности дальнейшего окисления желаемых продуктов неполного окисления. Энергия связи кислорода на катализаторах парциального окисления должна быть выше 250 кДж/моль. Для взаимодействия со столь прочносвязанным кислородом окисляемого вещества необходима его активация в процессе взаимодействия с катализатором. Характер этого взаимодействия определяет как скорость реакции, так и природу образующихся продуктов. Если в реакциях глубокого окисления наиболее важным фактором, определяющим активность катализатора, является энергия связи катализатора с кислородом, то в реакциях парциального окисления решающее значение имеет характер взаимодействия с катализатором окисляемого вещества при обязательном отсутствии на поверхности катализатора слабосвязанного кислорода. При всей полезности этих установленных нами положений они недостаточны для подбора катализаторов парциального окисления, представляющего собой гораздо более сложную задачу, чем в случае полного окисления.

Широкие исследования взаимодействия окисляемого вещества с катализатором проведены оптическими, радиоспектроскопическими, изотопными, термодесорбционными и другими методами [108–112]. Было установлено, что в общем случае наблю-

дается образование двух типов поверхностных образований: прочносвязанных структур карбонатно-карбоксилатного типа, превращающихся далее в продукты глубокого окисления, и слабосвязанных соединений, являющихся предшественниками продуктов парциального окисления. В качестве примера ниже приведена схема окисления пропилена на оксидных катализаторах:



Образование продуктов парциального окисления (маршрут 1) происходит через слабосвязанную аллильную форму промежуточного взаимодействия с участием кислорода катализатора по стадийному механизму. Продукты глубокого окисления образуются в результате превращения карбонатно-карбоксилатных структур по стадийному (маршрут 2) или слитному (маршрут 3) механизму. Стадийный механизм парциального окисления пропилена (в акролеин) был показан для молибденсодержащих катализа-

Таблица 7.5

Сопоставление скоростей w (10^{10} молек $\text{C}_3\text{H}_6/\text{см}^2 \cdot \text{с}$) образования продуктов полного и парциального окисления в каталитической реакции и при восстановлении стационарного катализатора (0,1% C_3H_6 , 0,2% O_2 , 99,7% He)

Катализатор	T, K	Полное окисление		Парциальное окисление		Литература
		катализ	восстановление	катализ	восстановление	
CoMoO ₄	633	1,6	1,0	0,53	0,48	[111]
	663	2,9	1,6	0,90	0,80	
	683	3,5	2,0	0,95	0,90	
Fe ₂ (MoO ₄) ₃	633	5,3	3,7	0,70	0,84	[111]
	663	8,2	5,2	1,10	1,40	
PbMoO ₄	633	1,4	0,73	0,03	0,03	[111]
	663	4,5	1,3	0,04	0,03	
	683	4,7	1,6	0,03	0,03	
Bi ₂ (MoO ₄) ₃	633	11,0	5,0	48,00	42,00	[112]
	663	12,0	7,0	87,00	70,00	
BiMoFeCoNiO	543	0,14	0,12	5,00	4,90	[113]
	573	0,28	0,20	6,80	6,75	
	603	0,34	0,25	7,90	7,80	
MoTeO	663	6,5	4,3	47	44	[114]
	683	6,8	5,6	61	61	

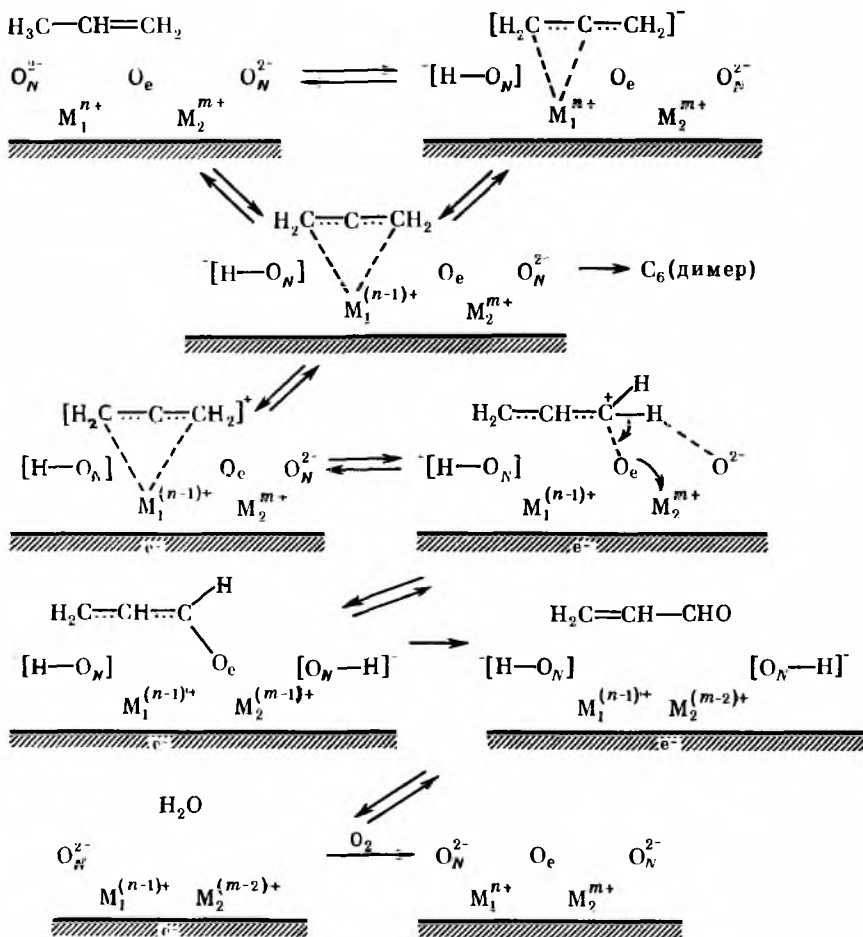


Рис. 7.13. Механизм активации молекулы пропилена и образования продуктов реакции на поверхности сложного оксидного катализатора

торов разнообразного химического состава прямым измерением скоростей катализа и восстановления (табл. 7.5).

Важнейшим с точки зрения предвидения каталитического действия оксидов в отношении реакций парциального окисления является вопрос о химической природе центров специфической активации окисляемых веществ с образованием промежуточных соединений — предшественников продуктов парциального окисления. На основании расчетных и экспериментальных результатов с учетом литературных данных Соколовским показано, что олефин активируется путем диссоциации C—H-связи с участием нуклеофильного кислорода (O_N) поверхности катализатора (рис. 7.13).

Следующий этап образования кислородсодержащих соединений — присоединение к окисляемому веществу кислорода катализатора. Этот кислород должен обладать электрофильными свойствами (O_e) и быть связанным с высокозарядным катионом. Существенное значение имеет заряд промежуточного аллильного комплекса, зависящий для многих оксидных систем от положения уровня Ферми [61].

Веньяминов, Щукин и автор [115] исследовали реакцию окислительного дегидрирования бутилена на железосурьмяном оксидном катализаторе при 698 К. Исследование проведено импульсным методом в виброожиженном слое катализатора в условиях, исключающих хроматографическое разделение.

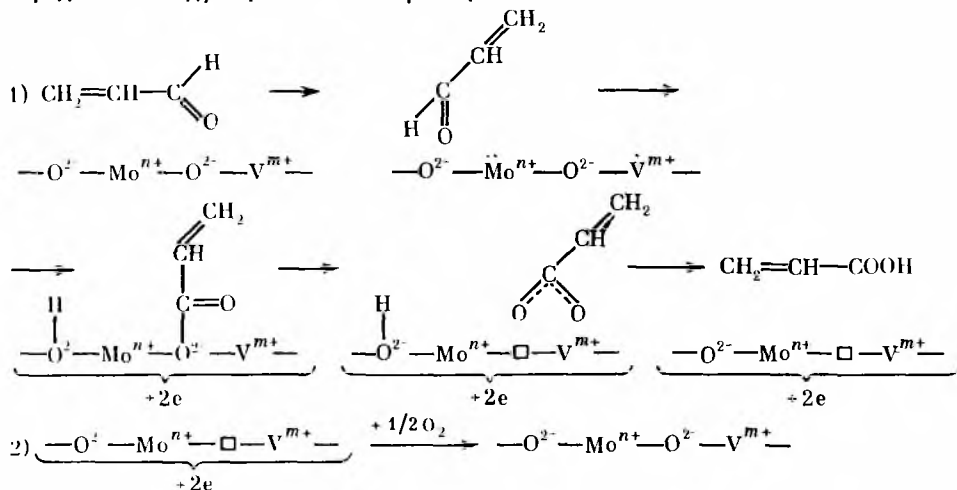
Если за исходное принять состояние катализатора после прогрева в воздухе, то переход к стационарному состоянию в условиях реакции (приблизительно по 0,5%

бутилена, дивинила и кислорода в гелии) сопровождается удалением из катализатора кислорода в количестве около половины монослоя. В стационарном состоянии скорости восстановления поверхности бутиленом и окисления кислородом совпадают со скоростью каталитической реакции (рис. 7.14). При повышенном содержании кислорода на поверхности катализатора скорость окисления бутилена много выше, чем в стационарном состоянии, но окисление приводит к преимущественному образованию оксида углерода и воды. По мере удаления кислорода возрастает скорость связывания кислорода, уменьшается скорость окисления бутилена, а избирательность образования дивинила увеличивается до постоянной величины: $\sim 95\%$.

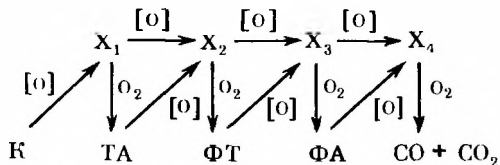
Эти результаты позволяют прийти к заключению, что рассматриваемая реакция на железосурьмяном оксидном катализаторе протекает по стадийному механизму, а содержание кислорода на поверхности катализатора оказывает сильное влияние как на скорость, так и на направление окисления бутилена. Это, по-видимому, связано со значительным влиянием поверхностной концентрации кислорода на энергию его связи с катализатором.

Андрушкевич и др. [116, 117] исследовали механизм окисления акролеина на оксидном ванадий-молибденовом катализаторе. В интервале температур 413–553 К основным продуктом реакции является акриловая кислота, селективность по ней составляет 98–94%, селективность по оксиду углерода не превышает 6%. Скорости образования акриловой кислоты при катализе и восстановлении близки (табл. 7.6), что указывает на участие кислорода катализатора в образовании продукта парциального окисления по механизму попеременного окисления–восстановления. Скорости образования оксидов углерода при восстановлении на 30–50% ниже, чем при катализе, что свидетельствует об участии в образовании оксидов углерода наряду с кислородом катализатора и кислорода газовой фазы.

На основании этих результатов, а также ИК-спектроскопического и термодесорбционного изучения взаимодействия акролеина с ванадий-молибденовым катализатором предложен следующий механизм реакции:



Ябров и Иванов [118] использовали метод отклика для изучения механизма окисления *o*-ксилола на ванадий-титановых катализаторах. При взаимодействии *o*-ксилола с катализатором образуются прочные окисленные поверхностные структуры. Продукты парциального и деструктивного окисления выделяются при действии молекулярного кислорода на эти структуры. Результаты позволяют сформулировать приближенную модель механизма окисления *o*-ксилола:



где К — о-ксилол; ТА — о-толуиловый альдегид; ФТ— фталид; ФА — фталевый ангидрид.

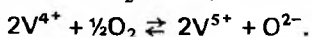
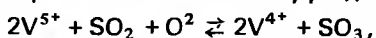
Модель позволяет объяснить параллельное образование продуктов [119] через последовательное окисление промежуточных веществ на поверхности катализатора.

При окислении о-ксилола на пентаоксиде ванадия наблюдается подобная схема механизма реакции, но образование продуктов идет при участии кислорода катализатора [120].

7.7. ОКИСЛЕНИЕ ДИОКСИДА СЕРЫ

Окисление диоксида серы в промышленности осуществляют на ванадиевых катализаторах. Активный компонент имеет сложный состав и в первом приближении состоит из сульфо- и пиросульфованадатов калия, растворенных в избытке пиросульфата калия. В условиях реакции активный компонент находится в расплавленном состоянии на поверхности твердого носителя, обычно кремнезема. Жидкое состояние активного компонента обуславливает протекание реакции в объеме расплава через предварительное растворение газообразных компонентов.

Высказывалось мнение, что окисление диоксида серы на ванадиевых катализаторах протекает по механизму раздельного взаимодействия:



Первая стадия протекает с большой скоростью, и (по данным Марса и Мессена [121]) в условиях реакции достигается равновесие между ее участниками, наблюдаемая скорость окисления SO_2 определяется скоростью второй стадии [8]. Дальнейшие исследования показали, однако, что дело обстоит сложнее.

Раздельное измерение скоростей восстановления и окисления катализатора стационарного состава с контролем концентрации V^{4+} по интенсивности сигнала ЭПР показало, что скорости предполагаемых стадий при температуре выше 720 К много меньше скорости каталитической реакции [122]. Кроме того, в преобладающей области условий скорость взаимодействия кислорода с V^{4+} пренебрежимо мала. Это позволяет заключить, что каталитическая реакция протекает по другому пути, не связанному с изменением валентного состояния ванадия, т.е. по ассоциативному механизму.

Таблица 7.6

Сопоставление скоростей катализа, восстановления и окисления на V—Мо-оксидном катализаторе

T, К	Состав исходной смеси, об. %		Режим работы	Степень превращения x, %	Скорость реакции w, 10^{10} молек $C_3H_4O/cm^2 \cdot c$	
	$C_3H_4O_2$	O_2			$C_3H_4O_2$	$CO + CO_2$
413	0,13	0,26	Катализ	7,5	1,01	0,052
	0,15	—	Восстановление	6,8	0,98	0,034
	—	0,30	Окисление	—	—	0,030
453	0,10	0,20	Катализ	35,4	5,67	0,094
	0,10	—	Восстановление	32,8	5,03	0,074
	—	0,20	Окисление	—	—	0,040
533	0,15	0,30	Катализ	54,0	29,0	1,07
	0,15	—	Восстановление	48,0	27,0	0,60
	0,15	0,30	Катализ	53,5	28,5	1,05
553	0,06	0,12	Катализ	64,0	13,1	0,74
	0,06	—	Восстановление	61,0	12,0	0,59
	0,06	0,12	Катализ	63,5	12,7	0,74

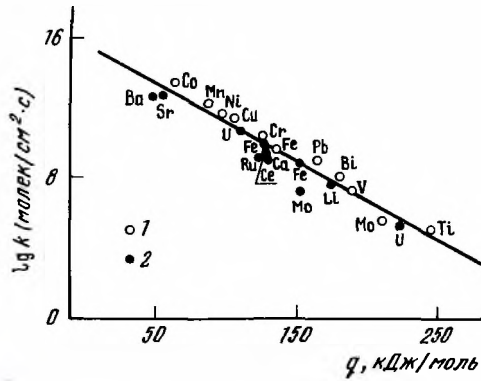
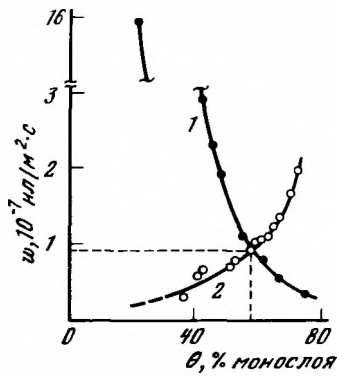
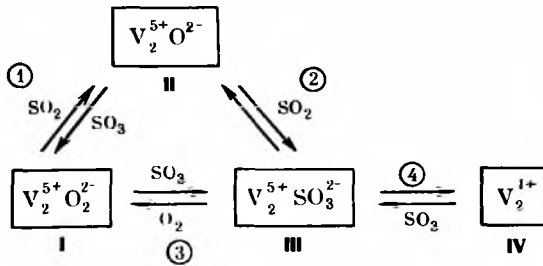


Рис. 7.14. Зависимость скоростей восстановления бутиленом (1) и окисления кислородом (2) оксидного железосурьмяного катализатора от степени восстановления θ при 698 К

Рис. 7.15. Зависимость скоростей изотопного обмена кислорода и азота от теплоты адсорбции 1 — обмен O_2 на оксидах; 2 — обмен N_2 на Fe, Ru и нитридах металлов (573 К, 13 гПа)

Более детальные исследования [123] позволили предложить следующую схему механизма:



Здесь символами обозначены биядерные комплексы ванадия, имеющие сложное строение и координирующие, кроме указанных, сульфатные и пиросульфатные лиганды.

Окисленная форма ванадия в форме биядерного пероксидного комплекса I реагирует последовательно (через комплекс II) с двумя молекулами SO_2 с образованием сульфитного комплекса III. Дальнейшее взаимодействие с растворенным молекулярным кислородом может быть представлено как согласованный перенос двух электронов от лиганда SO_3^{2-} к O_2 в координационной сфере комплекса с образованием первоначальной пероксидной формы.

С уменьшением конверсии и температуры степень восстановления ванадия растет, так как начинает преобладать внутримолекулярное окисление сульфитного комплекса с образованием соединения четырехвалентного ванадия IV, которое легко кристаллизуется [124] и не участвует в катализе.

7.8. ИЗОТОПНЫЙ ОБМЕН АЗОТА

Как мы видели на примере кислорода, изотопный обмен, являясь простейшей каталитической реакцией, в то же время оказывается эффективным методом для изучения активации молекул и состояния адсорбированных частиц на поверхности катализатора. В отношении к азоту эта реакция приобретает особенно большое значение.

Ввиду чрезвычайно высокой энергии связи в молекуле N_2 число реакций с участием азота очень ограничено. Если исключить образование нитридов при взаимодействии азота с некоторыми металлами, то водород является практически единственным веществом, способным взаимодействовать с азотом. В свете сказанного изотопный обмен азота приобретает особенно большой интерес как дополнительная реакция,

Таблица 7.7

Кинетические характеристики изотопного обмена азота [126–128]

Катализатор	n	E , кДж/моль	k_3/k	$\lg k$ (молек/см ² ·с) при 573 К, 13 ГПа
Li ₃ N	0,4	175	1,0	7,6
Ca ₂ N	0,7	130	0,6	9,0
Sr ₂ N	0,8	55	0,8	12,5
BaN _{0,6}	0,6	50	0,7	12,4
CeN	0,5	130	1,0	8,8
α -U ₂ N ₃	0,5	226	1,0	5,1
UW _{1,7}	0,5	105	0,9	10,7
Mo ₂ N	0,5	155	1,0	7,0
Fe	0,5	130	1,0	10,1
Ru	0,7	125	—	8,6

расширяющая возможности изучения реакционной способности молекулы азота в каталитических превращениях.

Впервые изотопный обмен азота проведен Йорисом и Тейлором в 1939 г. [125], и к настоящему времени в этой реакции исследовано большое число различных каталитических систем. В значительной мере интерес к изотопному обмену N₂ связан с выяснением механизма синтеза аммиака, в связи с чем особенно большое число работ посвящено железу и промотированному железному катализатору, который по своей практической ценности превосходит все другие катализаторы.

Помимо Fe, исследованы металлы: Cr, Co, Ni, Cu, Mo, Ru, Ta, W, Re, Os, краткая сводка о каталитических свойствах которых содержится в работе [29]. Однако значительная часть таких исследований носит качественный характер и не содержит детального анализа кинетики и механизма обмена. Кроме того, следует отметить, что реакция изотопного обмена азота является весьма чувствительной к присутствию различных каталитических ядов, в том числе кислородсодержащих соединений, что создает серьезные трудности для получения надежных результатов, особенно в случае металлических катализаторов.

В последние годы проведено систематическое изучение нитридов металлов. Это значительно расширило круг надежно исследованных объектов и позволило выявить существенную общность как в механизме обмена, так и в закономерностях активации молекул O₂ и N₂ [126].

Данные по изотопному обмену азота, приведенные к сопоставимым условиям, представлены в табл. 7.7. В общем случае на металлах и нитридах наблюдаются те же три типа механизма, что и в обмене кислорода. Доминирующим, как и для кислорода на оксидах, является обмен третьего типа, который проявляется в чистом виде, либо его доля, k_3/k , является подавляющей. Стадийная природа этого механизма подтверждается прямыми измерениями скоростей стадий адсорбции и десорбции азота и их совпадением со скоростью обмена, как это видно из табл. 7.8 на примере нитридов урана и стронция.

Порядок реакции изотопного обмена азота близок к 0,5. Более высокое значение n в некоторых случаях обусловлено дополнительным вкладом обмена первого и второго типов. Как и в случае кислорода, энергия активации изотопного обмена азота совпадает с теплотой адсорбции N₂.

На рис. 7.15 показана зависимость скорости изотопного обмена от теплоты адсорбции азота [126]. С уменьшением величины q каталитическая активность в отношении обмена возрастает приблизительно в 10⁸ раз, достигая на нитридах стронция и бария на несколько порядков более высокого значения, чем в случае железа.

На этом же рисунке представлены данные по изотопному обмену O₂ на оксидах. Видно, что в обоих случаях имеет место единая зависимость от q . Хотя энергия диссоциации молекулы азота на 460 кДж/моль больше, чем кислорода, скорости обмена N₂ и O₂ при равных теплотах адсорбции совпадают. Такое совпадение свидетельствует о том, что при диссоциативном связывании поверхностью молекул как N₂, так

Таблица 7.8

Сопоставление скоростей адсорбции, десорбции и изотопного обмена азота ($p_{N_2} = 53$ Па)

Нитрид	T, К	w, 10^{11} молек/см ² · с		
		адсорбция	десорбция	обмен
α -U ₂ N ₃	908	10	12	11
	881	5,3	5,5	5,6
	833	0,85	0,88	0,86
Sr ₂ N	673	11	12	13
	643	6,5	6,7	6,8
	607	3,8	3,8	4,2

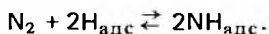
и O₂ происходит весьма полная компенсация энергии, необходимой для разрыва связей в этих молекулах, за счет энергии, выделяющейся при взаимодействии атомов с поверхностью. Другими словами, теплота адсорбции является практически единственным энергетическим барьером для равновесного процесса адсорбции–десорбции, приводящего к изотопному обмену, тогда как энергия активации адсорбции составляет небольшую величину [129].

Известно, что оксиды, подвергнутые предварительной вакуумной обработке при 600–800 К, приобретают каталитическую активность в отношении низкотемпературного гомомолекулярного обмена 1-го типа. Этот обмен осуществляется по слитному механизму благодаря перераспределению связей в четырехатомном комплексе, состоящем из двух молекул водорода, координированных на поверхностной анионной вакансии [14].

В случае азота низкотемпературный обмен не имеет места. Его не удастся наблюдать ни на нитридах, ни на металлах, несмотря на то что на некоторых образцах происходит значительная адсорбция N₂ в молекулярной форме, которая сохраняется на поверхности до температуры 400–450 К. По-видимому, это является следствием значительно большей стабильности молекулы N₂, что делает невозможным перераспределение связей между атомами N в области низких температур.

Отметим, что молекулярная форма азота не активна также и в реакции синтеза аммиака.

В литературе в течение длительного времени обсуждается вопрос о влиянии водорода на изотопный обмен N₂, особенно в отношении железных катализаторов. Дискуссия вызвана тем, что рядом авторов, начиная с Тейлора [125], обнаружено ускорение реакции обмена при введении в систему водорода. Это дает основание предполагать, что изотопный обмен азота в данном случае протекает по новому маршруту, который включает участие гидрированных форм азота, например по реакции

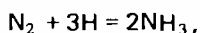


Однако детальное исследование этого вопроса показало, что ускоряющее действие водорода связано не с изменением механизма обмена, а с нейтрализацией отравляющего действия примесей кислорода, присутствующих на поверхности железа [130]. При тщательном восстановлении катализатора водород не влияет на скорость обмена.

В случае рутения, а также некоторых нитридов водород оказывает дезактивирующее действие, которое иногда носит резко выраженный характер в отношении как изотопного обмена азота, так и реакции синтеза аммиака. Это обусловлено образованием прочной связи водорода с поверхностью, что препятствует адсорбции азота. Дезактивирующее влияние водорода подробно изучено на нитриде урана, где оно носит обратимый характер [131].

7.9. СИНТЕЗ АММИАКА

В отношении реакции



представляющей собой обратимый слабозкотермический процесс, существенную каталитическую активность проявляют металлы и нитриды металлов.

Данному каталитическому процессу посвящена обширная литература, включающая ряд обзоров и монографий, глубоко и подробно освещающих развитие исследований в этой области катализа, вопросы кинетики и механизма каталитической реакции, технологии промышленных катализаторов и их практического использования [132–138]. Исследования по катализу реакции синтеза аммиака сыграли большую роль в развитии науки о катализе — ряд фундаментальных методов исследования и принципиальных положений теории были развиты и внесены в гетерогенный катализ благодаря этим исследованиям.

Высокой удельной каталитической активностью в отношении реакции синтеза аммиака (и обратного процесса — разложения аммиака) обладают Fe, Ru, Os, Re, нитрид урана $UN_{1,7}$ [126, 127, 131, 139–143]. Меньшую, но сопоставимую по порядку величины активность имеют нитриды церия и молибдена [126, 127, 131], а также W и Mn [139], которые в условиях реакции, вероятно, также образуют нитриды. Активность других исследованных элементов и их соединений, согласно имеющимся в литературе данным, намного ниже. В этом случае достаточно отчетливо проявляется периодическая зависимость каталитических свойств элементов от порядкового номера элемента в системе Менделеева [140, 141].

Как было показано [142], существенное значение для каталитической активности железа в отношении реакции синтеза аммиака имеет поверхностная структура катализатора. Различие в активности разных граней монокристалла железа превышает два порядка. Наиболее активна поверхность Fe (111).

Промышленный катализатор представляет собой пористое железо, получаемое восстановлением магнетита, сплавленного с малыми добавками Al_2O_3 , CaO, K_2O — так называемыми промоторами. Восстановленный катализатор состоит из частиц металлического железа размером около 30 нм, основную часть поверхности которых занимают промоторы. И только малая доля ее, представляющая высокоактивными участками металла, свободна и доступна для каталитической реакции [134–137, 144, 145]. Эта важная особенность распределения компонентов в промышленных катализаторах синтеза аммиака впервые была выявлена исследованиями Эмметта и Брунауэра, предложивших для этих целей количественные адсорбционные методы [144], и в настоящее время подтверждена методами электронной спектроскопии [134, 145]. Промоторы способствуют формированию и сохранению в условиях реакции данной активной структуры железного катализатора и оказывают определенное влияние на электронные свойства поверхности металлического железа [134–138, 146].

Общепринятая в настоящее время теория кинетики каталитической реакции синтеза аммиака создана трудами Тёмкина [147–149]. Она содержит два основных положения: 1) лимитирующей стадией реакции является хемосорбция азота, так что степень заполнения поверхности адсорбированным азотом определяется условием его равновесия с водородом и аммиаком в газовой фазе; 2) энергия активации и теплота адсорбции азота линейно зависят от степени заполнения поверхности азотом и изменение величины энергии активации составляет некоторую постоянную долю α от изменения теплового эффекта адсорбции. На основе этих положений теории было получено известное уравнение Тёмкина–Пыжева [147]

$$w = k_1 p_{N_2} (p_{H_2}^3 / p_{NH_3}^2)^\alpha - k_2 (p_{NH_3}^2 / p_{H_2}^3)^{1-\alpha}. \quad (7.5)$$

В настоящее время хорошо показана справедливость предпосылок теории и применимость уравнения (7.5) во всех практически важных случаях, когда реакция в целом не слишком далека от равновесия.

Вместе с тем развитая Тёмкиным кинетическая теория реакции по существу не касалась важного вопроса о механизме лимитирующего этапа. Оставалось неясным, протекает ли каталитическая реакция путем хемосорбции азота в молекулярной форме и дальнейшего разрыва связи между атомами азота благодаря взаимодействию с водородом подобно тому, как это, вероятно, происходит при низкотемпературной фиксации азота соединениями переходных элементов [150], или она осуществляется в результате диссоциативной адсорбции азота на поверхности катализатора. Кинетическое поведение реакции не передает существенные особенности ее механизма, и мнения исследователей по этому вопросу расходились.

Прояснению данного вопроса в большой степени способствовали исследования

Таблица 7.9

Скорости каталитического синтеза аммиака и гомомолекулярного изотопного обмена азота

Катализатор	T, К	Концентрация аммиака, об.%	p*, Па	w _c , 10 ¹⁵ молек NH ₃ /м ² ·с		w _{обм} , 10 ¹⁵ молек N ₂ /м ² ·с
				экспериментальное значение	вычислено по уравнению (7.6)	
Fe	623	0,22	1600	26	42	1,4
Се	673	0,22	6,500	4,2	3,7	0,63
Mo ₂ N	748	0,054	2800	15	14	0,85

Примечание. Скорости синтеза измерены при стехиометрическом составе азото-водородной смеси и ее общем давлении, равном 0,1 МПа.

по изотопному обмену азота на металлах и нитридах металлов, о которых уже говорилось в предыдущем разделе [126, 127, 131, 128, 130, 151]. Было найдено, что на железе и промышленном железном катализаторе, рутении и большом числе нитридов металлов гомомолекулярный обмен азота и обмен адсорбированного азота с газообразным азотом протекают по единому механизму — адсорбционно-десорбционному. Этот результат свидетельствует о диссоциативном механизме адсорбции азота. Было показано далее, что скорости обмена и синтеза аммиака количественно удовлетворяют соотношению, основанному на представлении о диссоциативной адсорбции азота как лимитирующем этапе каталитической реакции [126, 127, 131, 152],

$$w_c = w_{обм} (p/p^* - 1), \quad (7.6)$$

где w_c — скорость каталитического синтеза аммиака, измеренная при парциальном давлении азота в реакционной смеси p ; p^* — летучесть адсорбированного на катализаторе азота при синтезе; $w_{обм}$ — скорость гомомолекулярного изотопного обмена при давлении азота, равном p^* . Совпадение экспериментальных значений скорости синтеза и вычисленных по уравнению (7.6) иллюстрируется данными, приведенными в табл. 7.9. Для железа данный вывод о механизме каталитической активации азота подтвержден исследованиями адсорбции азота и каталитической реакции, проведенными с помощью методов электронной спектроскопии [134].

Несмотря на достигнутую ясность в понимании механизма каталитического процесса, необходимы дальнейшие исследования этой важной реакции гетерогенного катализа, направленные на поиск новых, более активных систем на основе сплавов металлов, выяснение глубокого механизма отдельных стадий, структуры активных участков поверхности катализаторов, природы модифицирующего действия добавок.

Приведенные результаты исследования механизма охватывают ограниченное число реакций, но они позволяют сделать некоторые обобщающие выводы. Осуществление реакции по тому или иному механизму зависит от природы реакции, катализатора, условий ведения процесса и условий предварительной обработки катализатора, определяющих его состав. Для реакций, протекающих при повышенных температурах, преобладает стадийный механизм. По стадийному механизму осуществляются практически все реакции селективного окисления (исключение составляет реакция окисления о-ксилола во фталевый ангидрид). При переходе к низким температурам начинают превалировать слитные механизмы. Для некоторых реакций переход к этому механизму проявляется в изломе на аррениусовском графике с резким снижением энергии активации в области низких температур.

Было бы полезно распространить исследования стадийности механизма реакций на возможно большее число процессов и катализаторов. Выявление круга реакций, протекающих по стадийному механизму, позволит разделить влияние вариаций состава на скорость отдельных стадий и стационарное состояние поверхности катализаторов и благодаря этому облегчит выявление общих закономерностей регулирования каталитических свойств.

Не менее важно и изучение реакций, протекающих не по стадийному механизму,

а по пути образования сложных активированных комплексов, включающих оба реагирующих вещества. Выявление состава таких активированных комплексов и природы тех локальных химических изменений поверхности катализатора, с участием которых осуществляется этот реакционный путь при низких температурах, представляет наряду с познавательным очень большой практический интерес.

ЛИТЕРАТУРА

1. Воеводский В.В., Волькенштейн Ф.Ф., Семенов Н.Н. — В кн.: Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности. М.: Изд-во АН СССР, 1951, с. 423–440.
2. Поляков М.В. — Журн. Рус. физ.-хим. о-ва, 1927, т. 59, с. 847–849.
3. Поляков М.В. — Журн. физ. химии, 1932, т. 3, с. 201–203.
4. Поляков М.В. — Успехи химии, 1948, т. 17, № 3, с. 351–369.
5. Богоявленская М.А., Ковальский А.А. Журн. физ. химии, 1946, т. 20, № 11, с. 1325–1331.
6. Wagner S., Hauffe K. — Ztschr. Elektrochem., 1938, Bd. 44, S. 172.
7. Брунс Б.П. — Журн. физ. химии, 1947, т. 21, № 9, с. 1011–1017.
8. Боресков Г.К. Катализ в производстве серной кислоты. М.; Л.: Госхимиздат, 1954. 348 с.
9. Ройтер В.А. — Кинетика и катализ, 1960, т. 1, № 1, с. 63–68.
10. Roiter V.A. — In: Actes 2^e Congr. intern. catal. P.: Technip, 1961, t. 1, p. 759–770.
11. Ройтер В.А. Введение в теорию кинетики и катализа. Киев: Изд-во АН УССР, 1962. 184 с.
12. Ройтер В.А., Юза В.А. — Кинетика и катализ, 1962, т. 3, № 3, с. 343–352.
13. Боресков Г.К. — Успехи химии, 1968, т. 37, № 8, с. 1462–1491.
14. Borekov G.K. — Adv. Catal., 1964, vol. 15, p. 285–339.
15. Брунс Б.П. Исследование в области кинетики и механизма каталитических процессов на двуокиси марганца: Дис. . . д-ра хим. наук. М.: ВНИИ антибиотиков, 1955.
16. Batist P.H.A., Kapteijns C.J., Lippens V.C., Schuit G.C.A. — J. Catal., 1967, vol. 7, N 1, p. 33–49.
17. Музыкантов В.С., Поповский В.В., Боресков Г.К. — Кинетика и катализ, 1964, т. 5, № 4, с. 624–629.
18. Музыкантов В.С., Поповский В.В., Боресков Г.К. — В кн.: Глубокий механизм каталитических реакций. М.: Наука, 1968, с. 155–159. (Проблемы кинетики и катализа; Т. 12).
19. Borekov G.K., Muzykantov V.S. — Ann. N.Y. Acad. Sci., 1973, vol. 213, p. 137–160.
20. Боресков Г.К., Музыкантов В.С. Исследование окисных катализаторов окисления с помощью реакций изотопного обмена кислорода: Совещ. по изотопному обмену на твердых катализаторах, Новосибирск, апр. 1973: Препр. № 2. Новосибирск, 1973. 35 с.
21. Боресков Г.К., Касаткина Л.А. — Успехи химии, 1968, т. 37, № 8, с. 1462–1491.
22. Borekov G.K. — In: Catalysis: Science and technology. V. etc.: Springer, 1982, vol. 3, p. 39–137.
23. Винтер Э. — В кн.: Катализ. Исследование поверхностей катализаторов. М.: Изд-во иностр. лит., 1960, с. 238–290.
24. Поповский В.В., Боресков Г.К. — Кинетика и катализ, 1960, т. 1, № 4, с. 566–575.
25. Дзисяк А.П., Боресков Г.К., Касаткина Л.А., Кочурихин В.Е. — Кинетика и катализ, 1961, т. 2, № 3, с. 386–393.
26. Музыкантов В.С., Панов Г.И. — Кинетика и катализ, 1972, т. 13, № 2, с. 350–357.
27. Бродский А.И. Химия изотопов. М.: Изд-во АН СССР, 1957. 595 с.
28. Рогинский С.З. Теоретические основы изотопных методов изучения химических реакций. М.: Изд-во АН СССР, 1956. 611 с.
29. Одзвки А. Изотопные исследования гетерогенного катализа. М.: Атомиздат, 1979. 232 с.
30. Музыкантов В.С., Панов Г.И., Боресков Г.К. — Кинетика и катализ, 1973, т. 14, № 4, с. 948–955.
31. Novakova J. — Catal. Rev., 1970, vol. 4, N 1, p. 77–114.
32. Winter E.R.S. — J. Chem. Soc. A, 1968, N 12, p. 2889–2902.
33. Winter E.R.S. — J. Chem. Soc. A, 1969, N 12, p. 1832–1835.
34. Кембол Ч. — В кн.: Катализ: Вопросы избирательности и стереоспецифичности катализаторов. М.: Изд-во иностр. лит., 1963, с. 247–292.
35. Muzykantov V.S., Borekov G.K., Panov G.I. — React. Kinet. and Catal. Lett., 1974, vol. 1, N 3, p. 315–319.
36. Музыкантов В.С. К вопросу о равенстве энергии активации гетерообмена и теплоты хемосорбции молекулярного кислорода на окислах. Новосибирск: Ин-т катализа СО АН СССР, 1972. 5 с. (Адсорбированный кислород в катализе: Всесоюз. семинар: Препр. № 12).
37. Поповский В.В., Боресков Г.К., Музыкантов В.С., Сазонов В.А. — Кинетика и катализ, 1969, т. 10, № 4, с. 788–795.
38. Сазонов В.А., Поповский В.В., Боресков Г.К. — Кинетика и катализ, 1968, т. 9, № 2, с. 307–311.
39. Боресков Г.К., Поповский В.В., Сазонов В.А. — В кн.: Основы предвидения каталитического действия: Тр. IV Междунар. конгр. по катализу. М.: Наука, 1970, т. 1, с. 343–354.
40. Музыкантов В.С., Чешкова К.Ц., Боресков Г.К. — Кинетика и катализ, 1973, т. 14, № 3, с. 664–666.
41. Мамедов Э.А., Поповский В.В., Боресков Г.К. — Кинетика и катализ, 1969, т. 10, № 4, с. 852–861.
42. Боресков Г.К., Поповский В.В., Мамедов Э.А. — Докл. АН СССР, 1971, т. 197, № 2, с. 373–376.
43. Weinberg W.H., Merrill R.P. — J. Catal., 1975, vol. 40, N 2, p. 268–280.

44. Хасин А.В., Боресков Г.К. — Кинетика и катализ 1969, т. 10, № 3, с. 613—620.
45. Boreskov G.K. — J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1954, t. 51, N 11/12, p. 759—768.
46. Bausch H., Fieguth P., Wicke E. — Chem.-Ing.-Techn., 1972, Bd. 44, N 7, S. 445—451.
47. Veusch H., Fieguth P., Wicke E. — Chem. react. eng.: 1st Intern. symp., 1970. Wash. (D.C.), 1972, p. 615—621.
48. Беляев В.Д., Слинько М.М., Тимошенко В.И., Слинько М.Г. — Кинетика и катализ, 1973, т. 14, № 3, с. 810—811.
49. Kurtanek Z., Scheintuch M., Luss D. — In Kinetics of physicochem. oscil., Sept. 1979. Aachen (DBR), 1979, vol. 1, p. 191. Prepr.
50. Scheintuch M., Schmitz R.A. — Catal. Rev., 1977, vol. 15, N 1, p. 107—172.
51. Slin'ko M.G., Slin'ko M.M. — Catal. Rev., 1978, vol. 17, N 1, p. 119—153.
52. Schmitz R.A., Renola G.T., Gannigan P.C. — Ann. N.Y. Acad. Sci., 1979, vol. 316, p. 638.
53. Schmitz R.A., Renola G.T., Gannigan. — In: Kinetics of physicochem. oscil., Sept. 1979, Aachen (DBR), 1979, vol. 1, p. 221. Prepr.
54. Зеленик Т.И., Слинько М.Г. — Кинетика и катализ, 1977, т. 18, № 5, с. 1235—1248.
55. Боресков Г.К., Маршнев В.И. — Докл. АН СССР, 1973, т. 213, № 1, с. 112—115.
56. Garner W.E., Gray T.I., Stone F.S. — Proc. Roy. Soc. London A, 1949, vol. 197, p. 294—314.
57. Garner W.E., Gray T.I., Stone F.S. — Discuss. Faraday Soc., 1950, N 8, p. 246—250.
58. Garner W.E., Stone F.S., Tiley P.F. — Proc. Roy. Soc. London A, 1952, vol. 211, p. 472—489.
59. Praliud H., Ronsseau J., Figuaras F., Mathien M.V. — J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1979, t. 70, p. 1053—1058.
60. Фесенко А.В., Корнейчук Г.П. — В кн.: Процессы глубокого окисления. Новосибирск: Ин-т катализа СО АН СССР, 1973, с. 66—76.
61. Соколовский В.Д. Исследование механизма гетерогенного каталитического окисления и поиск катализаторов для новых реакций селективных окислительных превращений низших парафинов: Дис. . . д-ра хим. наук. Новосибирск: Ин-т катализа СО АН СССР, 1980. 442 с.
62. Конь М.Я., Шевиц В.А., Казанский В.Б. — Докл. АН СССР, 1972, т. 203, № 3, с. 624—627.
63. Голодец Г.И. Гетерогенно-каталитические реакции с участием молекулярного кислорода. Киев: Наук. думка, 1977. 284 с.
64. Roginsky S.Z., Zeldovich Ya.B. — Acta physicochim. URSS, 1934, vol. 1, N 3/4, p. 554—594, 595—640.
65. Kobayashi M., Kobayashi H. — J. Catal., 1972, vol. 27, N 1, p. 100—113.
66. Engel T., Ertl G. — Adv. Catal., 1979, vol. 28, p. 1—78.
67. Langmuir I. — Trans. Faraday Soc., 1922, vol. 17, p. 621.
68. Скляр А.В., Третьяков И.И., Шуб Б.Р., Рогинский С.З. — Докл. АН СССР, 1969, т. 189, № 6, с. 1302—1305.
69. Третьяков И.И., Скляр А.В., Шуб Б.Р. — Кинетика и катализ, 1970, т. 11, № 1, с. 166—175.
70. Winterbottom W.L. — Surface Sci., 1973, vol. 36, N 1, p. 205—224.
71. Bonzel H.P., Ku R. — J. Vac. Sci. and Technol., 1972, vol. 9, N 2, p. 663—667.
72. Кучаев В.Л., Никитушина Л.М., Темкин М.И. — Кинетика и катализ, 1974, т. 15, № 5, с. 1202—1206.
73. Шмачков В.А., Малахов В.Ф., Васильев В.Ю., Колчин А.М. — Кинетика и катализ, 1977, т. 18, № 3, с. 572—573.
74. Pacia N., Cassuto A., Pentenero A., Weber B. — J. Catal., 1976, vol. 41, N 3, p. 455—465.
75. Третьяков И.И., Скляр А.В., Шуб Б.Р. — Кинетика и катализ, 1971, т. 12, № 4, с. 996—1002.
76. Ertl G., Rau P. — Surface Sci., 1969, vol. 15, N 3, p. 443—465.
77. Ertl G., Koch J. — In: Catalysis / Ed. J. Hightower. Amsterdam: North-Holland, 1973, vol. 2, p. 969—979.
78. Ertl G., Koch J. — Ztschr. phys. Chem., 1970, Bd. 69, N 5/6, S. 323—327.
79. Engel T., Ertl G. — J. Chem. Phys., 1978, vol. 69, N 3, p. 1267—1281.
80. Hori G.K., Schmidt L.D. — J. Catal., 1975, vol. 38, N 1/3, p. 335—350.
81. McCarthy E., Zahradnik J., Kuczynski G.C., Carberry J.J. — J. Catal., 1975, vol. 39, N 1, p. 29—35.
82. Hugo P., Jakubith M. — Chem.-Eng.-Techn., 1972, Bd. 44, N 6, S. 383—387.
83. Dauchot J.P., Cakenberghe J.van. — Nature. Phys. Sci., 1973, vol. 249, N 152, p. 61—63.
84. Bykov V.I., Elokhin V.I., Yablonskij G.S. — React. Kinet. and Catal. Lett., 1976, vol. 4, N 2, p. 191—198.
85. Ivanov V.P., Savchenko V.I., Boreskov G.K., Egelhoff W.F., Weinberg W.H. — Surface Sci., 1976, vol. 61, N 1, p. 207—220.
86. Ivanov V.P., Boreskov G.K., Savchenko V.I., Egelhoff W.F., Weinberg W.H. — J. Catal., 1977, vol. 48, N 1/3, p. 269—283.
87. Иванов В.П., Савченко В.И., Татауров В.Л., Боресков Г.К., Эггельхофф У.Ф., Вайнберг У.Г. — Докл. АН СССР, 1979, т. 249, № 3, с. 642—646.
88. Taylor J.L., Ibbotson D.E., Weinberg W.H. — Surface Sci., 1979, vol. 79, N 2, p. 349—384.
89. Taylor J.L., Ibbotson D.E., Weinberg W.H. — J. Catal., 1980, vol. 62, N 1, p. 1—12.
90. Boreskov G.K., Savchenko V.I. — In: 7th Intern. Congr. on catal. Tokyo, 1980. Prepr. A46.
91. Falconar J.L., Wentrick P.R., Wise H. — J. Catal., 1976, vol. 45, N 2, p. 248—255.
92. Campbell C.T., Shi Shei-Kung, White J.M. — J. Phys. Chem., 1979, vol. 83, N 17, p. 2253—2259.
93. Кулькова Н.В., Темкин М.И. — Журн. физ. химии, 1949, т. 23, № 6, с. 695—713.
94. Kaneko J., Oki S. — J. Res. Inst. Catal. Hokkaido Univ., 1965, vol. 13, N 1, p. 55—71; N 3, p. 169—178.
95. Horiuti J., Takezwa N. — J. Res. Inst. Catal. Hokkaido Univ., 1960, vol. 8, N 3, p. 170—185.
96. Боресков Г.К., Юрьева Т.М., Сергеева А.С. Кинетика и катализ, 1970, т. 11, № 6, с. 1476—1479.
97. Рвачовский Э.Э., Боресков Г.К. — Кинетика и катализ, 1970, т. 11, № 6, с. 1410—1448.
98. Юрьева Т.М., Боресков Г.К., Грузар В.Т. — Кинетика и катализ, 1969, т. 10, № 4, с. 862—868.
99. Давыдов А.А., Боресков Г.К., Юрьева Т.М.,

- Рубене Н.А. — Докл. АН СССР, 1977, т. 236, № 6, с. 1402—1405.
100. Аншиц А.Г., Соколовский В.Л., Боресков Г.К. и др. — Кинетика и катализ, 1975, т. 16, № 1, с. 95—102.
 101. Anshiz A.G., Sokolovskii V.D., Boreskov G.K., Boronin A.I. — React. Kinet. and Catal. Lett., 1977, vol. 7, N 1, p. 87—92.
 102. Anderson R.B., Stein K.C., Feenan J.J., Hofer L.J.E. — Industr. and Eng. Chem., 1961, vol. 53, N 10, p. 809—812.
 103. Stein K.C., Feenan J.J., Thompson G.P. et al. — Industr. and Eng. Chem., 1960, vol. 52, N 8, p. 671—674.
 104. Moro-Oka Y., Morikawa Y., Ozaki A. — J. Catal., 1967, vol. 7, N 1, p. 23—32.
 105. Accomazzo M.A., Nobe K. — Industr. Eng. Chem. Process. Res. and Develop., 1965, vol. 4, N 4, p. 425—430.
 106. Поповский В.В. — Кинетика и катализ, 1972, т. 13, № 5, с. 1190—1203.
 107. Голодец Г.И., Пятницкий Ю.И., Гончарук В.В. — Теорет. и эксперим. химия, 1967, т. 3, № 6, с. 830—835.
 108. Михальченко В.Г., Соколовский В.Д., Филиппов А.А., Давыдов А.А. — Кинетика и катализ, 1973, т. 14, № 5, с. 1253—1260.
 109. Mikhailchenko V.G., Sokolovsky V.D., Borasov G.K. et al. — React. Kinet. and Catal. Lett., 1974, vol. 1, N 2, p. 215—221.
 110. Mikhailchenko V.G., Davydov A.A., Budneva A.A. et al. — React. Kinet. and Catal. Lett., 1975, vol. 2, N 1/2, p. 163—170.
 111. Кулиев А.Р., Соколовский В.Д., Андрушкевич Т.В., Боресков Г.К., Козьменко О.А. — Докл. АН СССР, 1973, т. 211, № 4, с. 897—900.
 112. Об окислении пропилена на молибдате висмута / Андрушкевич Т.В., Боресков Г.К., Портфел Ж.Л., Лебедева Н.И., Кулиев А.Р., Козьменко О.А., Соколовский В.Д.; Ин-т катализа СО АН СССР. Новосибирск, 1976. 13 с. Рукопись деп. в ВИНТИ 11.03.76, № 754—76 деп.
 113. Andruschkevich T.V., Pankratjev Yu.D., Porova G.Ya. — React. Kinet. and Catal. Lett., 1985, vol. 29, N 1/2, p. 457—464.
 114. Андрушкевич Т.В., Боресков Г.К., Кузнецов Л.Л. и др. Кинетика и катализ, 1974, т. 15, № 2, с. 424—429.
 115. Щукин В.П., Веньяминов С.А., Боресков Г.К. — Кинетика и катализ, 1970, т. 11, № 5, с. 1236—1242.
 116. Порова Г.Я., Andrushevich T.V., Metal'kova G.A. — React. Kinet. and Catal. Lett., 1979, vol. 12, N 4, p. 469—473.
 117. Попова Г.Я., Давыдов А.А., Захаров И.И., Андрушкевич Т.В. — Кинетика и катализ, 1982, т. 23, № 3, с. 692—699.
 118. Yabrov A.A., Ivanov A.A. — React. Kinet. and Catal. Lett., 1980, vol. 14, N 3, p. 347.
 119. Boreskov G.K., Ivanov A.A., Ilynich O.M., Ponomareva V.G. — React. Kinet. and Catal. Lett., 1975, vol. 3, N 1, p. 1—8.
 120. Ryatnitskii Yu.I., Golodets G.I. — React. Kinet. and Catal. Lett., 1975, vol. 2, N 1/2, p. 143—149.
 121. Mars P., Maessen J.G.H. — J. Catal., 1968, vol. 10, N 1, p. 1—12.
 122. Боресков Г.К., Полякова Г.М., Иванов А.А., Мاستухин В.М. — Докл. АН СССР, 1973, т. 210, № 3, с. 626—629.
 123. Balzhinimaev B.S., Ponomarev V.E., Boreskov G.K., Ivanov A.A. — React. Kinet. and Catal. Lett., 1984, vol. 25, N 3/4, p. 219—224.
 124. Боресков Г.К., Давыдова Л.П., Мастухин В.М., Полякова Г.М. — Докл. АН СССР, 1966, т. 171, № 3, с. 648—651.
 125. Ioris G., Taylor H. — J. Chem. Phys., 1939, vol. 7, N 10, p. 893—898.
 126. Павов Г.И. — Успехи химии, 1985, т. 54, № 10, с. 1632—1653.
 127. Боресков Г.К., Колчанова В.М., Рвачковский Э.Э. и др. — Кинетика и катализ, 1975, т. 16, № 5, с. 1218—1223.
 128. Магомедбеков Э.П., Касаткина Л.А. — Тр. МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1978, Вып. 99, с. 60—66.
 129. Боресков Г.К. — В кн.: Механизм катализа. Ч. 1. Природа каталитического действия. Новосибирск: Наука, 1984, с. 3—21.
 130. Борескова Е.Г., Кучаев В.Л., Темкин М.И. — В кн.: Механизм каталитических реакций: Материалы II Всесоюз. конф. по механизму каталитических реакций. Новосибирск: Ин-т катализа СО АН СССР, 1982, т. 1, с. 175—178.
 131. Павов Г.И., Боресков Г.К., Харитонов А.С. и др. — Кинетика и катализ, 1984, т. 25, № 1, с. 123—129.
 132. Малина И.К. Развитие исследований в области синтеза аммиака. М.: Наука, 1973.
 133. Shannon J.R. — In: Catalysis: A Spec. period. rep. Burlington House, 1978, vol. 2, p. 28.
 134. Ertl G. — Catal. Rev.-Sci. Eng., 1980, vol. 21, N 2, p. 201—223.
 135. Boudart M. — Catal. Rev.-Sci. Eng., 1981, vol. 23, N 1/2, p. 1—15.
 136. Nielsen A. — Catal. Rev.-Sci. Eng., 1981, vol. 23, N 1/2, p. 17—51.
 137. Кузнецов Л.Д., Дмитренко Л.М., Рабица П.Д., Соколинский Ю.А. Синтез аммиака. М.: Химия, 1982. 296 с.
 138. Одзак А., Аика К.И. — В кн.: Проблемы фиксации азота. М.: Мир, 1982, с. 154—224.
 139. Mittash A. — Adv. Catal., 1950, vol. 2, p. 81—104.
 140. Щеглов О.Ф., Боресков Г.К., Спилько М.Г. — Докл. АН СССР, 1955, т. 105, № 1, с. 123.
 141. Боресков Г.К. — Кинетика и катализ, 1970, т. 11, № 1, с. 5—15.
 142. Spencer N.D., Schoonmaker R.C., Somorjai G.A. — J. Catal., 1982, vol. 74, N 1, p. 129.
 143. Spencer N.D., Somorjai G.A. — J. Catal., 1982, vol. 78, N 1, p. 142—146.
 144. Emmett P.H., Brunauer S. — J. Amer. Chem. Soc., 1937, vol. 59, N 2, p. 310—315.
 145. Silverman D.C., Boudart M. — J. Catal., 1982, vol. 77, N 1, p. 208—220.
 146. Пачинов С.С., Симулина И.А., Алипур Г.А., Нефедова Н.В. — Тр. МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1978, вып. 99, с. 36—40.
 147. Темкин М., Пыжов В. — Журн. физ. химии, 1939, т. 13, № 7, с. 851—867.
 148. Темкин М.И. — ЖВХО им. Д.И. Менделеева, 1975, № 1, с. 7—14.
 149. Temkin M.I. — Adv. Catal., 1979, vol. 28, p. 173—291.
 150. Шилов А.Е. — В кн.: Проблемы фиксации азота. М.: Мир, 1982, с. 37—103.
 151. Рвачковский Э.Э., Хасин А.В., Боресков Г.К. и др. — Докл. АН СССР, 1972, т. 206, № 6, с. 1398—1401.
 152. Магомедбеков Э.П., Касаткина Л.А., Дмитренко Л.М. и др. — Тр. МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1978, вып. 99, с. 67—69.

Кинетика является необходимым инструментом для изучения явлений гетерогенного катализа, механизма протекания каталитических реакций. Кинетическое уравнение входит как один из основных элементов математического моделирования химических процессов.

Кинетические зависимости для каталитических процессов не могут быть предсказаны теоретически и должны определяться экспериментально. Но не следует делать отсюда вывод, что для расчета реактора надо довольствоваться любой удобной формой аппроксимации экспериментально найденных зависимостей, не вдаваясь в детальный механизм их возникновения. Хотя в пределах исследованного интервала изменений параметров этой зависимости достаточно, такой путь изучения кинетики не кажется ни наиболее рациональным, ни наиболее экономичным. Гораздо правильнее пытаться раскрыть сущность явления, приводящего к этим зависимостям. Это позволит более полно раскрыть кинетические закономерности, с большей надежностью экстраполировать их за пределы условий эксперимента и частично использовать при выводе кинетических уравнений сходных процессов.

Кинетика реакций гетерогенного катализа представляет особый раздел науки о катализе, так как обладает рядом специфических особенностей. Если кинетика гомогенных каталитических реакций не выходит за рамки закономерностей некаталитических реакций, то включение в систему твердого катализатора в значительной мере осложняет кинетику химической реакции. Это обусловлено тем, что реакция полностью или в значительной части протекает на поверхности раздела фаз. Возникает необходимость установления зависимостей поверхностных концентраций от объемных с учетом возможности взаимного вытеснения компонентов реакционной смеси и взаимного влияния хемосорбированных частиц. По аналогии с законом действия масс в гомогенных системах для реакций гетерогенного катализа принято применять терминологию "закон действия поверхностей".

Серьезная сложность при установлении кинетических закономерностей связана с тем, что реакционная система воздействует на твердый катализатор. Изменение состава и свойств катализатора под влиянием реагирующей смеси должно учитываться в кинетическом уравнении каталитической реакции.

Имеется ряд монографий, в которых рассматриваются вопросы кинетики гетерогенного катализа [1–5], однако фактор воздействия реакционной среды на катализатор и его влияние через это воздействие на кинетику реакции в этой литературе не нашли достаточного отражения. В данном разделе этот вопрос будет рассмотрен по возможности подробно. Традиционные же подходы будут освещены в рамках истории развития представлений в химической кинетике с учетом специфики гетерогенного катализа.

Влияние массо- и теплопереноса на кинетику реакций гетерогенного катализа рассмотрено достаточно подробно [6–10]. Поэтому здесь мы остановимся лишь на учете влияния процессов переноса в кинетических исследованиях и на ряде других вопросов, которые недостаточно освещены в литературе.

8.1. ЭВОЛЮЦИЯ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ О ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ КИНЕТИКИ РЕАКЦИЙ ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛИЗА

Развитие теории кинетики гетерогенно-каталитических реакций определяется прежде всего эволюцией общих представлений химической кинетики, постепенным уточнением взглядов на природу гетерогенного катализа и растущими потребностями практики, связанными с освоением новых каталитических процессов.

Под химической кинетикой мы понимаем науку о протекании химических превращений во времени в зависимости от температуры, состава реакционной смеси, давления и других параметров. Химическая кинетика не ограничивается феноменологическим описанием этих зависимостей, но должна давать их обоснование и обобщение на основе фундаментальных законов химии, учения о реакционности компонентов как функции их состава и строения, закономерностях распределения и переноса энергии в системе и механизме, т. е. совокупности и природы элементарных стадий реакций.

Основные понятия химической кинетики формулировались во второй половине прошлого века на материале жидкофазных органических реакций. Пионеры химической кинетики — А. Вильямсон, Л. Вильгельми, М. Берто, Л. Пеан де Сен-Жиль и, наконец, авторы закона действующих масс К. Гульдберг и П. Вааге объектом своих исследований выбрали гомогенные системы реакции этерификации, инверсии тростникового сахара и т. д. Химическая кинетика выкристаллизовалась в классических работах Я.Г. Вант-Гоффа и С. Аррениуса в 1880-х годах, в которых было введено понятие энергии активации и на основе кинетической теории разъяснен физический смысл порядков реакции. Идейное содержание книги Вант-Гоффа [11] актуально и поныне. Слова Вант-Гоффа: "...влияние среды на скорость превращения по мере совершения последнего является наиболее важным и наиболее реальным" — сохраняют свое значение и для современной кинетики гетерогенного катализа.

На базе программы Вант-Гоффа и Аррениуса была построена статистическая теория химической кинетики, предполагающая сохранение равновесной функции распределения в процессе реакции. Позднее в теорию были включены элементы квантовой статистики. Г. Эйринг, М. Эванс и М. Поляни создали в 1930-х годах теорию абсолютных скоростей реакции и завершили это направление [12].

Появилась возможность, основываясь на экспериментально найденных значениях энергии активации, приближенно оценить абсолютные значения скорости химической реакции. Центральным здесь было предположение, что реакция протекает через переходное состояние, отвечающее вершине энергетического барьера на пути реакции. Функция распределения переходного состояния принимается равновесной, что позволяет исключить динамическую сторону задачи взаимодействия реагирующих веществ.

Вместе с тем в химической кинетике уже довольно давно выявились возможности значительных отклонений функций распределения от равновесных. Такие отклонения при протекании химической реакции возникают в результате воздействия двух факторов.

1. В химическую реакцию вступают частицы, обладающие избыточной энергией, и их расходование должно приводить к снижению действительной концентрации по сравнению с равновесной.

2. С другой стороны, энергия, выделяющаяся в результате реакции, сосредоточена первоначально в частицах продуктов и постепенно передается другим компонентам системы. Это может приводить к повышенной по сравнению с равновесной концентрации некоторых состояний.

Для ряда реакций влияние второго фактора оказалось решающим, и их изучение привело к созданию теории цепных реакций с разветвляющимися цепями [13]. При этом оказалось, что использование выделяющейся при реакции энергии для ускорения превращения новых частиц осуществляется наиболее эффективно, если она аккумулируется в форме химической энергии в результате промежуточного образования свободных атомов, радикалов или лабильных молекул. Это позволяет в кинетике цепных реакций учитывать лишь отклонения от равновесной концентрации химических промежуточных образований, принимая равновесными функции распределения в системе остальных форм энергии. Как показано выше, значительное распространение цепного механизма в гетерогенном катализе является маловероятным.

Влияние первого фактора впервые обнаружилось при исследовании кинетики мономолекулярных реакций, когда оказалось, что в определенных условиях, при малых давлениях, определяющих для скорости реакции является накопление энергии в результате столкновений. Обнаружились обширные области химических превращений, в которых функции распределения могут существенно отличаться от равновесных, что приводит к весьма своеобразным кинетическим закономерностям, которые не могут быть объяснены на основе классических представлений.

Следующий этап в развитии химической кинетики связан с результатами, получен-

ными при использовании метода молекулярных пучков. Данный метод позволяет исследовать результаты взаимодействия отдельных атомов и молекул, не искаженного последующими столкновениями. Очень важно, что при этом можно варьировать распределение энергии по отдельным степеням свободы в исходных частицах и регистрировать его влияние на вероятность химического превращения и распределение энергии в продуктах. Метод молекулярных пучков открыл возможность изучения динамики химических реакций, т. е. влияния на вероятность и результаты химического превращения микроскопических характеристик реагирующих частиц (относительных скоростей, распределения энергии по вращательным и колебательным степеням свободы и т. п.). Эти микроскопические характеристики, весьма важные для анализа реакционнойности частиц как функции их строения, не могут быть установлены из макроскопических характеристик – значений констант скорости и их температурных зависимостей.

Следует остановиться на одном вопросе терминологии. Термин "химическая динамика" использовался многими учеными, начиная с классической работы Я.Г. Вант-Гоффа, и притом в самых различных смыслах. Думается, что его применение следует ограничить динамикой элементарных актов химических превращений.

Опыты с молекулярными пучками привели к принципиально важному результату, заключающемуся в том, что для многих реакций с участием свободных атомов и радикалов не имеет места образование некоего промежуточного состояния с равновесным распределением энергии (активированного комплекса), постулируемое в методе переходного состояния. Для таких реакций, получивших название "прямых", превращение происходит за время пролета реагирующих частиц вблизи друг друга (10^{-12} – 10^{-13} с). При этом сечение реакции достигает десятков (рикошетные реакции) и даже сотен (срывные реакции) квадратных ангстрем. Значительные успехи достигнуты и в теоретическом анализе данной проблемы [14].

Метод молекулярного пучка можно применить и для изучения гетерогенных каталитических реакций (некоторые попытки в этом направлении уже делаются), и он может принести принципиально новые результаты в представлениях об элементарных стадиях гетерогенно-каталитических реакций.

Таким образом, применение к химической кинетике представлений о равновесном распределении энергии в реагирующей системе и протекании реакций через переходные состояния с равновесным распределением энергии между степенями свободы ограничено и во многих случаях необходимо учитывать возможность значительных отклонений, коренным образом меняющих кинетику реакций. Необходимы более глубокие исследования влияния микроскопических характеристик реагирующих частиц на кинетику, и в настоящее время известны методы, позволяющие решать данную задачу для многих газовых реакций. Большое значение, в частности, имеет возможность селективного распределения энергии между отдельными степенями свободы реагирующих молекул.

Вместе с тем следует отметить, что кинетика значительного числа химических превращений, в том числе и в гетерогенном катализе, может быть приближенно описана на основе предположения о равновесном распределении энергии в системе. Тем не менее отклонения от равновесного распределения энергии возможны при протекании реакций гетерогенного катализа. Твердый катализатор может аккумулировать свободную энергию реакции в иных формах, чем это имеет место при гомогенных цепных реакциях. В пользу такой точки зрения свидетельствуют явления диспергирования некоторых металлических катализаторов в результате каталитической реакции, появление термодинамически неустойчивых фаз и других отклонений от равновесных состояний.

Возможна и локальная аккумуляция свободной энергии реакции в форме возбужденных состояний отдельных мест на поверхности или их химических изменений. На это указывают люминесценция, наблюдаемая при некоторых реакциях гетерогенного катализа, и промотирование катализатора реакцией. Для некоторых реакций такая возможность должна учитываться, и она может оказывать очень сильное влияние на кинетику. По-видимому, это имеет место в определенных температурных условиях для некоторых реакций окисления. Можно предположить, что между областью стадийного механизма, г. е. раздельного взаимодействия реагентов с катализатором, и областью ассоциативного механизма, когда компенсация осуществляется в едином активированном комплексе, существует область стадийного механизма с неполным рассеиванием энергии после каждой стадии, т. е. с частичной межстадийной компенсацией. Более подробное

исследование этой области и влияние ее на кинетические закономерности каталитических реакций является важной задачей. Возможность подобной компенсации во всяком случае должна учитываться.

Первый этап развития кинетики собственно гетерогенного катализа связан с именами Лэнгмюра и Хиншелвуда. Они основывались на предположении об однородности поверхности и отсутствии взаимодействия хемосорбированных частиц, что эквивалентно постоянству свободной энергии хемосорбции независимо от степени заполнения поверхности. Кроме того, в большинстве кинетических исследований этого периода высказывалось предположение, что лимитирующей стадией каталитической реакции является химическое превращение, стадии же адсорбции и десорбции реагентов и продуктов протекают много быстрее и достигают равновесия. Эти предположения приводят к следующему уравнению для скорости реакции:

$$w = k \prod_i c_i^{n_i} \prod_j \theta_j^{m_j} \theta_0^l \quad (8.1)$$

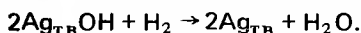
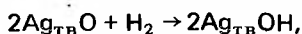
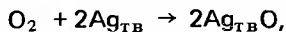
или при использовании выражений для изотерм адсорбции — к уравнению

$$w = k \prod_i c_i^{n_i} \prod_j \left(\frac{b_j c_j}{1 + \sum_j b_j c_j} \right)^{m_j} \left(\frac{1}{1 + \sum_j b_j c_j} \right)^l \quad (8.2)$$

Здесь c_i — концентрации веществ, участвующих в лимитирующей стадии из объемной фазы; c_j — то же, для веществ, реагирующих в адсорбированном состоянии; θ_i — доля поверхности катализатора, покрытой этими веществами; θ_0 — доля свободной поверхности; $k = K_0 \exp(-E/RT)$ — константа скорости реакции; $b_j = b_{0j} \exp(q/RT)$ — адсорбционные коэффициенты; q — теплота адсорбции; E — энергия активации; l , n_i и m_j — константы, равные малым целым числам.

Подробное рассмотрение уравнений этого типа проведено Швабом [15]. Хотя сделанные допущения, по-видимому, никогда строго не выполняются, с помощью уравнений (8.1) и (8.2) в некоторых случаях удается аппроксимировать экспериментальные данные, снятые в определенном интервале вариаций условий. Некоторые исследователи используют их и сейчас, например для описания кинетики крекинга. По-видимому, это лишь грубая аппроксимация, и надо быть очень осторожным при оценке физического смысла констант.

При более общем подходе следует отказаться от предположения об относительно высокой скорости сорбционных стадий и достижения адсорбционного равновесия реагентами и продуктами. Это, естественно, вытекает из развития представлений о химической природе промежуточного взаимодействия реагентов с катализатором и возможности высокой энергии активации хемосорбционных процессов. При отсутствии адсорбционного равновесия скорость каталитической реакции определяется в общем виде скоростями всех стадий и концентрации адсорбированных веществ выражаются не равновесными изотермами адсорбции, а соотношением скоростей отдельных стадий. При условии исследования каталитических процессов в стационарном или квазистационарном режиме концентрации адсорбированных частиц определяются из условия равенства скоростей их образования и расходования, а общая скорость процесса — из скоростей стадий. Так, например, установлено [16], что взаимодействие водорода с кислородом на серебряном катализаторе при комнатной температуре включает следующие стадии:



Все эти стадии практически необратимы. Предполагая их элементарность, находим следующие выражения для скоростей стадий:

$$w_1 = k_1 p_{\text{O}_2} \theta_1^2; \quad w_2 = k_2 p_{\text{H}_2} \theta_2^2; \quad w_3 = k_3 p_{\text{H}_2} \theta_3^2.$$

Здесь θ_1 , θ_2 , θ_3 — доли свободных участков поверхности серебра, способных адсор-

бировать кислород, участков, покрытых атомарно-сорбированным кислородом и группами OH.

В условиях стационарности

$$w = w_1 = w_2 = w_3,$$

где w — общая скорость процесса.

Исходя из этих уравнений и постоянства общего числа поверхностных участков $\theta_1 + \theta_2 + \theta_3 = 1$, можно найти концентрации поверхностных промежуточных образований θ_i и общую скорость реакции как функцию концентраций реагентов:

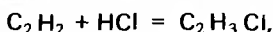
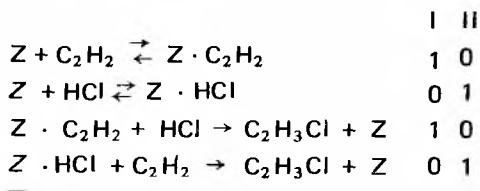
$$w = \frac{k_1 A^2 p_{H_2}}{1 + 2A\sqrt{p_{H_2}/p_{O_2}} + A^2 p_{H_2}/p_{O_2}}, \quad (8.3)$$

где

$$A = \sqrt{k_2 k_3 / k_1} / (\sqrt{k_2} + \sqrt{k_3}).$$

Реакции гетерогенного катализа, как правило, представляют собой сложные процессы, включающие несколько элементарных стадий. Если стадии являются последовательными этапами одномаршрутного процесса, то существенное упрощение рассмотрения достигается, если одна из стадий протекает значительно труднее остальных (лимитирующая стадия). В этом случае концентрации всех промежуточных образований до лимитирующей стадии можно рассматривать как близкие к равновесным по отношению к исходным веществам, а концентрации всех промежуточных веществ после лимитирующей стадии — близкими к равновесным по отношению к продуктам реакции.

Наиболее общее описание кинетики сложных реакций в рамках модели идеального адсорбированного слоя дано в теории стационарных реакций [17–20]. Поясним основные понятия этой теории на примере детального механизма синтеза винилхлорида на катализаторе сулема на активированном угле [21]:



где Z — комплекс $HgCl_2 \cdot HCl$.

Чтобы получить итоговое уравнение, в которое не входят промежуточные вещества, необходимо сложить стадии детального механизма, предварительно умножив их на некоторые числа. В нашем случае это единицы или нули, они стоят справа от уравнений стадий. Такие числа Хориути [17] назвал стехиометрическими. Они показывают, сколько раз должна пройти стадия детального механизма, чтобы химическое превращение реагентов (исходных веществ и продуктов) осуществлялось в соответствии с итоговым уравнением. Столбец стехиометрических чисел образует маршрут сложной реакции. В рассмотренной схеме имеются два маршрута (I и II). Оба они независимые (базисные).

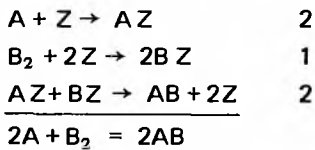
В теории Хориути—Тёмкина существенно понятие “скорость по базисному маршруту”. Вначале определяется число пробегов стадии как число элементарных актов в прямом и обратном направлениях. Если произошло число пробегов каждой стадии, равное ее стехиометрическому числу для данного базисного маршрута, осуществляется пробег реакции по этому маршруту, в результате чего число молекул — участников реакции — меняется в соответствии с итоговым уравнением маршрута. Скорость реакции по базисному маршруту равна числу пробегов по нему в единице реакционного пространства.

Использование понятия “скорость по базисному маршруту” дало возможность сформулировать условие квазистационарности по промежуточным веществам в виде, отлич-

ном от боденштейновского, а именно скорость каждой стадии представляется как линейная комбинация скоростей по базисным маршрутам.

Теория стационарных реакций, привлекающая аппарат линейной алгебры и методы теории графов, явилась эффективной для каталитических механизмов, линейных относительно промежуточных веществ. Однако механизмы каталитических реакций, как правило, содержат нелинейные стадии — диссоциативной адсорбции, взаимодействия различных промежуточных веществ. Соответственно этому нелинейными являются и кинетические модели. Работы, посвященные общему анализу таких моделей, стали появляться относительно недавно [22]. Интересно, что в рамках этих моделей могут быть описаны эффекты скачкообразного изменения стационарной скорости реакции, найденные еще в начале 1950-х годов [23].

В последнее время обнаружено и исследуется большое количество этих эффектов в каталитических реакциях окисления на металлах с помощью оригинального электротермографического метода [24]. Для интерпретации скачков скорости реакции (множественности ее стационарных состояний) надо, чтобы детальный механизм содержал стадию взаимодействия различных промежуточных веществ. Тогда нелинейные уравнения квазистационарности могут иметь несколько решений, что и будет соответствовать нескольким стационарным состояниям поверхности и нескольким стационарным величинам скорости реакции при фиксированном составе газовой фазы. Система будет попадать в различные стационарные состояния в зависимости от начального состояния катализатора. Этими свойствами может обладать трехстадийный адсорбционный механизм [25]



Таким образом, множественность стационарных состояний, хорошо известная для каталитических реакторов, в которых одновременно протекают химические, тепловые и диффузионные процессы, может проявляться и на чисто кинетическом уровне.

Открытые недавно осцилляции скорости гетерогенных каталитических реакций [26, 27] стимулируют интерес к исследованию нелинейных кинетических моделей. Эти явления получили свое отражение в обзоре [28] и в монографии [29].

Надо отметить, что изложенный выше подход, предполагающий однородность поверхности катализатора при отсутствии сорбционных равновесий, получил в настоящее время широкое распространение. В табл. 8.1 приведены кинетические уравнения, выведенные на этой основе для ряда каталитических процессов. По форме эти уравнения близки к уравнениям (8.2), но константы имеют иной физический смысл: это не адсорбционные коэффициенты, а совокупность констант скоростей отдельных стадий. Соответственно иной может быть и их температурная зависимость; с повышением температуры они не обязательно должны уменьшаться как коэффициенты в уравнении (8.2), но могут и возрастать. Эти уравнения сейчас широко применяются для практических расчетов.

Необходимо, однако, отдавать себе отчет в том, что предположения об однородности и неизменности свойств катализатора, лежащие в основе этого подхода, как правило, не соответствуют действительности.

В случае неоднородности поверхности катализатора, т.е. при изменении теплот адсорбции (q) и энергий активации процессов адсорбции и химических превращений адсорбированных веществ (E) на различных участках поверхности, выведенные выше кинетические закономерности применимы лишь к узким группам участков поверхности с приблизительно одинаковыми E и q . Поэтому переход к суммарной скорости реакции требует интегрирования по всей совокупности участков, учитывая характер изменения q и E на поверхности:

$$w = \int_0^s k_s f(c_i \theta_{is}) ds, \quad (8.4)$$

где θ_{is} — равновесные степени заполнения, различные для разных мест поверхности;

Таблица 8.1

Кинетические уравнения некоторых промышленных каталитических реакций

Процесс	Катализатор	Кинетическое уравнение	Литература
Окислительное дегидрирование C_4H_8	Оксидный железосурьмяный	$w = \frac{k_1 p_{C_4H_8}}{1 + k_4 p_{C_4H_8}/p_{O_2} + k_5 p_{C_4H_8}/p_{O_2}}$	[30]
Окисление CH_3OH	Оксидный железомолибденовый	$w = \frac{k_1 p_{CH_3OH}}{1 + a_1 p_{CH_3OH} + a_2 p_{H_2O}}$	[31]
Окисление этилена	Серебро на инертном носителе	$w = k_1 p_{C_2H_4} / \Sigma_1^{*1}$	[32]
Окисление пропилена в акролеин	Оксидный многокомпонентный	$w = \frac{k_1 p_{C_3H_6} (1 + k_2 p_{C_3H_6} O)}{1 + k_3 p_{C_3H_6} O}$	[34]
Окисление акролеина в акриловую кислоту	Ванадий-молибден-оксидный	$w = k_1 p_{C_3H_4O} (1 + k_2 p_{H_2O}) / \Sigma_2^{*2}$	[35]
Окисление HCl	$(CuCl_2 + NaCl) / Al_2O_3$	$w = \frac{k_1 k_2 p_{HCl} p_{O_2}}{1 + k_1 p_{HCl} + k_4 p_{Cl_2} (1 + k_5 p_{HCl})}$	[33]

$$*1 \Sigma_1 = 1 + a \frac{p_{C_2H_4}}{p_{O_2}} (1 + k_3 p_{C_2H_4} O) + \frac{k_1}{k_3} p_{C_2H_4} + k_5 p_{C_2H_4} O + k_6 p_{H_2O} + k_7 p_{CO_2}$$

$$*2 \Sigma_2 = 1 + k_3 p_{C_3H_4O} + k_4 p_{H_2O} + k_5 \frac{p_{C_3H_4O}}{p_{O_2}} + k_6 p_{C_3H_4O} p_{H_2O} + k_7 \frac{p_{C_3H_4O} p_{H_2O}}{p_{O_2}}$$

d_s — доля участков с данными свойствами. Скорость реакции и форма кинетического уравнения в этом случае должны зависеть от характера изменения теплот сорбции и энергии активации по поверхности. Предположив линейное изменение этих величин и среднее заполнение основной части поверхности, на которой протекает каталитическая реакция, Темкин показал, что суммарная скорость реакции оказывается в этом случае пропорциональной концентрациям участников и продуктов реакции в степенях с дробными показателями. На этой основе было выведено известное кинетическое уравнение Темкина—Пыжева для синтеза аммиака, а также уравнения конверсии оксида углерода, окисления диоксида серы на платиновых катализаторах, изотопного обмена и другие, оказавшиеся справедливыми в широком интервале изменений соотношения реагентов и глубин превращения (табл. 8.2).

В 1979 г. опубликован обзор кинетических уравнений реакций окисления [39]. Бросается в глаза противоречие между распространенностью явлений неоднородности поверхности реальных катализаторов и очень малой долей кинетических уравнений, учитывающих неоднородность. Подавляющее большинство промышленных каталитических процессов описываются кинетическими уравнениями, выведенными в предположении однородности. В некоторых случаях это можно объяснить тем, что, хотя в целом поверхность катализатора неоднородна, каталитическая реакция преимущественно протекает на некоторой доле участков, так называемых активных участках, мало различающихся между собой по хемосорбционным свойствам. В подавляющем большинстве случаев это не так: работающая поверхность катализатора действительно неоднородна и принятие ее однородной является приближением, допустимым лишь в ограниченном интервале изменения концентраций, в котором степень покрытия меняется не очень сильно.

Следует отметить, однако, что и при этом, более общем подходе катализатор по-прежнему рассматривается как неменяющаяся составная часть реакционной системы, скорее, как место протекания реакции, чем ее активный участник. В действительности

Таблица 8.2

Кинетические уравнения, выведенные с учетом изменения энергии связи для обратимых реакций в прямом направлении

Каталитическая реакция	Кинетическое уравнение	Литература
Синтез аммиака на железных промотированных катализаторах	$w = k \frac{c_{N_2} c_{H_2}^{1,5}}{c_{NH_3}}$	[36]
Окисление диоксида серы на платине	$w = k \frac{c_{SO_2} c_{O_2}^{0,25}}{c_{SO_3}^{0,5}}$	[37]
Конверсия оксида углерода на оксидно-железном катализаторе	$w = k c_{CO} \left(\frac{c_{H_2O}}{c_{H_2}} \right)^{0,5}$	[38]

же твердые катализаторы подвержены воздействию реакционной системы. При этом каждому составу реакционной смеси отвечает определенный, стационарный состав катализатора, зависящий от соотношения скоростей воздействия на катализатор отдельных участников реакции. Воздействие реагирующей смеси на состав и свойства катализаторов следует учитывать при выводе кинетических уравнений гетерогенных каталитических реакций.

8.2. МОЛЕКУЛЯРНОСТЬ СЛОЖНЫХ РЕАКЦИЙ

Ранее (гл. 6) было показано, что для сложной обратимой реакции при наличии лимитирующей стадии кинетическое уравнение можно представить в виде

$$w = \vec{w} [1 - (\varphi(c) / K_{\text{равн}})^M], \quad (8.5)$$

где \vec{w} – скорость реакции в прямом направлении; $K_{\text{равн}}$ – константа равновесия; $\varphi(c)$ – функция, совпадающая с выражением закона действующих масс данной реакции (но концентрации c не являются равновесными); M – молекулярность реакции, равная числу молекул реагирующего вещества, вступающих в реакцию при превращении одного активированного комплекса лимитирующей стадии.

Приведенное уравнение позволяет после изучения кинетики вдали от равновесия предсказать кинетическое описание вблизи равновесия, если известна молекулярность реакции. Молекулярность зависит от механизма химического процесса, и ее определение существенно для выяснения природы лимитирующего этапа сложных реакций.

Можно показать, что из уравнения (8.5) следует выражение

$$E_2 - E_1 = Mq, \quad (8.6)$$

где E_1 и E_2 – кажущиеся энергии активации прямой и обратной реакций. Этим выражением можно воспользоваться для определения молекулярности реакции, отдельно измеряя E_1 и E_2 вдали от равновесия. Но при этом нужно учитывать, что при приближении к равновесию может меняться механизм реакции или характер лимитирующей стадии.

Таблица 8.3

Влияние величины молекулярности реакции на постоянство значения k в уравнении (8.7)

x, %	w · 10 ⁶ , моль/г · с	k, 10 ⁻⁴ моль/г · с · атм		x, %	w · 10 ⁶ , моль/г · с	k, 10 ⁻⁴ моль/г · с · атм	
		M = 1	M = 2			M = 1	M = 2
50	11,4	3,7	3,4	80	3,0	6,4	4,1
60	9,0	4,5	3,8	85	1,03	6,4	3,7
70	6,4	5,4	4,1	90	-1,5	9,6	4,2
75	4,7	5,7	4,1	93	-3,3	10,2	3,4

Так, например, для окисления SO_2 на платине Тэйлор и Ленер [40] нашли кажущуюся энергию активации прямой реакции равной 71 кДж/моль, а обратной 168 кДж/моль. Теплота окисления одного моля SO_2 в соответствующем температурном интервале равна 95 кДж/моль. Отсюда следует, что для данного процесса $M_{\text{SO}_2} = 1$, т.е. превращение одного активного комплекса приводит к окислению или образованию только одной молекулы. В последующем данное значение M было подтверждено [41] измерением скорости реакции при равновесии с помощью изотопов ^{18}O и ^{35}S .

Молекулярность реакции окисления SO_2 на ванадиевом промышленном катализаторе была определена кинетическим методом [42]. Вдали от равновесия кинетика реакции описывается уравнением [43]

$$w = k p_{\text{O}_2} \frac{p_{\text{SO}_2}}{p_{\text{SO}_2} + 0,8 p_{\text{SO}_3}} \quad (8.7)$$

На рис. 8.1 представлена зависимость скорости реакции от конверсии, полученная экспериментально вблизи равновесия (точки) и расчетным путем при $M = 2$. При значении $M = 2$ достигается гораздо лучшее постоянство константы скорости, чем при

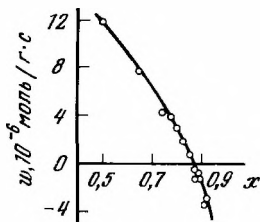


Рис. 8.1. Зависимость скорости реакции от степени превращения вблизи равновесия при 790 К

$M = 1$ (табл. 8.3). Это означает, что в активированном комплексе лимитирующей стадии участвуют две молекулы SO_2 или одна молекула O_2 .

Хориути [44] и Танака (см. [45]) предложили метод определения молекулярности измерением наблюдаемой скорости и скорости изотопного обмена между реагирующим веществом и продуктом. Более общее значение имеет способ, предложенный Хориути [46], основанный на соотношении

$$M = w \Delta \mu / \vec{w} RT,$$

где w — наблюдаемая скорость реакции; \vec{w} — скорость прямой реакции; $\Delta \mu$ — изменение свободной энергии при достижении реакционной системой равновесия. Недостатком этого метода является необходимость измерения скорости реакции вблизи состояния равновесия.

Определение молекулярности может быть осуществлено исходя из соотношения между кинетическими и термодинамическими изотопными эффектами.

Рассмотрим в качестве примера реакцию



где \vec{k}_1 и \hat{k}_1 — константы скорости в прямом и обратном направлениях.

Если атом А заменить более тяжелым изотопом A^* :



то константы скорости прямой и обратной реакций уменьшатся до \vec{k}_2 и \hat{k}_2 .

Тогда

$$\vec{k}_1 / \hat{k}_1 = K_{\text{равн 1}}^M \quad (8.10)$$

и

$$\vec{k}_2 / \hat{k}_2 = K_{\text{равн 2}}^M, \quad (8.11)$$

где $K_{\text{равн 1}}$ и $K_{\text{равн 2}}$ — константы равновесия реакций (8.8) и (8.9).

Разделив (8.10) на (8.11), получим

$$\frac{\vec{k}_1 \overleftarrow{k}_2}{\overleftarrow{k}_2 \vec{k}_1} = \left(\frac{K_{\text{равн 1}}}{K_{\text{равн 2}}} \right)^M \quad (8.12)$$

Но $K_{\text{равн 1}}/K_{\text{равн 2}} = \alpha$ представляет собой константу равновесия реакции изотопного обмена



или коэффициент разделения изотопов A и A^* при доведении реакции изотопного обмена до состояния равновесия (термодинамический изотопный эффект). Этот коэффициент может быть как больше, так и меньше 1. Будем выбирать направление прямой реакции так, чтобы α был больше 1. Коэффициент разделения α может быть определен экспериментально, а если известны частоты колебаний молекул, входящих в уравнение (8.13), вычислен с большой точностью методом статистической термодинамики. $\vec{k}_1/\overleftarrow{k}_2 = \vec{\beta}$ — кинетический изотопный эффект прямой реакции, показывающий, во сколько раз увеличивается ее скорость при замене тяжелого изотопа легким; $\overleftarrow{k}_1/\overleftarrow{k}_2 = \overleftarrow{\beta}$ — то же, для обратной реакции; $\vec{\beta}$ и $\overleftarrow{\beta}$ всегда больше единицы. Тогда из уравнения (8.12) находим $\vec{\beta}/\overleftarrow{\beta} = \alpha^M$, т.е. отношение кинетических изотопных эффектов прямой и обратной реакций равно коэффициенту разделения изотопов (термодинамический изотопный эффект) в степени, равной молекулярности реакции.

Таким образом, путем измерения кинетических изотопных эффектов прямой и обратной реакций можно вычислять молекулярность реакции. Поскольку $\vec{\beta} > 1$, всегда должно иметь место неравенство $\vec{\beta} > \alpha^M$.

Отсюда можно оценить максимально возможное значение молекулярности, что позволяет в определенных случаях сделать выбор между возможными вариантами механизма реакции.

8.3. ВЛИЯНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ РЕАГИРУЮЩЕЙ СИСТЕМЫ И КАТАЛИЗАТОРА НА КИНЕТИКУ РЕАКЦИИ

Сущность действия твердых катализаторов в гетерогенном катализе, так же как и в других формах катализа, заключается в промежуточном химическом взаимодействии катализатора с реагентами. Это представление разделяется сейчас всеми исследователями, но его признание потребовало длительного времени и было связано с острыми дискуссиями. Даже в настоящее время химическое взаимодействие катализатора с реагентами часто рассматривается односторонним образом. Учитывается изменение состава реакционной системы в результате химического взаимодействия с катализатором и совершенно игнорируется изменение катализатора под воздействием реакционной среды. В действительности в системе твердый катализатор—реагенты химические превращения испытывают не только реагенты под воздействием катализатора, но и катализатор в результате химического взаимодействия с реагентами [47, 48]. В условиях проведения каталитической реакции катализаторы обычно лабильны, в них могут происходить перемещения приповерхностных атомов, изменяющие структуру и состав поверхности, меняться соотношения компонентов в результате взаимодействия с реагентами, а также химические изменения приповерхностного слоя глубинных частей.

8.3.1. Изменение свойств катализаторов под воздействием реакционной среды

Наблюдаемые изменения химического состава катализаторов в процессе реакции можно разбить на три группы:

- 1) изменения химического состава, приводящие к фазовому превращению активного компонента катализатора;
- 2) изменения объемного состава катализатора, не сопровождающиеся фазовыми превращениями;

3) изменения состава поверхностного слоя катализатора.

Фазовые превращения каталитически активного компонента в результате воздействия реакционной смеси приводят обычно к резкому изменению каталитической активности. Благодаря этому они легко обнаруживаются и учитываются при исследовании катализаторов. Эти превращения довольно широко распространены и имеют большое значение для подбора катализаторов. Так, например, активность многих металлов в отношении реакций окисления ограничивается их превращением в оксид; нижняя температурная граница каталитической активности некоторых оксидов в отношении окисления диоксида серы определяется их фазовым превращением в каталитически неактивные сульфаты и т.п.

Более общее значение имеют изменения состава твердого катализатора без фазового превращения. В определенной степени изменения всегда имеют место, но влияние их на каталитическую активность проявляется менее отчетливо и обычно не учитывается. Между тем это влияние часто оказывается весьма существенным.

Под воздействием реакционной системы может меняться соотношение компонентов, входящих в состав катализатора, произойти растворение новых компонентов или частичное и даже полное удаление старых. Эти изменения состава могут распространяться на весь объем твердого катализатора. Ряд наблюдений указывает, однако, на возможность изменения состава только в поверхностном слое на определенную глубину.

Многочисленные наблюдения над различными катализаторами показали, что изменения свойств катализатора под воздействием реакционной среды всегда имеют место и в большинстве случаев приводят к существенным изменениям каталитических свойств.

В гл. 5 отмечалось, что при хемосорбции кислорода на металлах наблюдаются глубокие структурные изменения, приводящие к образованию новых поверхностных фаз или перестройке объемной решетки катализатора.

Исследования сплавов показали, что под влиянием реакционной смеси меняется состав поверхности твердых сплавов, который может отличаться от состава в объеме. Изменение состава поверхности определяется достижением минимума свободной поверхностной энергии, и в соответствии с этим поверхность обогащается в вакууме компонентом с меньшей теплотой сублимации. В реакционной среде поверхностная свободная энергия изменяется в результате хемосорбции и на поверхности выгоднее находится компоненту сплава с более высокой энергией хемосорбции. Фербик и Захтлер [49] установили для платинооловянных сплавов, что в вакууме их поверхность по сравнению с объемом обогащена оловом, в атмосфере же оксида углерода поверхность обогащается платиной. Смещение атомов металлов обычно ограничивается неглубоким приповерхностным слоем, но с повышением температуры глубина этого слоя в соответствии с ростом подвижности атомов может возрастать.

Многочисленные наблюдения, аналогичные приведенным выше, показывают, что поверхность металлов при осуществлении каталитических реакций нельзя рассматривать как стабильную. Атомы на поверхности подвижны и, взаимодействуя с компонентами реакционной смеси, меняют свое положение. В результате в соответствии с изменениями состава реакционной смеси меняются состав и строение поверхностного слоя катализатора.

Значительное влияние на каталитические свойства оказывает и поглощение реактантов. Так, например, при осуществлении реакции взаимодействия водорода с кислородом каталитические свойства чистых металлов существенно отличаются от свойств металлов, поглотивших кислород или водород [50–52]. Поглощение водорода металлическими катализаторами при гидрогенизации и влияние этого водорода на каталитические свойства металлов были установлены Сокольским и сотр. [53].

Для оксидных катализаторов окислительно-восстановительных реакций при вариации состава реакционной смеси наблюдаются значительные изменения содержания кислорода в приповерхностном слое и вызванные этим изменения каталитических свойств. Так, удаление кислорода из оксидных, ванадий-молибденового, кобальт-молибденового и железосурьмяного катализатора приводит к значительному росту энергии связи кислорода на поверхности. С увеличением степени восстановленности поверхности возрастает селективность реакций за счет роста скорости парциального окисления и падения скорости деструктивного окисления (рис. 8.2) [54–56]. В случае оксидно-железных катализаторов с уменьшением избытка кислорода в реакционной смеси увеличивается восстановление поверхности катализатора, что приводит к фазовому превраще-

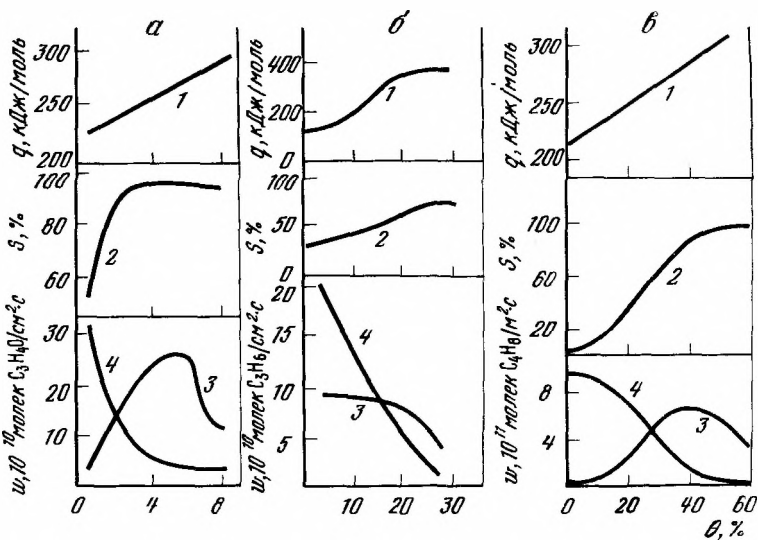


Рис. 8.2. Зависимость энергии связи кислорода (1), селективности по продукту частичного превращения (2), скорости образования продукта частичного окисления (3) и скорости образования продуктов деструктивного окисления (4) от степени восстановления поверхности
 а — окисление акролеина в акриловую кислоту на ванадий-молибденовом катализаторе [54]; б — окисление пропилена в акролеин на кобальт-молибденовом катализаторе [55]; в — окислительное дегидрирование бутена-1 в дивинил на железосурьмяном катализаторе [56]

Рис. 8.3. Влияние состава реакционной смеси на активность, избирательность и фазовый состав оксидно-железных катализаторов в реакции окислительного дегидрирования бутена-1 при 638 К
 1 — конверсия бутена (x); 2 — скорость реакции (w); 3 — избирательность по дивинилу (S)

Фазовый состав

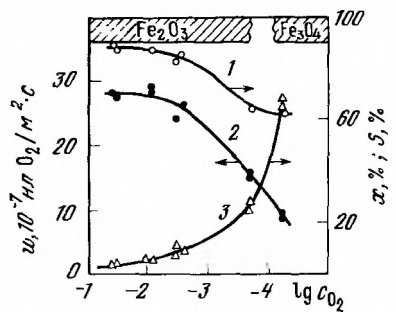
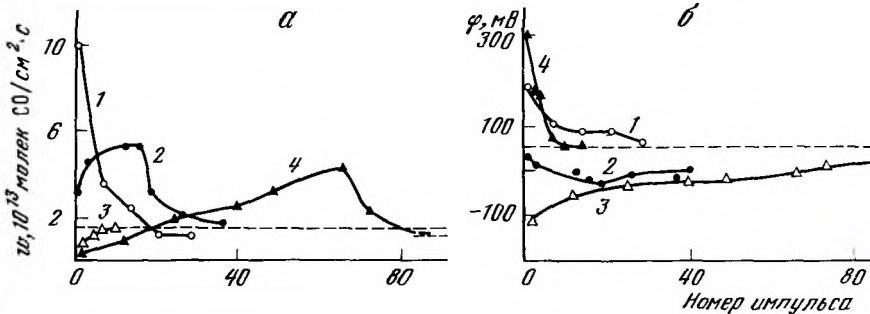


Рис. 8.4. Изменение удельной каталитической активности (а) и электрохимического потенциала (б) оксидов марганца в процессе окисления СО
 1 — MnO_2 ; 2 — Mn_2O_3 ; 3 — Mn_3O_4 ; 4 — MnO



нию, соответственно резко снижается каталитическая активность и возрастает селективность (рис. 8.3) [57].

Садыковым и др. [58] исследовано изменение свойств оксидов марганца в процессе осуществления каталитического окисления оксида углерода. Наряду с исследованием каталитической активности импульсным методом производились измерения электро-

химического потенциала, характеризующего летучесть кислорода поверхности катализатора. Исходные оксиды представляли β -фазы MnO_2 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 и кубическую MnO . Результаты (рис. 8.4) показывают, что конечные значения как каталитической активности, так и электрохимического потенциала близки, хотя исходные значения для разных оксидов различаются значительно. Изменение измеряемых величин с увеличением числа импульсов немонотонно и для некоторых оксидов "проходит через максимум". Для всех исходных оксидов конечный стационарный состав близок к $Mn_3O_4 - Mn_3O_{4,5}$.

В настоящей монографии приведены лишь отдельные примеры из очень большого числа экспериментальных данных. Их совокупность свидетельствует о том, что поверхность твердых катализаторов не может быть охарактеризована постоянными, заранее заданными свойствами, не зависящими от состава реакционной среды. Наоборот, твердые катализаторы являются лабильными компонентами реакционной системы, чувствительными к изменениям состава реакционной среды, температуры и других параметров. Это заключение справедливо для большинства каталитических систем, во всяком случае при повышенных температурах. В этих условиях справедливо следующее правило:

Твердые катализаторы под воздействием реакционной смеси меняют химический состав, структуру поверхности и каталитические свойства. Каждому составу реакционной смеси и температуре отвечает определенное стационарное состояние катализатора, не зависящее от его исходного состояния.

8.3.2. Возможные пределы изменения стационарного состава катализатора в процессе катализа

Под воздействием реакционной системы состав катализатора может изменяться, приближаясь с большей или меньшей скоростью к некоторой стационарной величине, зависящей от состава реакционной смеси.

Если реакционная система находится в состоянии равновесия, то стационарный состав катализатора однозначно определяется условиями равновесия с любым из компонентов реакционной смеси. В общем случае, когда равновесие катализируемой реакции не достигнуто, стационарный состав катализатора может меняться в определенных пределах в зависимости от соотношения скоростей процессов взаимодействия катализатора с отдельными компонентами реакционной системы.

Рассмотрим в качестве примера изменение состава оксидного катализатора в условиях протекания какой-либо реакции окисления. В этом случае реакционная система включает донор кислорода (например, O_2) и акцептор кислорода (например, SO_2). Равновесные составы катализатора по отношению к давлениям кислорода и диоксида серы, вообще говоря, существенно отличаются и совпадают только при достижении реакционной системой состояния равновесия. Стационарный состав катализатора поэтому определяется кинетическими факторами — соотношением скоростей образования ионов O^{2-} из донора кислорода. В рассматриваемом случае это взаимодействие может осуществляться, например, по следующим схемам:



Следует подчеркнуть, что эти процессы взаимодействия донора и акцептора кислорода с катализатором, приводящие к изменению его объемного состава, могут не совпадать с промежуточными стадиями катализируемой реакции окисления.

Если процессы (8.14) взаимодействия с кислородом протекают значительно быстрее процессов (8.15) взаимодействия с акцептором кислорода, то стационарный состав катализатора близок к равновесному по отношению к давлению кислорода в реакционной смеси. При противоположном соотношении скоростей стационарный состав катализатора будет соответствовать равновесному по отношению к давлению акцептора кислорода. Так, при окислении диоксида серы стационарный состав катализатора будет близок к равновесному по отношению к некоторому фиктивному давлению кислорода, определенному соотношением

$$p'_{O_2} = p_{SO_2}^2 / K_{\text{равн}}^2 p_{SO_3}^2,$$

где p_{SO_2} и p_{SO_3} — давления SO_2 и SO_3 в реакционной смеси; $K_{\text{равн}}$ — константа равновесия реакции окисления диоксида серы.

На рис. 8.5 показаны пределы возможного изменения стационарного состава катализатора при окислении диоксида серы. По оси абсцисс отложена степень окисления диоксида серы, $x = p_{\text{SO}_3} / (p_{\text{SO}_2} + p_{\text{SO}_3})$, а по оси ординат — логарифм летучести кислорода катализатора, характеризующий его состав. Кривая 1 соответствует случаю, когда скорость процессов (8.14) значительно превышает скорость процессов (8.15); кривая 2 — обратному соотношению скоростей. Существенно, что в области малых степеней превращения интервал возможных вариаций стационарного состава катализатора очень велик и соответствует изменению летучести кислорода на несколько порядков. С ростом степени превращения этот интервал сужается, и при равновесной степени превращения летучесть кислорода катализатора равна парциальному давлению кислорода реакционной смеси независимо от соотношения скоростей процессов (8.14) и (8.15).

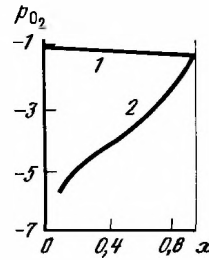


Рис. 8.5. Зависимость состава катализатора от степени превращения при окислении диоксида серы при 748 К и содержании в исходной смеси 7% SO_2 и 11% O_2

Для характеристики стационарного состава катализатора Такаиши [59] предложил термин "виртуальная атмосфера". В применении к оксидным катализаторам виртуальная атмосфера соответствует летучести кислорода катализатора в стационарном состоянии. Следует заметить, что Такаиши полагает, что она равна летучести адсорбированного кислорода. Это было бы справедливо, если бы акцептор кислорода не вступил во взаимодействие с кислородом решетки катализатора, но для такого ограничения, вообще говоря, нет оснований. Акцептор может реагировать с ионами кислорода решетки катализатора-оксида со скоростью, сравнимой со скоростью образования этих ионов, и летучесть кислорода катализатора может быть поэтому меньше летучести адсорбированного кислорода.

Точно так же и в случае других катализаторов и реакций стационарный состав катализатора определяется соотношением скорости связывания или расходования определенного компонента катализатора в результате взаимодействия с реагирующими веществами. Это соотношение зависит как от начального состава реакционной смеси, так и от степени превращения. Интересно отметить, что в соответствии с изменением степени превращения реагирующих веществ стационарный состав катализатора, а следовательно, и его каталитические свойства могут существенно меняться вдоль слоя катализатора в реакторе.

Если положение стационарного состава по отношению к равновесным определяется соотношением скоростей захвата и удаления определенного компонента катализатора, то скорость приближения к стационарному составу зависит от абсолютного значения скоростей этих процессов. Если они не являются промежуточными стадиями каталитической реакции, то их скорость может быть значительно меньше скорости основного процесса. Поэтому время достижения стационарного состояния может быть в определенных условиях, например при низких температурах, весьма значительным и катализатор длительное время может сохранять свойства, отличные от отвечающих стационарному составу.

Это, по-видимому, является наиболее распространенной причиной кажущегося различия удельной каталитической активности катализаторов, приготовленных различными методами. В зависимости от условий приготовления состав катализатора, например содержание кислорода и воды в оксидных катализаторах, может изменяться в определенных пределах. В случае испытания каталитической активности при низких температурах, когда приближение к стационарному составу происходит очень медленно, эти, обычно не контролируемые, изменения состава могут вызывать значительные разли-

чия в величине удельной каталитической активности. При более высокой температуре, когда успевает установиться стационарный состав, отвечающий условиям испытания, эти различия исчезают.

Этим же следует объяснить и часто наблюдаемый гистерезис в изменении каталитической активности при изменении температуры. Медленность установления стационарного состава приводит к тому, что в определенном интервале температур каталитическая активность существенно зависит от того, приближаются ли к температуре ее измерения со стороны более высокой или со стороны более низкой температуры.

Учет воздействия реакционной среды весьма существен для правильной трактовки многих явлений катализа. Так, при выявлении закономерностей подбора катализаторов для осуществления определенных реакций следует базироваться на свойствах, отвечающих не исходному составу катализатора, а тому стационарному составу, который достигается в результате воздействия на катализатор реакционной системы. Во многих случаях это позволяет ограничить область поисков активных катализаторов.

8.3.3. Кинетика реакций гетерогенного катализа с учетом воздействия реакционной среды

При выводе кинетических уравнений как в классической кинетике, так и при учете неоднородности поверхности катализатора делается предположение о неизменности твердого катализатора и независимости его свойств от состава реакционной смеси и ее воздействия на катализатор. Как было показано выше, это условие обычно не выполняется. В таком случае при изменении состава реакционной смеси скорость реакции меняется также и в результате изменения состояния катализатора. Воздействие реакционной среды на катализатор приводит к появлению в уравнениях кинетики реакций гетерогенного катализа множителя, выражающего влияние состава реакционной смеси на состояние катализатора [60]. В общем случае скорость реакции представляется следующим выражением:

$$w = F(c_i) = R(c_i) f(c_i), \quad (8.16)$$

где $F(c_i)$ — экспериментально наблюдаемая зависимость скорости реакции от концентрации компонентов реакционной смеси (c_i) в стационарном состоянии; $R(c_i)$ — множитель, характеризующий активность катализатора, определяемую его химическим составом, который зависит от состава реакционной смеси; $f(c_i)$ — концентрационная зависимость скорости реакции от состава реакционной смеси при постоянном составе катализатора, отвечающая стехиометрии активированного комплекса.

При изучении кинетики в условиях достижения стационарного состояния для каждого состава реакционной смеси и температуры найденное кинетическое уравнение будет отвечать произведению указанных функций. Если же скорости реакции измерять при постоянном составе катализатора, то зависимость от концентраций будет отвечать только второй функции, которая и соответствует истинному механизму каталитического процесса. Экспериментальное разделение зависимости скорости реакции от концентраций на две функции представляет собой сложную задачу, решение которой возможно лишь при скорости достижения стационарного состояния, существенно меньшей скорости реакции.

Разделение выражения для скорости реакции на два указанных множителя не всегда выполняется строго, вследствие того что изменение свойств катализатора под влиянием реакционной смеси может приводить к изменению механизма лимитирующего этапа реакции. Это, однако, маловероятно при не очень широком интервале изменений состава реакционной смеси. Приведенная форма кинетического уравнения, учитывающая воздействие реакционной смеси на свойства катализатора, имеет общее значение для гетерогенного катализа, хотя и проявляется в разной степени для различных реакций и катализаторов. Особенно важно учитывать этот фактор при трактовке механизма каталитических реакций из кинетических данных.

Из изложенного вытекает необходимость более широкого изучения кинетики реакций гетерогенного катализа. Нельзя довольствоваться установлением кинетических зависимостей для стационарного состояния катализатора, как это делается почти во всех кинетических исследованиях. Необходимо, кроме того, отдельно выяснять кинетические зависимости при постоянном состоянии катализатора [$f(c_i)$] в уравнении

(8.16)] и изменения свойств катализатора под воздействием реакционных смесей различного состава [$R(c_i)$ в уравнении (8.16)]. Раскрытие функциональной зависимости во втором множителе уравнения дает более строгую базу для выяснения механизма реакции, а определение функциональной зависимости первого множителя позволяет перейти к объяснению природы действия катализатора и возможности регулирования его свойств. Выполнение более полных кинетических исследований требует предварительной обработки образцов катализатора реакционной смесью определенного состава до достижения желаемого стационарного состава и последующего исследования на этом образце кинетических закономерностей в условиях сохранения состава и свойств катализатора. Последнее может быть достигнуто, например, путем использования импульсной техники при изучении кинетики [61].

При описании кинетики реакций гетерогенного катализа взаимодействие компонентов реакционной смеси с твердым катализатором характеризуют поверхностной концентрацией этого компонента, входящей в кинетическое уравнение непосредственно или через его концентрацию в реакционной смеси и соответствующие адсорбционные или кинетические коэффициенты. К сожалению, прямое экспериментальное определение поверхностных концентраций крайне затруднительно и ненадежно. Дополнительные осложнения возникают вследствие неоднородности катализатора и возможности хемосорбции в формах, обладающих различной активностью в последующих превращениях. Применение поверхностных концентраций при описании кинетики носит часто формальный характер. В некоторых случаях вообще трудно говорить об изменении поверхностной концентрации при вариации состава реакционной смеси или температуры. Так, например, при описании реакций окисления на оксидных катализаторах концентрация кислорода на поверхности независимо от состава реакционной смеси, меняющей окисленность катализатора, остается близкой к полной. Меняется не концентрация кислорода на поверхности, а его состояние, конкретнее, энергия его связи с катализатором. Поэтому в ряде случаев при описании кинетики наряду с поверхностными концентрациями или вместо них следует пользоваться другими параметрами, характеризующими воздействие на катализатор реакционной смеси.

Для реакций каталитического окисления, в которых наиболее трудным этапом обычно является отрыв кислорода от катализатора, таким параметром может служить окисленность катализатора, т.е. соотношение между кислородом и металлом в приповерхностном слое катализатора. Этот параметр определяет энергию связи кислорода на поверхности катализатора.

Рассмотрим в качестве простейшего примера реакцию гомомолекулярного изотопного обмена, протекающего по пути диссоциативной адсорбции и десорбции диоксида, так называемый третий тип обмена. Состояние поверхности оксидных катализаторов в зависимости от состава реакционной смеси и температуры будем характеризовать степенью окисленности, обозначаемой параметром x . Предположим, что теплота диссоциативной адсорбции q , отнесенная к одному атому кислорода, а следовательно, и энергия связи кислорода на поверхности линейно уменьшаются с ростом x :

$$q = q_0 - \beta x. \quad (8.17)$$

Это предположение не имеет общего значения, но достаточно хорошо выражает экспериментальные данные для оксидных систем.

На основании соотношения Бренстеда—Поляни зависимость энергии активации диссоциативной адсорбции—десорбции кислорода выразится следующим соотношением:

$$E = E'_0 \pm \alpha q = E_0 \pm \alpha \beta x = E_0 \pm a x. \quad (8.18)$$

Скорость рассматриваемой реакции изотопного обмена равна сумме скоростей связывания кислорода и его удаления с поверхности:

$$w = K_{01} p \exp\left(-\frac{E_{01} + a_1 x}{RT}\right) = K_{02} \exp\left(-\frac{E_{02} - a_2 x}{RT}\right). \quad (8.19)$$

Здесь p — давление кислорода; x — параметр, характеризующий изменение окисленности по сравнению со стандартным состоянием ($x = 0$); E_{01} и E_{02} — "истинные" энергии активации связывания и удаления кислорода при стандартном состоянии катализатора

($x = 0$); K_{01} и K_{02} — предэкспоненты констант скорости связывания и удаления кислорода;

$$a_1 = \alpha_1 \beta \text{ и } a_2 = \alpha_2 \beta. \quad (8.20)$$

Из условия равенства скоростей связывания и удаления кислорода, достигаемого при протекании изотопного обмена, следует, что разность энергий активации отрыва и связывания кислорода катализатором должна быть равна теплоте адсорбции. Тогда из (8.19) и (8.17) находим

$$E_{02} - a_2 x - E_{01} - a_1 x = q_0 - \beta x.$$

Поскольку $E_{02} - E_{01} = q_0$, $a_1 + a_2 = \beta$, с использованием (8.20) $\alpha_1 + \alpha_2 = 1$. Из уравнения (8.19) находим окисленность катализатора

$$x = \frac{RT}{a_1 + a_2} \ln \frac{K_{01}}{K_{02}} p + \frac{E_{02} - E_{01}}{a_1 + a_2} = \frac{RT}{a_1 + a_2} \ln \frac{K_{01}}{K_{02}} + \frac{q_0}{a_1 + a_2} \quad (8.21)$$

и скорость реакции изотопного обмена

$$w = K_{02} \exp \left(\frac{-E_{02} - \frac{a_2}{a_1 + a_2} RT \ln \frac{K_{01}}{K_{02}} p + \frac{a_2}{a_1 + a_2} q_0}{RT} \right) = \\ = K_{02} \left(\frac{K_{01}}{K_{02}} \right)^{\alpha_2} \exp \left(-\frac{E_{02} + \alpha_2 q_0}{RT} \right). \quad (8.22)$$

Найденное уравнение показывает, что скорость изотопного обмена возрастает с ростом давления кислорода с показателем степени, лежащим между 0 и 1. Если принять для α чаще всего встречающееся значение 0,5, то скорость реакции изотопного обмена пропорциональна давлению кислорода в этой степени, что хорошо согласуется с экспериментальными данными.

Таким образом, не вводя понятия о поверхностной концентрации кислорода, можно вывести уравнение для скорости реакции изотопного обмена

$$w = K_0 p^\alpha \exp \left(-\frac{E_{02} - \alpha q_0}{RT} \right).$$

Это уравнение справедливо для реакций изотопного обмена любых двухатомных молекул, протекающих по третьему типу.

Рассмотрим в качестве другого примера кинетику окислительного дегидрирования бутилена на оксидном железо-сурьмяном катализаторе. Как видно из рис. 8.6, каждому составу реакционной смеси отвечает определенная степень восстановления катализатора. При достижении стационарного состояния катализатора для каждого состава реакционной смеси скорость реакции выражается уравнением

$$w = k' c_{C_4H_8}^m c_{O_2}^n, \quad (8.23)$$

где m и n близки к 0,5.

Кинетика дегидрирования бутилена была изучена также импульсным методом при постоянных составах катализатора [62]. В этих условиях скорость реакции оказалась пропорциональной концентрации бутилена в первой степени и не зависела от концентрации кислорода, изменяющейся в широких пределах. Таким образом, при постоянном составе катализатора скорость реакции

$$w = k'' c_{C_4H_8}. \quad (8.24)$$

Из уравнений (8.23) и (8.24) можно определить функцию $R(c_i)$, выражающую зависимость скорости реакции от изменения свойств катализатора под воздействием реакционной смеси:

$$R(c_i) = k''' \frac{c_{O_2}^n}{c_{C_4H_8}^{1-m}} \cong k (c_{O_2} / c_{C_4H_8})^{0.5}. \quad (8.25)$$

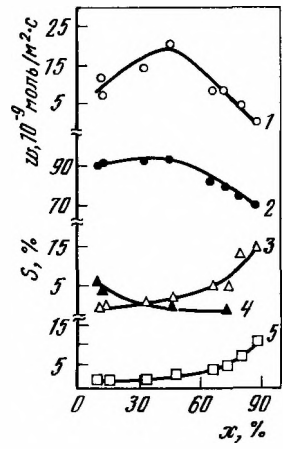
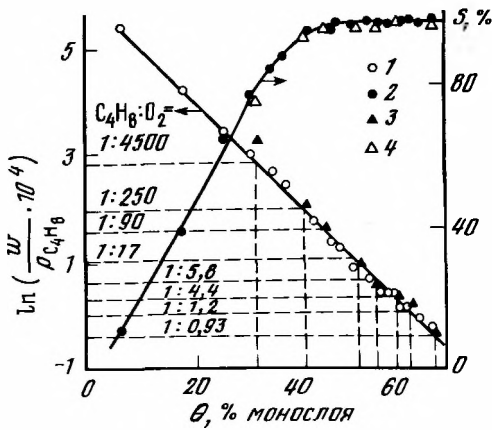


Рис. 8.6. Изменение активности, избирательности S и степени восстановления θ стационарно работающего катализатора в реакции окислительного дегидрирования бутилена при вариации состава реакционной смеси $C_4H_8 + O_2$

1, 2 — активность и избирательность по C_2H_6 при восстановлении окисленного катализатора смесью $C_2H_6 + He$; 3, 4 — активность и избирательность катализатора, работающего в стационарных условиях

Рис. 8.7. Зависимость скорости образования акролеина (1) и селективностей (S) по акролеину (2), акриловой (3) и уксусной (4) кислотам и продуктам глубокого окисления (5) от степени превращения пропилена

Отношение концентраций кислорода (окисляющий реагент) и бутилена (восстанавливающий реагент) определяет степень восстановления катализатора в стационарных условиях тем большую, чем меньше это отношение. С ростом степени восстановления увеличивается энергия связи кислорода в приповерхностном слое катализатора, что и вызывает уменьшение константы скорости в уравнении (8.25).

Можно предположить по аналогии с равновесными зависимостями, что энергия связи кислорода в стационарном состоянии следующим образом зависит от концентраций реагентов:

$$q = q_0 - RT \ln (c_{O_2} / c_{C_4H_8}) .$$

Здесь q_0 — максимальная энергия связи кислорода в восстановленном состоянии катализатора.

Энергия активации реакции взаимодействия бутилена с кислородом катализатора в соответствии с соотношением Бренстеда—Поляни

$$E = E_0 - \alpha RT \ln (c_{O_2} / c_{C_4H_8}) .$$

Здесь E_0 — энергия активации при максимальной энергии связи кислорода; α — постоянная, лежащая между 0 и 1.

Константа скорости этой реакции

$$k'' = k_0'' \exp [\ln (c_{O_2} / c_{C_4H_8})] = k_0'' (c_{O_2} / c_{C_4H_8})^{0,5} . \quad (8.26)$$

Подставив (8.26) в (8.24) и приняв $\alpha = 0,5$, найдем кинетическое уравнение для стационарных условий, совпадающее с (8.23).

Аналогичные кинетические закономерности, основанные на использовании уравнений (8.16), были установлены для ряда реакций парциального окисления углеводородов и окисления оксида углерода.

Воздействие реагирующей смеси на катализатор может приводить к модифицированию поверхности. Так, например, обнаружено автокаталитическое действие акролеина при окислении пропилена на сложном молибденсодержащем оксидном катализаторе (рис. 8.7) [63]. Предполагается, что в присутствии акролеина ускоряется стадия отрыва протона от молекулы пропилена по следующим причинам. Акролеин является донором электронов, причем электронная плотность смещена к карбонильному кислороду.

Взаимодействие карбонильного кислорода и катиона металла приводит к слабой адсорбции акролеина. Электронная плотность при этом смещается в направлении соседнего с адсорбционным центром кислорода, усиливая его нуклеофильность, что, в свою очередь, способствует отрыву протона и разрыву С—Н-связи в молекуле пропилена. Модифицирующее действие акролеина, таким образом, заключается в изменении состояния поверхностного кислорода. Экспериментальные результаты удовлетворяют уравнению

$$w = \frac{k p_{C_3H_6} (1 + k_1 p_{C_3H_4O})}{1 + k_2 p_{C_3H_4O}} \quad (8.27)$$

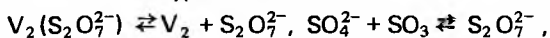
При постоянной концентрации акролеина наблюдается первый порядок по пропилену. Следовательно, в соответствии с уравнением (8.16)

$$f = p_{C_3H_6} \text{ и } R = \frac{k (1 + k_1 p_{C_2H_4O})}{1 + k_2 p_{C_2H_4O}} \quad (8.27a)$$

где вторая функция определяет изменения каталитической активности под действием реагирующей смеси, первая функция является действительной зависимостью скорости реакции от концентрации реагентов.

Влияние воздействия реакционной среды на кинетику отчетливо проявляется в реакции окисления диоксида серы на ванадиевых катализаторах. Особенности кинетики окисления SO_2 до SO_3 на ванадиевых катализаторах связаны с тем, что активный компонент (раствор пиросульфованадата в пиросульфате калия) при температуре реакции выше 675 К находится в расплавленном состоянии на поверхности носителя. Физическое состояние активного компонента исключает использование поверхностных концентраций, и воздействие компонентов реакционной смеси на скорость реакции может проявляться двояким образом через изменение состава и свойств активного компонента.

Ранее (см. гл. 7, с. 202) приведена схема механизма реакции. Взаимодействие пероксидного комплекса с диоксидом серы протекает быстро. В промышленных условиях стадии 1) и 2) квазиравновесны, причем стадия 1) смещена вправо. Это соответствует тому, что в стационарных условиях доля пероксидных комплексов низка. Лимитирующей стадией является окисление сульфитных комплексов (стадия 3) молекулярным кислородом, растворенным в расплаве активного компонента. При этом следует учитывать, что координация молекулярного кислорода возможна с координационно-ненасыщенными комплексами, концентрация которых определяется равновесием следующих побочных стадий:



где $V_2(S_2O_7^{2-})$ и V_2 — насыщенные и ненасыщенные биядерные комплексы. С учетом этих положений кинетика реакции окисления диоксида серы может быть представлена в виде уравнения [64]

$$w = \frac{k_3 p_{O_2} k_2 p_{SO_2}}{1 + k_2 p_{SO_2}} \frac{1}{1 + a p_{SO_2}}, \quad (8.28)$$

где k_3 — константа скорости стадии 3); k_2 — константа равновесия стадии 2); a — произведение констант равновесия побочных процессов.

Здесь первый множитель — это кинетическое уравнение, соответствующее ассоциативному механизму. Второй множитель отражает влияние состава реагирующей смеси на состав катализатора, в данном случае определяет число активных комплексов ванадия, зависящее от быстрых побочных процессов комплексообразования пятивалентного ванадия.

При выводе уравнения (8.28) не учитывалась побочная стадия 4) внутрисферного восстановления V^{5+} , так как в широкой области условий доля V^{4+} мала. При снижении температуры и степени превращения доля V^{4+} растет, что сопровождается кристаллизацией образующегося соединения четырехвалентного ванадия. Образование твердой фазы приводит к уменьшению скорости реакции. Фазовое превращение обратимо, и при повышении температуры и конверсии происходит растворение кристаллов и восстановление каталитической активности.

Рис. 8.8. Зависимость скорости окисления диоксида серы на ванадиевом катализаторе от конверсии

Температура, К: 1 — 758; 2 — 733; 3 — 713; 4 — 693

При фазовых переходах возможно существование метастабильных состояний, которые являются причиной появления гистерезиса скорости от температуры и состава реагирующей смеси [65, 66]. На рис. 8.8 представлена зависимость скорости реакции от степени превращения. При средних температурах экспериментально обнаруживается гистерезис скорости реакции при времени эксперимента порядка десятков часов.

С учетом доли ванадия δ в твердом состоянии скорость реакции

$$w = F(c) (1 - \delta), \quad (8.29)$$

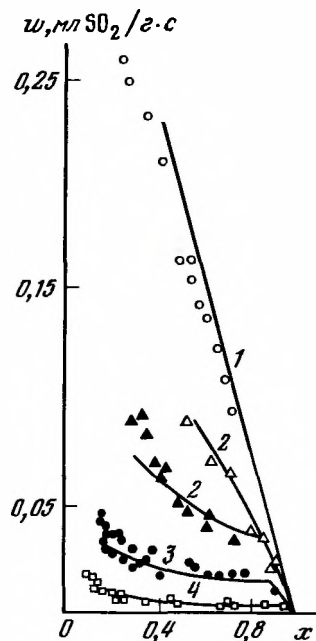
где $F(c)$ — функция, определяемая кинетическим уравнением (8.28); δ определяется побочной стадией 4), протекающей медленно вследствие кристаллизации соединения V^{4+} . Как видно из схемы механизма, δ зависит от концентрации SO_3 и температуры.

Таким образом, в реакции окисления диоксида серы на ванадиевых катализаторах влияние реагирующей смеси на кинетику реакции проявляется двояким образом. Во-первых, от состава реагирующей смеси зависит концентрация активных комплексов, участвующих в лимитирующей стадии реакции. Во-вторых, при определенных условиях происходит изменение состояния активного компонента вследствие кристаллизации соединения четырехвалентного ванадия, приводящей к обратимому снижению каталитической активности.

Рассмотренное явление изменения каталитических свойств твердых катализаторов в зависимости от состава реакционной смеси и температуры имеет большое значение как для теории катализа, так и для оптимального осуществления промышленных каталитических процессов. Воздействие реакционной среды на твердый катализатор может совпадать со стадиями каталитического процесса. В этом случае для реакций, имеющих практическое значение, стационарное состояние устанавливается быстро, время релаксации мало. При быстрых релаксациях катализатор всегда находится вблизи стационарного состояния, но надо подчеркнуть, что это стационарное состояние определяется составом реакционной смеси и температурой. Каждому составу реакционной смеси и значению температуры отвечает определенное стационарное состояние катализатора, характеризующееся химическим составом приповерхностного слоя и каталитическими свойствами.

Во многих случаях изменение катализатора под воздействием реакционной смеси связано не с этапами каталитического превращения, а с побочными процессами, скорость которых может быть много меньше скорости каталитической реакции. При этом катализатор способен длительное время находиться в нестационарном состоянии, медленно изменяя свои свойства под влиянием реакционной среды. Нестационарные состояния катализатора могут обладать более высокой активностью и селективностью по сравнению со стационарным, и их использование открывает широкие возможности повышения интенсивности и избирательности каталитических процессов в промышленности.

При средних значениях времени релаксации протекание каталитического процесса может происходить в условиях нестационарности и для описания кинетики требуется гораздо больший объем информации. Кинетические закономерности должны быть установлены для ряда составов катализатора в интервале возможных изменений. Кроме того, необходимо изучать кинетику изменения состава и каталитических свойств катализатора под воздействием реакционных смесей различного состава. Это требует несравненно большего объема исследований, чем изучение стационарной кинетики, но все чаще становится необходимым в связи с быстрым увеличением числа каталитических процессов, осуществляемых в нестационарных условиях. Кроме того, исследование



кинетики в нестационарных условиях дает ценную информацию для анализа механизма каталитических реакций.

Систематическое исследование кинетики гетерогенных каталитических реакций при нестационарном состоянии катализатора (при нормальных условиях) началось около 10–15 лет назад с работ Беннета [67], Кобаяши [68] и др. Для этих целей используется релаксационный, или, как его называют, метод отклика. Дальнейшее развитие метода идет по пути увеличения временного разрешения экспериментальной техники и применения физических методов [69–71]. Достигнутые результаты характеризуются временным разрешением установок порядка долей секунды, что позволяет изучать многие быстрые процессы, составляющие каталитическую реакцию.

8.3.4. Регулирование нестационарных состояний катализатора реагирующей средой

Если время релаксации велико по сравнению с длительностью работы катализатора, то появляется возможность осуществлять каталитический процесс при нестационарном состоянии катализатора. Это открывает новые широкие возможности повышения интенсивности и избирательности каталитических реакций. Действительно, стационарное состояние катализатора, отвечающее заданному составу реакционной смеси и температуре, лишь случайно может совпасть с оптимальным в отношении его каталитических свойств. Более вероятно, что оптимальный состав отличается от стационарного.

Катализатор можно предварительно приводить в оптимальное состояние, обрабатывая в соответствующих условиях, и затем переводить в продуцирующий реактор. В процессе работы состояние катализатора будет меняться, приближаясь к стационарному, и для возвращения к оптимальному состоянию требуется либо периодическая продувка реактора регенерационной смесью, либо непрерывное извлечение части катализатора для регенерации в отдельном аппарате.

Осуществление каталитического процесса при нестационарном состоянии катализатора оказалось эффективным для реакций парциального окисления. Так, проведение окислительного дегидрирования углеводородов в нестационарном режиме на висмут-молибденовом катализаторе позволяет значительно повысить селективность [72]. Этот процесс можно проводить на циркулирующем между реактором и регенератором слое катализатора, когда непрерывно осуществляется смена восстановленного и окисленного катализатора. В отсутствие кислорода в газовой фазе последний подводится к поверхности из объема катализатора. При отдельной подаче углеводорода в реактор, а кислорода в регенератор могут достигаться значительные выходы целевых продуктов при высокой избирательности.

Аналогичный способ увеличения избирательности предложен и для окисления нафталина во фталевый ангидрид [73].

Окисление *o*-ксилола на ванадий-титановом катализаторе в нестационарных условиях катализа позволяет повысить выход фталевого ангидрида. Нестационарность в этом случае создается перемещением катализатора противотоком к реакционной смеси с последующим возвращением его в верхнюю часть реактора. Принципиальная схема лабораторного реактора для осуществления такого метода приведена на рис. 8.9. Эффективность нестационарного способа окисления *o*-ксилола видна из рис. 8.10 [74].

При окислении SO_2 для достижения высокой конечной степени превращения реакцию необходимо по условиям равновесия проводить при низких температурах. На ванадиевых катализаторах это приводит к переходу ванадия в неактивную форму. Бриггс и др. [75] предлагают поддерживать катализатор в нестационарном состоянии путем периодической продувки воздухом, температура которого равняется температуре реакционной смеси перед этим слоем. В результате после второго слоя достигается степень превращения значительно большая, чем в стационарном режиме при неизменной подаче реакционной смеси.

Поддержание нестационарного состояния катализатора может быть осуществлено периодическим изменением и других начальных параметров реакционной смеси — температуры, давления, объемной скорости. Возможно возникновение двух типов состояний катализатора.

1. Концентрации промежуточных образований каталитического цикла нестационарны. Изменение поверхностных концентраций происходит в результате стадий каталити-

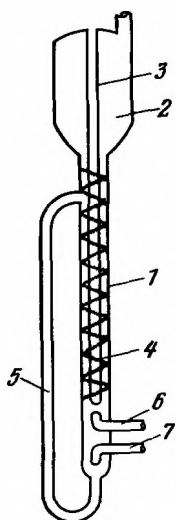


Рис. 8.9.

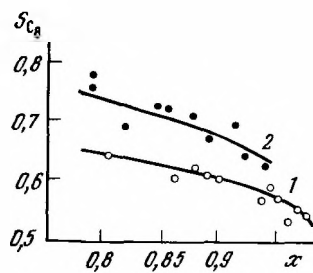


Рис. 8.10.

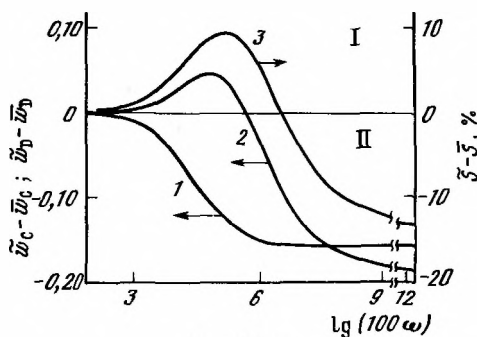


Рис. 8.11.

Рис. 8.9. Схема реактора с циркулирующим слоем катализатора

1 — зона реакции; 2 — сепарационная зона; 3 — термопарный карман; 4 — спираль из нихромовой проволоки; 5 — линия уноса; 6 — линия подачи исходной смеси; 7 — линия подачи азота

Рис. 8.10. Зависимость селективности по продуктам частичного окисления от степени превращения *o*-ксилола

1 — в режиме организованного псевдооживленного слоя; 2 — то же, но с направленной циркуляцией катализатора

Рис. 8.11. Зависимости относительных разностей наблюдаемых скоростей реакций $A + B \rightarrow C$ (1) и $A + B \rightarrow D$ (2) и избирательности S (3) каталитического процесса в нестационарном (I) и стационарном (II) режимах от величины периода ω колебаний состава смеси

ческого процесса, т.е. со скоростью, близкой по порядку к скорости реакции. Для реакций достаточно быстрых, чтобы представлять практический интерес, время релаксации поверхностных концентраций лежит большей частью в интервале 1–100 с [76].

2. Нестационарное состояние поверхностного слоя катализатора, что обуславливает изменения констант скоростей элементарных стадий. Эти изменения связаны с побочными взаимодействиями, не входящими в каталитический цикл, время их релаксации может быть много больше.

В обоих случаях нестационарность характеризуется отклонением свойств от стационарного состояния, отвечающего усредненным начальным значениям. В первом случае возможно увеличение эффективности в результате того, что при промежуточном образовании хемосорбированных частиц колебательный режим позволяет регулировать их концентрацию и в определенных условиях изменять производительность и селективность.

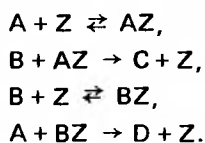
Если величина периода колебаний намного превосходит время релаксации нестационарного состояния, то катализатор будет принимать переменные стационарные состояния, отвечающие меняющимся исходным параметрам. В этом случае можно показать, что средняя за период наблюдаемая скорость химического превращения больше скорости реакции при средних значениях параметров в газовой фазе, если вторая производная по скорости от этих параметров положительна.

Если период колебаний начальных параметров значительно меньше времени релаксации нестационарного состояния, то катализатор будет сохранять стационарное состояние

в течение всего периода. Показатели такого режима отличаются от соответствующих показателей стационарного режима только в случае нелинейных зависимостей скорости реакции от управляющего параметра. При периодическом управлении составом и давлением газовой фазы, как правило, изменения наблюдаться не будут, а при управлении температурой будет иметь место отличие.

Рассмотрим циклическое изменение температуры при протекании параллельных реакций $A + B \rightarrow C$ и $A + B \rightarrow D$. Предположим, что эти реакции протекают по одному из возможных простейших механизмов, согласно которому компонент А необратимо адсорбируется на свободных местах поверхности. Далее компонент В по ударному механизму взаимодействует с адсорбированным компонентом А по двум различным маршрутам, в результате чего образуются продукты реакции С и D. По такой схеме может протекать, например, процесс парциального окисления с частичным образованием продуктов глубокого окисления. Можно показать, что если энергия активации полезной (второй) реакции больше энергии активации побочной, то селективность в циклическом режиме выше, чем в стационарных условиях.

Колебания начальных параметров могут влиять на протекание каталитического процесса и в том случае, когда их период близок к времени релаксации нестационарного состояния. Рассмотрим в качестве примера [77] те же параллельные реакции со следующим предполагаемым механизмом:



Нестационарная кинетическая модель представляет собой линейную относительно соединений на поверхности систему из двух дифференциальных уравнений. На рис. 8.11 приведен пример рассчитанных зависимостей избирательности и относительных разностей между средними за период значениями наблюдаемых скоростей реакций \bar{w} и их стационарными значениями \bar{w} от безразмерного периода колебаний ω при периодическом изменении концентрации А.

Увеличение избирательности по сравнению со стационарным процессом при постоянном значении концентрации А достигает 9%. Увеличение избирательности по продукту D в рассмотренном примере по сравнению со стационарным режимом может иметь место, когда время релаксации по промежуточному соединению А много больше времени релаксации по соединению В.

Битанты и др. [78] изучали реакцию гидрирования бутадиена в изотермическом реакторе на никелевом катализаторе. Концентрации H_2 и C_4H_6 на входе в реактор изменяли ступенчатым образом в противофазе друг к другу. Таким путем удалось добиться повышения селективности на 20% по сравнению с наилучшими условиями в стационарном режиме. Времена циклов варьировались в интервале 20–30 с.

Важно отметить, что во всех предшествующих работах по влиянию колебаний исходных параметров (см., например, обзор [79]) обычно принимались во внимание только изменения поверхностных концентраций реагирующих веществ и константы скорости всех стадий каталитической реакции считались постоянными, не зависящими от состава реакционной смеси. Однако осуществление нестационарных каталитических процессов с продолжительностью периода по порядку величин, соизмеримых с временем релаксации каталитического цикла, на практике осуществлять затруднительно. Ситуация становится совершенно иной, если учесть, что варьирование параметров, в частности состава реакционной смеси, меняет не только поверхностные концентрации промежуточных веществ каталитической реакции, но и состав и свойства твердого катализатора. Эти изменения, как уже отмечалось, обычно протекают много медленнее, а их воздействие на скорость и селективность каталитической реакции проявляется гораздо значительнее. Во всех предшествующих работах это обстоятельство не учитывалось и константы скорости всех стадий каталитической реакции принимались постоянными, не зависящими от состава реакционной смеси.

При изменении свойств катализатора, связанных с периодическими изменениями состава реакционной смеси и температуры, аналитическое определение оптимальных колебаний параметров представляет значительные трудности. Для этого необходимо

знать кинетику исследуемой реакции для различных состояний катализатора и, кроме того, кинетику приближения катализатора к стационарному состоянию при воздействии реакционных смесей различных состава и температуры.

Ряд экспериментальных исследований по осуществлению реакций гетерогенного катализа в колебательном режиме проводился с периодом колебаний, близким к временам релаксации побочных процессов. Для реакции окисления диоксида серы в лабораторном реакторе идеального перемешивания на ванадиевом катализаторе было показано, что периодическое изменение состава реакционной смеси позволяет достичь в изотермическом режиме на выходе из реактора в среднем гораздо большей степени превращения, чем при постоянных концентрациях [80, 81]. При этом была обнаружена экстремальная зависимость скорости реакции от величины периода, причем оптимальная величина периода составляла 3–5 ч.

На основании экспериментальных данных об окислении CO кислородом на пентаоксиде ванадия предположено [82], что скорость окисления в нестационарных условиях зависит от частоты колебаний соотношения концентраций CO и O₂. Показано также изменение скорости реакции окисления CO на платиновом катализаторе в зависимости от частоты колебаний состава исходной реакционной смеси [83].

В процессе окисления этилена на серебряном катализаторе при периодическом изменении начальной концентрации этилена в области определенных частот колебаний наблюдалось значительное увеличение избирательности в отношении окиси этилена [84]. Это связано с тем, что каталитические свойства серебра существенно зависят от количества кислорода, находящегося в приповерхностном слое металла. С увеличением количества связанного кислорода возрастает относительная скорость реакции в направлении образования окиси этилена.

Таким образом, целенаправленное регулирование нестационарного состояния катализатора реагирующей средой позволяет повысить активность и селективность каталитических процессов. Не исключена возможность изменения механизма протекания реакции в нестационарных условиях.

8.4. УЧЕТ ВЛИЯНИЯ ПЕРЕНОСА ТЕПЛА И ВЕЩЕСТВА В КИНЕТИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ

В практике гетерогенного катализа, как в промышленности, так и при лабораторных исследованиях, наибольшее распространение нашли реакторы с неподвижным слоем катализатора, применяемого в виде зерен различной формы. При осуществлении каталитических реакций пропуском потока реакционных газов через слой зернистого катализатора химическое превращение сопровождается следующими физическими стадиями: перенос реагирующих веществ из газового потока между зернами к поверхности зерен катализатора и продуктов реакции в обратном направлении, диффузия реагирующих веществ и продуктов в порах зерен катализатора, теплоперенос внутри зерен, теплообмен между поверхностью зерен катализатора и газовым потоком. Если скорости этих физических стадий малы по сравнению со скоростью химического превращения, то возникают градиенты концентраций и температур по зерну катализатора, а также между потоком газа и зерном. Это, в свою очередь, будет влиять на основные кинетические характеристики — активность, селективность, длительность службы катализатора и т.д.

Ниже будут рассмотрены основные закономерности влияния процессов переноса на каталитическую реакцию и показано их значение на примере некоторых промышленных каталитических реакций.

8.4.1. Процессы переноса между газовым потоком и внешней поверхностью зерен катализатора

Перенос реагирующих веществ из газового потока к поверхности гранул катализатора зависит от характера движения газа в каналах, образуемых зернами контактной массы. При ламинарном движении он может осуществляться во всей толще потока только посредством диффузии. При турбулентном же движении благодаря конвекционному перемешиванию во внутренней части потока диффузионный перенос преобладает лишь в сравнительно тонкой пленке непосредственно у поверхности зерен. Характер движе-

ния, как известно, определяется величиной критерия Рейнольдса

$$Re = ud/v, \quad (8.30)$$

где u — линейная скорость газа; d — определяющий размер; v — кинематическая вязкость.

Для зернистого слоя в качестве определяющего размера следует брать диаметр эквивалентного канала между зёрнами

$$d_{\kappa} = 4m/s, \quad (8.31)$$

где m — доля свободного объема слоя катализатора; s — наружная поверхность зерен в единице объема слоя (зависит от размера и формы зерен и плотности их загрузки).

Введем приведенный диаметр зерна, не зависящий от плотности загрузки:

$$d_0 = 4v_0/s_0, \quad (8.32)$$

где v_0 и s_0 — объем и поверхность одного зерна.

Тогда

$$s = \frac{(1-m)s_0}{v_0} = \frac{4(1-m)}{d_0}, \quad d_{\kappa} = \frac{m}{1-m_0} d_0. \quad (8.33)$$

Введем далее фиктивную линейную скорость газа u_{Φ} , равную секунднему объему газа, деленному на полное сечение слоя катализатора. Фиктивная скорость меньше действительной в $1/m$ раз. Подставив эти значения в выражение для критерия Рейнольдса, получим

$$Re = \frac{u_{\Phi} d_0}{(1-m)v} \frac{4u_{\Phi}}{sv}. \quad (8.34)$$

При движении по трубам критическое значение Re , соответствующее изменению характера движения, лежит вблизи 2300; при больших Re устойчиво турбулентное движение, при меньших — ламинарное. При движении же через слой зернистого материала вследствие резких изменений направления и скорости критическое значение Re много ниже. В этом легко убедиться, проследив зависимость гидравлического сопротивления от значения Re . В ламинарной области коэффициент гидравлического сопротивления обратно пропорционален Re в первой степени, а в турбулентной области — в степени 0,2–0,3. Перелом на графике зависимости коэффициента гидравлического сопротивления от Re лежит вблизи значения Re , равного 60. Переход ламинарного движения в турбулентное для насадок проявляется не так резко, как в случае пустых труб, а растягивается в сравнительно широком интервале значений Re .

В большинстве случаев движение газа имеет турбулентный характер, но в аппаратах, работающих при нормальном давлении, значение Re часто лежит на границе переходной области. Существенно отметить, что при лабораторных испытаниях линейные скорости, как правило, в несколько раз меньше и условия движения могут соответствовать ламинарному режиму, что в случае быстрых реакций лишает возможности использовать лабораторные данные для технологических расчетов даже при равенстве объемных скоростей.

При протекании контактных реакций реагирующие вещества из газового потока в каналах между зёрнами катализатора перемещаются к поверхности зерен, а продукты реакции — в обратном направлении. Соответственно этому концентрации реагирующих веществ у поверхности зерен контакта будут ниже, чем в газовом потоке, а продуктов реакции — выше. Зная эти изменения концентраций и кинетическое уравнение реакции, можно рассчитать уменьшение скорости реакции, вызванное тормозящим влиянием стадий переноса к поверхности. Практически нет необходимости вычислять изменение концентраций всех участников реакции, можно ограничиться теми компонентами, входящими в кинетическое уравнение, относительное изменение концентраций которых значительно.

Если концентрации реагирующих веществ невелики и можно пренебречь потоком, нормальным к поверхности зерна (поток Стефана), то скорость переноса вещества будет определяться значением критерия Шервуда

$$Sh = \beta d_0/D, \quad (8.35)$$

где β — коэффициент массопередачи; D — коэффициент диффузии. Часто критерий

Шервуда называют диффузионным критерием Нуссельта и обозначают Nu_D . В тех случаях, когда опытные значения коэффициентов диффузии для газов отсутствуют, они могут быть рассчитаны. Способы расчетов приведены, например, в монографиях [85, 86].

Определяющими критериями в процессах переноса вещества являются критерии Рейнольдса и Шмидта:

$$Sc = \nu/D. \quad (8.36)$$

Последний часто называют диффузионным критерием Прантля (Pr_D). Значение критерия Шмидта для большинства газов лежит в пределах 0,5–3,0. Для жидкостей значение Sc может достигать нескольких тысяч. Согласно теории подобия

$$Sh = f(Re, Sc). \quad (8.37)$$

Вид этой функциональной зависимости может быть установлен на основе экспериментального определения коэффициента массопередачи. Для последующих расчетов будем пользоваться уравнением, полученным обобщением экспериментальных данных [87]:

$$Sh = 0,43 Re^{0,7} Sc^{1/3}. \quad (8.38)$$

В более широком интервале значений Re справедлива формула [88]

$$Sh = 2,0 + 1,8 Re^{1/2} Sc^{1/3}. \quad (8.39)$$

Обозначим через w_s наблюдаемую скорость реакции, отнесенную к 1 м^2 внешней поверхности зерен катализатора:

$$w_s = \beta(c - c'), \quad (8.40)$$

где c и c' — концентрации реагирующего вещества в турбулентной части газового потока и у поверхности зерен катализатора.

Из уравнений (8.38) и (8.40) находим

$$c - c' = \frac{2,32 w_s d_0}{D Re^{0,7} Sc^{1/3}}. \quad (8.41)$$

Зная количество вещества, реагирующего на единице внешней поверхности зерен катализатора, можно при помощи уравнения (8.41) рассчитать изменение концентраций реагирующих веществ на поверхности по сравнению с турбулентным ядром газового потока и отсюда вычислить уменьшение общей скорости реакции, вызываемое задержкой подвода реагирующих веществ и отвода продуктов реакции.

Относительное уменьшение концентрации

$$\frac{c - c'}{c} = 2,32 \frac{w_s d_0}{Dc} \frac{1}{Re^{0,7} Sc^{1/3}}. \quad (8.42)$$

С помощью этого уравнения можно оценить порядок значений скорости реакции, при которых начинает сказываться влияние диффузии газа к внешней поверхности зерен.

При условии

$$Re^{0,7} Sc^{1/3} \gg 2,32 w_s d_0 / (Dc)$$

внешняя диффузия не оказывает влияния на скорость реакции. Она должна заметно сказываться при

$$Re^{0,7} Sc^{1/3} \approx 2,32 w_s d_0 / (Dc).$$

Значительно сложнее задача расчета скорости переноса для нескольких реагирующих веществ и продуктов реакции. Для практических целей, однако, достаточно приближенной оценки, достигаемой усреднением концентраций веществ, находящихся в избытке.

Для реакций первого порядка уменьшение суммарной скорости под влиянием процессов переноса не зависит от степени превращения. Скорость большинства контактных реакций вследствие тормозящего влияния продуктов снижается быстрее с ростом степени контактирования, чем для реакций первого порядка. В этом случае влияние процессов переноса будет сильнее сказываться на первых стадиях реакции.

Расчеты по формуле (8.41) показывают, что лишь для немногих очень быстрых

реакций концентрация реагирующих веществ у поверхности зерен резко отличается от концентрации в объеме и скорость реакции приближается к скорости переноса реагирующих веществ. В частности, это имеет место при окислении аммиака на платиновых сетках. Для большинства же каталитических процессов уменьшение концентрации у поверхности зерен катализатора невелико.

Если каталитическая реакция полностью определяется процессом внешнего массопереноса, то скорость, отнесенная к единице объема катализатора,

$$w_v = w_s s = 1,7 \frac{u_{\Phi}^{0,7} (1-m)^{1,3}}{d_0^{1,3}} \frac{D}{\nu^{0,7}} Sc^{1/3} (c - c_{\text{равн}}), \quad (8.43)$$

где $c_{\text{равн}}$ — равновесная концентрация. Соответственно зависимость скорости реакции от концентрации исходных веществ для необратимых реакций $c_{\text{равн}} = 0$ будет отвечать первому порядку при любой форме кинетического уравнения собственно химического превращения. Зависимость же скорости реакции от температуры будет определяться только изменением коэффициента массопередачи, что отвечает наблюдаемой энергии активации порядка 3–10 кДж/моль независимо от истинной энергии активации. Для области внешней диффузии характерен, кроме того, рост скорости процесса с увеличением линейной скорости газа и уменьшением размера зерна.

При лабораторных исследованиях каталитической активности в проточных реакторах линейные скорости газа, как правило, значительно меньше, чем в производственных условиях. Соответственно уменьшаются значения Re , и лимитирующее влияние процессов переноса более вероятно. Следует заметить, что случаи протекания реакции полностью во внешнедиффузионной области достаточно редки. Однако и при частичном наложении процессов массопереноса будет наблюдаться зависимость скорости реакции от линейной скорости газа.

Совершенно аналогично перепаду концентраций может быть рассчитана разность температур поверхности катализатора и газового потока в каналах между зёрнами катализатора. Определяемым критерием в этом случае будет критерий Нуссельта $Nu = \alpha d_0 / \lambda$, а определяющими — критерии Рейнольдса и Прандтля Re и $Pr = \nu / a$. Здесь α — коэффициент теплопередачи от поверхности катализатора к газовому потоку; λ — коэффициент теплопроводности газа; $a = \lambda / c_0$ — коэффициент температуропроводности; c_0 — объемная теплоемкость газа.

Учитывая подобие процессов тепло- и массопереноса в газе,

$$Nu = 0,43 Re^{0,7} Pr^{4/3}. \quad (8.44)$$

Из уравнения внешнего теплообмена

$$q = \alpha (T_K - T_{\text{газ}}) = q_0 w_s \quad (8.45)$$

(T_K и $T_{\text{газ}}$ — температуры поверхности катализатора и газа в турбулентной части потока; q_0 — тепловой эффект) получаем с учетом (8.44)

$$T_K - T_{\text{газ}} = \frac{2,32 w_s d_0 q_0}{\lambda Re^{0,7} Pr^{1/3}}. \quad (8.46)$$

Исключив из уравнения (8.45) величину скорости реакции w_s , находим соотношение между разностью температур и разностью концентраций у поверхности катализатора и в объеме газового потока:

$$T_K - T_{\text{газ}} = (q_0 / c_0) (D/a)^{4/3} (c - c'). \quad (8.47)$$

Если реакция протекает без изменения объема и без теплоотвода, то

$$T_{\text{газ}} = T_0 + q_0 (c_0 - c) / c_0, \quad (8.48)$$

где T_0 — начальная температура газа и c_0 — начальная концентрация реагирующего компонента на входе в реактор.

Подставив в уравнение (8.47) выражение (8.48) для $T_{\text{газ}}$, находим

$$T_K = T_0 + (q_0 / c_0) [(c_0 - c) + (c - c') (D/a)^{4/3}]. \quad (8.49)$$

Для быстрых необратимых реакций, скорость которых определяется диффузией к внешней поверхности зерен, значение c' равно нулю. Тогда при $(D/a)^{4/3} \approx 1$ температу-

ра поверхности катализатора постоянна по всему слою и равна теоретической температуре разогрева при полном превращении независимо от действительной степени превращения в реакционном объеме. В некоторых случаях $(D/a)^4/3 > 1$ и температура поверхности катализатора может даже превышать теоретическую температуру.

Уравнения (8.46) и (8.49) позволяют с достаточной точностью рассчитывать температуру поверхности катализатора. В некоторых случаях необходимо учитывать влияние термодиффузии и гидродинамического потока к поверхности, возникающего в результате изменения объема при протекании реакции и неравенства коэффициентов диффузии.

Из уравнений (8.40), (8.45) и (8.47) можно исключить одну переменную (c' или T_k) и получить нелинейное уравнение по другой переменной. Полученное уравнение, как показал Франк-Каменецкий [89], может иметь несколько стационарных решений, что соответствует нескольким возможным режимам работы катализатора. При постепенном повышении температуры газа, начиная с низких температур, при которых скорость реакции очень мала, разность температур катализатора и газа вначале возрастает медленно, а затем, при достижении определенных критических условий (температура воспламенения), сразу достигает предельного значения, определяемого уравнением (8.49). Аналогично при снижении температуры начиная с высокой, превышающей температуру зажигания, разность температур поверхности катализатора и газа вначале мало меняется, а при приближении к определенным критическим условиям (температура затухания) резко падает.

Практическое значение перегрева поверхности зерен катализатора по сравнению с газовым потоком определяется его влиянием на очень важный технологический параметр контактного процесса – минимально допустимую температуру входа газа в контактную массу. Так, разогрев поверхности платиновых сеток при окислении аммиака до температур, близких к теоретической температуре горения, позволяет после начального разогрева подавать в аппараты холодную реакционную смесь.

Перегрев поверхности зерен катализатора очень важен также и с точки зрения возможности термической порчи. В частности, это существенно при регенерации некоторых катализаторов, используемых в органических процессах посредством выжигания отложившегося на них кокса. В случае крупнопористых катализаторов, на которых горение кокса протекает с большой скоростью, температура поверхности контакта может приближаться к теоретической (для воздуха 2400 К), причем этот перегрев поверхности, происходящий в тонком слое контакта, трудно обнаружить обычными способами температурного контроля.

8.4.2. Влияние процессов внутреннего переноса на скорость реакции

Если процессы внешнего переноса необходимо учитывать лишь для ограниченной группы реакций, то внутренний перенос оказывает существенное влияние на работу большей части промышленных катализаторов. Теоретический анализ связи массопереноса в порах катализатора с наблюдаемой скоростью реакции впервые был сделан в конце 30-х годов Дамкёлером в Германии [91], Тиле в США [90] и Зельдовичем в СССР [92]. Позднее этим вопросам были посвящены многие работы, основным результатом которых явилось получение количественных соотношений для вычисления степени использования пористой структуры катализатора. Степень использования представляет собой отношение наблюдаемой скорости реакции к ее значению, которое отвечало бы концентрации реагирующих веществ в порах катализатора такой же, как и у наружной поверхности зерна.

Характер течения газов в порах катализатора изучался во многих работах. Перенос реагирующих веществ и продуктов реакции внутри зерен может осуществляться только посредством диффузии. Если диаметр пор превышает среднюю длину свободного пробега молекул (для атмосферного давления около 10^{-7} м, при давлении 300 атм. 10^{-9} м), в них происходит нормальная диффузия. Методы расчета коэффициентов диффузии даны в монографиях [85, 86].

В более тонких порах, диаметр которых много меньше средней длины свободного пробега молекул, коэффициент диффузии снижается, меняясь прямо пропорционально диаметру поры (кнудсеновская диффузия). В соответствии с кинетической теорией

газов выражение для коэффициента диффузии в прямой цилиндрической поре для кнудсеновской области будет

$$D_{\text{кн}} = 97\rho\sqrt{T/M}, \quad (8.50)$$

где ρ – радиус поры, м; T – температура, К; M – молекулярная масса; $D_{\text{кн}}$ имеет размерность $\text{м}^2/\text{с}$.

В отличие от нормальной диффузии в кнудсеновской области коэффициент диффузии данного компонента не зависит от природы остальных компонентов газовой смеси и от общего давления. Но давление определяет область той или иной диффузии. Чем выше давление, тем при меньших размерах пор наступает область кнудсеновской диффузии.

Для переходной области, в которой сопротивление движению молекул обусловлено соударением их как с молекулами газа, так и со стенками поры, для определения коэффициента диффузии используют выражение [93]

$$1/D = 1/D_{\text{кн}} + 1/D_{\text{мол}}, \quad (8.51)$$

где $D_{\text{кн}}$ и $D_{\text{мол}}$ – коэффициенты в кнудсеновской области и молекулярной диффузии.

Выше был рассмотрен характер диффузии в отдельной поре. При рассмотрении диффузии в зерне катализатора удобно использовать квазигомогенную модель, характеризующую некоторым эффективным коэффициентом диффузии

$$D_{\text{эф}} = D\epsilon/\xi, \quad (8.52)$$

где ϵ – пористость зерна катализатора; ξ – коэффициент, характеризующий извилистость пути диффундирующей молекулы в реальных порах, а также сопротивление диффузии, создаваемое сужением и расширением поры. Многочисленные исследования показали, что экспериментальные значения коэффициента ξ находятся в пределах 2–8. Это определяет точность предсказания эффективного коэффициента диффузии в реальном пористом теле.

Кроме указанных выше двух типов диффузии, возможна и двумерная диффузия адсорбированных молекул вдоль стенок пор (фольмеровская диффузия). В условиях физической адсорбции газов пористыми сорбентами скорость фольмеровской диффузии значительно превышает скорость кнудсеновской. Этот вывод не может быть распространен, однако, на каталитические процессы, протекающие в подавляющем большинстве случаев при высоких температурах, когда адсорбция обуславливается силами химической связи и характеризуется высокими значениями как теплоты, так и энергии активации. В этих условиях и процесс перемещения адсорбированного вещества вдоль поверхности должен требовать значительной энергии активации. Если значение энергии активации перемещения вдоль поверхности достигает 10 ккал, что вполне вероятно для большинства контактных реакций, то скорость поверхностного перемещения даже для самых тонких пор (10^{-9} м) будет меньше скорости объемной диффузии. Серьезным препятствием для перемещения вдоль поверхности является также и значительная энергетическая неоднородность поверхности промышленных катализаторов.

Общий теоретический подход к расчету степени использования катализатора сводится к получению уравнений, учитывающих одновременное протекание массопереноса и химической реакции.

Рассмотрим простейший случай – каталитическую реакцию первого порядка, протекающую на зерне катализатора. Примем, что концентрация реагирующего вещества у наружной поверхности зерен невелика. Это позволяет пренебречь перемещением всей газовой смеси внутри пор вследствие изменения объема в результате реакции и неравенства коэффициентов диффузии различных компонентов.

Квазигомогенная модель описывается уравнением диффузионного типа соответственно для бесконечной пластины и шара

$$D_{\text{эф}} \frac{d^2c}{dl^2} = kc; \quad D_{\text{эф}} \left(\frac{d^2c}{dl^2} + \frac{1}{l} \frac{dc}{dl} \right) = kc \quad (8.53)$$

с граничными условиями

$$c = c_{\text{пов}} \text{ (при } l = L); \quad dc/dl = 0 \text{ (при } l = 0).$$

В уравнениях (8.53) l – координата; k – константа скорости реакции первого порядка; L – полутолщина пластины или радиус шара; $c_{\text{пов}}$ – концентрация у наружной поверхности зерна.

Степень использования катализатора определяется безразмерным параметром Тиле

$$\Psi = L\sqrt{k/D_{\text{эф}}}. \quad (8.54)$$

Тогда уравнения (8.53) можно переписать в виде

$$d^2c/dx^2 = \Psi^2 c; \quad \frac{d^2c}{dx^2} + \frac{2}{x} \frac{dc}{dx} = \Psi^2 c, \quad (8.55)$$

где $x = l/L$. Граничные условия:

$$c = c_{\text{пов}} \text{ (при } x = 1); \quad dc/dx = 0 \text{ (при } x = 0),$$

Решение этих уравнений находится в виде функции $c(x)$. Для нахождения наблюдаемой скорости реакции на зерне катализатора нужно проинтегрировать эту функцию по безразмерной координате x :

$$w_{\text{н}} = \int_0^1 kc(x)dx, \quad (8.56)$$

тогда степень использования катализатора

$$\eta = \frac{w_{\text{н}}(c)}{w_{\text{к}}(c_{\text{пов}})} = \frac{\int_0^1 kc(x)dx}{kc_{\text{пов}}}.$$

Решения уравнений приведены в литературе соответственно для пластинки и шара:

$$\eta = \frac{\text{th } \Psi}{\Psi}; \quad \eta = \frac{3}{\Psi} \left(\text{cth } \Psi - \frac{1}{\Psi} \right). \quad (8.57)$$

Зависимости степени использования η от параметра Ψ для пластинки, цилиндра и шара представлены на рис. 8.12. Можно отметить, что при достаточно высоких значениях Ψ кривые асимптотически приближаются к прямым $\eta = 1/\Psi$, $\eta = 2/\Psi$, $\eta = 3/\Psi$. Если в качестве определяющего размера в модуле Тиле для рассмотренных форм катализатора взять отношение объема зерна v_3 к его наружной поверхности s_3

$$\Psi = \frac{v_3}{s_3} \sqrt{\frac{k}{D_{\text{эф}}}}, \quad (8.58)$$

то все три кривые будут лежать близко друг к другу, так как асимптоты совпадут, а при малых значениях Ψ степень использования η близка к единице. Усредненная кривая представлена на рис. 8.13. Максимальное расхождение около 10% для различных форм зерен катализатора находится в области значений $\Psi = 1 \div 2$. Из рисунка видно, что при значениях $\Psi < 0,5$ степень использования близка к полной, что соответствует кинетической области. При значениях $\Psi > 2,5$ η становится обратно пропорциональной Ψ . В этом случае реакция полностью определяется внутренней диффузией, что соответствует внутридиффузионной области.

Зависимость, представленная на рис. 8.13, может быть использована для зерен катализатора любой формы. Это обосновывается тем, что при достаточно большом значении Ψ реакция протекает настолько быстро, что область ее протекания ограничивается небольшим приповерхностным слоем. В этом случае область протекания реакции можно аппроксимировать пластиной с полутолщиной v_3/s_3 .

Выше была рассмотрена простейшая реакция первого порядка. Для кинетического уравнения произвольной формы в правые части уравнений (8.53) необходимо вместо kc подставить действительную кинетическую функцию, выразив ее через концентрацию ключевого компонента в соответствии со стехиометрическим уравнением. В качестве ключевого компонента удобно использовать вещество, которое находится в недостатке

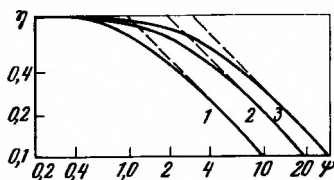


Рис. 8.12. Зависимость степени использования катализатора η для пластины (1), цилиндра (2) и шара (3) от параметра Ψ

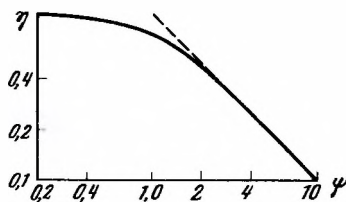


Рис. 8.13. Зависимость усредненного значения степени использования катализатора для частиц произвольной формы от параметра Ψ

по отношению к стехиометрии, так как его концентрация по глубине зерна меняется наиболее сильно. В этом случае задача сводится к однокомпонентной диффузии, если коэффициент диффузии не меняется при изменении состава реагирующей смеси в ходе протекания реакции. При переходе от уравнений (8.53) к уравнениям (8.55) в качестве параметра Тиле используется выражение

$$\Psi = L \sqrt{w(c) / (D_{3\phi} c)} \quad (8.59)$$

Большинство кинетических уравнений невозможно решить аналитически, в этом случае применяют численное интегрирование.

Существенно проследить, как меняются параметры кинетического уравнения при переходе из кинетической области во внутريدиффузионную.

Если кинетическое уравнение имеет вид

$$w = K_0 \exp(-E/RT) c_1^{n_1} c_2^{n_2} \dots, \quad (8.60)$$

то параметр Тиле

$$\Psi = L \{ [K_0 \exp(-E/RT) c_1^{n_1-1} c_2^{n_2} \dots] / D_{3\phi} \}^{1/2} \quad (8.61)$$

Здесь индекс 1 отвечает тому компоненту, концентрация которого в глубине зерна становится близкой к нулю.

Во внутريدиффузионной области скорость реакции равна $\eta w_{кин}$, т.е. в Ψ раз меньше, чем в области химической кинетики. Используя эту зависимость и уравнения (8.60) и (8.61), приходим к следующему выражению для зависимости скорости реакции во внутريدиффузионной области от концентраций реагирующих веществ в газовой фазе:

$$w = \sqrt{K_0 D_{3\phi}} \exp(-E/2RT) c_1^{(n_1+1)/2} c_2^{n_2/2} \dots \quad (8.62)$$

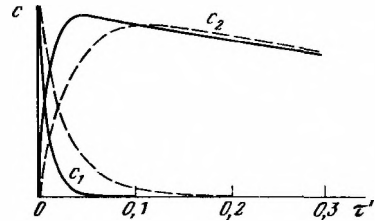
Таким образом, во внутريدиффузионной области порядок реакции по компоненту, концентрация которого в глубине зерна близка к нулю, становится средним между порядком реакции в кинетической области и первым порядком; порядок реакции по остальным компонентам снижается в 2 раза, и наблюдаемая энергия активации становится равной половине энергии активации в кинетической области. Эта зависимость впервые была установлена Зельдовичем [92].

Пористая структура катализатора оказывает влияние не только на скорость, но и на избирательность процесса. Если побочная реакция представляет собой параллельное превращение исходного вещества, то избирательность зависит от формы кинетических закономерностей обеих реакций. Диффузионное торможение в большей степени снижает скорость той из параллельных реакций, скорость которой быстрее уменьшается с ростом глубины превращения. Так, например, если основная реакция первого порядка, а вредная побочная реакция — второго, то при наложении диффузионного торможения наряду с уменьшением общей скорости будет возрастать избирательность. Если же порядок побочной реакции в отношении основного реагирующего вещества меньше, чем порядок главной реакции, то избирательность уменьшится.

На практике часто имеют место последовательные реакции, когда полезный продукт является промежуточным и может испытывать дальнейшие превращения с образованием менее ценных веществ. В этом случае диффузионное торможение всегда снижает

избирательность. Если соотношение скоростей реакции и диффузии для реакций образования и последующего превращения продукта одинаковы, то избирательность при достижении области внутренней диффузии снижается в 2 раза и при дальнейшем увеличении критерия Ψ сохраняется постоянной. Снижение избирательности наблюдается и в том случае, когда скорость первичной реакции значительно превышает скорость последующего превращения продукта. На рис. 8.14 представлено влияние диффузии для случая, когда обе реакции протекают по первому порядку и константа скорости первой в 100 раз превышает константу второй. Переход из кинетической области в область внутренней диффузии снижает избирательность с 0,96 до 0,90 и увеличивает время достижения максимального выхода. С помощью современной вычислительной техники не представляет труда определить влияние внутренней диффузии на выход полезного продукта для любых кинетических уравнений обеих реакций.

Рис. 8.14. Изменение концентраций вдоль слоя катализатора, если первичная реакция быстрая, а вторичная — медленная
Пунктир — вторичная реакция в кинетической, а первичная в области внутренней диффузии; сплошная линия — обе реакции в кинетической области



В общем случае наряду с переносом вещества в порах катализатора необходимо учитывать и перенос тепла по зерну. Но благодаря высокой теплопроводности твердого вещества для большинства промышленных процессов градиенты температуры по зерну катализатора незначительны и для практических расчетов при протекании реакции зерно можно рассматривать как изотермическое.

8.4.3. Кинетика обратимых каталитических реакций в области внутренней диффузии

В области внутренней диффузии наблюдаемая скорость реакции w_H и истинная w связаны соотношением [94]

$$w_H = \frac{s_3}{v_3} \left[\frac{c_{пов}}{2D \int_{c_{равн}}^{c_{пов}} w(c) dc} \right]^{1/2}, \quad (8.63)$$

откуда степень использования катализатора

$$\eta = \frac{s_3}{v_3} \frac{\left[\frac{c_{пов}}{2D \int_{c_{равн}}^{c_{пов}} w(c) dc} \right]^{1/2}}{w(c_{пов})}, \quad (8.64)$$

где c — концентрация одного из компонентов внутри зерна катализатора, меняющаяся по мере удаления от наружной поверхности (концентрации других компонентов для единственной реакции однозначно определяются через концентрацию c); $c_{пов}$ и $c_{равн}$ — концентрации того же компонента у наружной поверхности зерна и равновесная; s_3 и v_3 — наружная поверхность и объем зерна катализатора; D — эффективный коэффициент диффузии; w — истинная скорость реакции, являющаяся функцией концентрации и меняющаяся по мере удаления от наружной поверхности.

Для необратимых реакций при помощи уравнения (8.64) легко установить форму кинетического уравнения и величину наблюдаемой энергии активации в области внутренней диффузии, если известна истинная кинетика реакции.

Сложнее обстоит дело для обратимых реакций. В этом случае истинная скорость может быть представлена в виде разности скоростей прямой и обратной реакций

$$w(c) = \vec{w}(c) - \overleftarrow{w}(c) \quad (8.65)$$

или

$$w(c) = \vec{w}(c) \left\{ 1 - \left[\frac{F(c)}{K_{\text{равн}}} \right]^M \right\} = \vec{w}(c) [1 - \varphi(c)], \quad (8.66)$$

где $\varphi(c)$ — член, учитывающий обратимость реакции.

Обозначив

$$\int w(c) dc = P(c) + \text{const}, \quad (8.67)$$

преобразуем (8.64) :

$$\eta = \frac{s_3}{v_3} \frac{\{2D[P(c_{\text{пов}}) - P(c_{\text{равн}})]\}^{1/2}}{w(c_{\text{пов}})} \quad (8.68)$$

или, используя (8.65) и (8.66),

$$\eta = \frac{s_3}{v_3} \left\{ \frac{2D[\vec{P}(c_{\text{пов}}) - \vec{P}(c_{\text{равн}})] - [\overleftarrow{P}(c_{\text{пов}}) - \overleftarrow{P}(c_{\text{равн}})]}{w(c_{\text{пов}})^2 [1 - \varphi(c)]^2} \right\}^{1/2}. \quad (8.69)$$

Рассмотрим теперь прямую и обратную реакции отдельно как необратимые процессы. Тогда в области внутренней диффузии концентрация ключевого компонента в центре зерна для прямой реакции была бы равна нулю, а для обратной реакции соответствовала бы начальному составу реакционной смеси (c_0), когда в ней находятся только исходные реагенты.

Степени использования в случае прямой и обратной реакций согласно (8.60) можно выразить так (считая их необратимыми) :

$$\vec{\eta} = \frac{s_3}{v_3} \sqrt{2D} \frac{[\vec{P}(c_{\text{пов}}) - \vec{P}(0)]^{1/2}}{\vec{w}(c_{\text{пов}})}, \quad (8.70)$$

$$\overleftarrow{\eta} = \frac{s_3}{v_3} \sqrt{2D} \frac{[\overleftarrow{P}(c_{\text{пов}}) - \overleftarrow{P}(c_0)]^{1/2}}{\overleftarrow{w}(c_{\text{пов}}) \varphi}. \quad (8.71)$$

При равновесии суммарной реакции степени использования прямой и обратной реакций

$$\vec{\eta}_{\text{равн}} = \frac{s_3}{v_3} \sqrt{2D} \frac{[\vec{P}(c_{\text{равн}}) - \vec{P}(0)]^{1/2}}{w_{\text{равн}}(c_{\text{равн}})}, \quad (8.72)$$

$$\overleftarrow{\eta}_{\text{равн}} = \frac{s_3}{v_3} \sqrt{2D} \frac{[\overleftarrow{P}(c_{\text{равн}}) - \overleftarrow{P}(c_0)]^{1/2}}{w_{\text{равн}}(c_{\text{равн}})}, \quad (8.73)$$

где $w_{\text{равн}}(c_{\text{равн}})$ — скорость реакции в прямом или обратном направлении при равновесии суммарной реакции.

Обозначив $\lambda = w_{\text{равн}}(c_{\text{равн}}) / \vec{w}(c_{\text{пов}})$ и комбинируя (8.69) и (8.73), получаем [95]

$$\eta^2 = \frac{(\vec{\eta}^2 - \lambda^2 \overleftarrow{\eta}_{\text{равн}}^2) + (\overleftarrow{\eta}^2 \varphi^2 - \lambda^2 \overleftarrow{\eta}_{\text{равн}}^2)}{(1 - \varphi)^2}. \quad (8.74)$$

Влияние обратимости на степень использования рассмотрим на примере двух крайних случаев — при концентрации ключевого компонента у поверхности, равной начальной, и при полном превращении (концентрация ключевого компонента равна нулю).

Если концентрация у поверхности равна начальной, то $\varphi = 0$ и

$$\eta^2 = \vec{\eta}^2 - \lambda_0^2 (\overleftarrow{\eta}_{\text{равн}}^2 + \overleftarrow{\eta}_{\text{равн}}^2), \quad (8.75)$$

где $\lambda_0 = w_{\text{равн}}(c_{\text{равн}}) / \vec{w}_{\text{пов}}(c_0)$. Общая степень использования меньше степени ис-

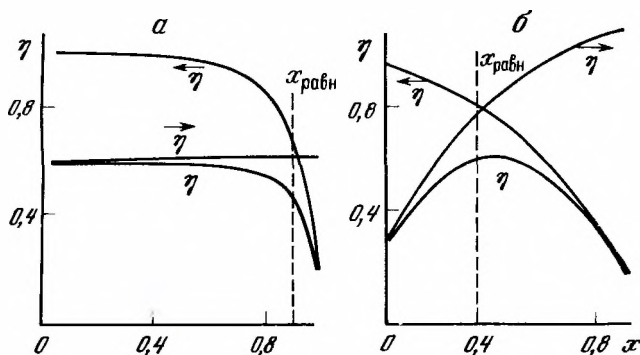


Рис. 8.15. Зависимость степеней использования внутренней поверхности для прямой η , обратной $\bar{\eta}$ и суммарной η реакций окисления диоксида серы при 758 К (а) и синтеза аммиака (б) от конверсии x
 $x_{\text{равн}}$ — равновесная конверсия. Состав газа при окислении SO_2 : 7,5% SO_2 , 10% O_2

пользования для прямой реакции из-за протекания внутри зерна обратной реакции.

Аналогично для $c_{\text{пов}} \rightarrow 0$ $\varphi \gg 1$ и

$$\eta^2 = \bar{\eta}^2 - \frac{\lambda_0^2}{\varphi^2} (\eta_{\text{равн}}^2 + \bar{\eta}_{\text{равн}}^2), \quad (8.76)$$

где $\lambda_0/\varphi = w_{\text{равн}}(c_{\text{равн}})/\bar{w}(0)$.

При средних концентрациях ($c_0 > c_{\text{пов}} > 0$) η также будет меньше $\bar{\eta}$ и $\bar{\eta}$. При приближении к равновесию η приближается к конечной величине $\eta_{\text{равн}}$, определяемой из асимптотического поведения (8.74) при $c_{\text{пов}} \rightarrow c_{\text{равн}}$:

$$\eta_{\text{равн}} = \sqrt{\left. \frac{d\eta}{dc} \right|_{c_{\text{пов}} = c_{\text{равн}}}}. \quad (8.77)$$

Для необратимых реакций только реакция первого порядка имеет конечную величину η не равную 1 или 0, при приближении степени превращения к 1. Если необратимая реакция имеет порядок, больший 1, то $\eta \rightarrow 1$ при $c_{\text{пов}} \rightarrow 0$. Если порядок реакции меньше 1, то $\eta \rightarrow 0$ при $c_{\text{пов}} \rightarrow 0$. Для обратимой реакции, как было показано, $\eta < \bar{\eta}$.

Для реакции первого порядка из (8.74) получим

$$\eta = \frac{s_3}{v_3} \left(\frac{D}{k_1 + k_2} \right)^{1/2} \quad (8.78)$$

(k_1 и k_2 — константы скорости прямой и обратной реакций), что совпадает с ранее сделанными выводами [96]. Для реакции первого порядка степень использования не зависит от $c_{\text{пов}}$ и меньше, чем η для необратимой реакции первого порядка.

Приведенный анализ зависимости η от концентрации ключевого компонента на внешней поверхности зерна катализатора был сделан для диффузионной области. Такая же зависимость наблюдается и в переходной области.

На рис. 8.15 показаны зависимости η , $\bar{\eta}$ и η от степени превращения для обратимых реакций окисления SO_2 и синтеза аммиака. Прямая реакция окисления SO_2 имеет почти первый порядок по SO_2 , и поэтому $\bar{\eta}$ для нее практически не зависит от степени превращения. Обратная реакция имеет порядок по SO_3 выше первого, и поэтому η_2 растет с увеличением концентрации SO_2 (с уменьшением степени превращения x). Порядок прямой и обратной реакций синтеза аммиака также выше первого. Поэтому $\bar{\eta}$ увеличивается с ростом концентрации аммиака, а η имеет обратную зависимость. Степень использования для общей реакции в обоих случаях меньше $\bar{\eta}$ и η . По мере приближения к равновесию сильнее сказывается обратимость и η больше отличается от η_1 (или η_2).

При приближении обратимой реакции к равновесию всегда можно выделить область линейного приближения, в которой кинетику можно с достаточной точностью описать уравнением

$$w = kc_0(x_{\text{равн}} - x), \quad (8.79)$$

где c_0 — начальная концентрация одного из компонентов реакции; x — степень превращения, которая при равновесии равна $x_{\text{равн}}$; k — константа.

Приведенное уравнение является аналогом кинетической зависимости первого порядка, но в качестве переменной вместо концентрации взята величина $c_0(x_{\text{равн}} - x)$. Это обстоятельство можно использовать для определения эффективного коэффициента диффузии простым методом.

Заменяя в уравнении (8.54) c на $c_0(x_{\text{равн}} - x)$ и используя (8.67), получим для скорости реакции, отнесенной к единице наружной поверхности зерна,

$$w_s = w_0 v_3 / s_3 = \sqrt{2kD} c_0 (x_{\text{равн}} - x_{\text{пов}}), \quad (8.80)$$

где $x_{\text{пов}}$ — степень превращения у наружной поверхности.

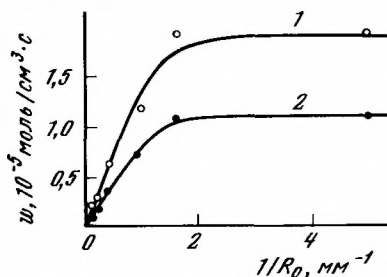


Рис. 8.16. Зависимость скорости реакции w от обратного радиуса зерна катализатора
1 — $x = 0,5$; 2 — $x = 0,7$

Для эффективного коэффициента диффузии получим выражение

$$D = \frac{1}{c_0(x_{\text{равн}} - x_{\text{пов}})} \frac{w_s^2}{w} \quad (8.81)$$

Определив экспериментально значение скорости реакции в кинетической и диффузионной областях, можно по формуле (8.81) легко рассчитать коэффициент диффузии. Следует отметить, что значение c_0 берется при температуре проведения каталитической реакции.

Изложенная методика была использована [97] для определения эффективного коэффициента диффузии в процессе окисления SO_2 на ванадиевом катализаторе. На рис. 8.16 приведены зависимости скорости реакции от обратного радиуса зерна катализатора, характеризующего величину наружной поверхности зерна, отнесенную к единице его объема. Для наиболее мелких зерен — 1,25 мм и меньше — отсутствует зависимость скорости реакции от размера зерна, что свидетельствует о протекании реакции в кинетической области. Для крупных зерен скорость реакции возрастает пропорционально наружной поверхности, что характеризует внутридиффузионную область. Так как $R = 3v/s$, то, используя тангенс угла наклона в этой области размеров зерен, можно определить

$$w_s = (\text{tg}\alpha)/3. \quad (8.82)$$

Таким образом был определен эффективный коэффициент диффузии для ванадиевых катализаторов. Фактор, учитывающий влияние извилистости и формы пор, для монодисперсного катализатора составил 1,5, для бидисперсного — 3.

8.4.4. Влияние пористой структуры катализатора на процессы внутреннего переноса при протекании каталитической реакции

При анализе влияния пористой структуры на внутридиффузионные процессы использование квазигомогенной модели зерна становится недостаточным. Действительную структуру катализаторов удобно представить в виде глобулярной модели, представляющей собой систему беспорядочно расположенных первичных частиц сферической формы и одинакового размера. Большое практическое значение имеет также и бидисперсная пористая структура, слагаемая вторичными частицами, состоящими из плотных первичных частиц. Более подробные сведения об этих структурах будут приведены в гл. 9.

Основными характеристиками пористой структуры являются поверхность s и доля свободного объема. Активность единицы объема зерна катализатора можно представить произведением трех величин:

$$w = as\eta, \quad (8.83)$$

где a — удельная каталитическая активность, отнесенная к единице поверхности катализатора; s — полная поверхность катализатора в единице объема; η — степень использования внутренней поверхности.

Для однородной пористой структуры, слагаемой из частиц радиуса r со свободным объемом ϵ , внутренняя поверхность, отнесенная к единице объема зерна катализатора,

$$s = 3(1 - \epsilon)/r. \quad (8.84)$$

Для частиц неправильной формы удобно ввести гидравлический радиус ρ , равный отношению площади свободного сечения зерна к периметру этого сечения. Это отношение совпадает с отношением свободного объема к внутренней поверхности:

$$\rho = \epsilon/s. \quad (8.85)$$

Тогда параметр Тиле может быть выражен в виде

$$\Psi = \frac{v_3}{s_3} \sqrt{\frac{as}{D_{эф}c_{пов}}} = \frac{v_3}{s_3} \sqrt{\frac{a}{D\rho c_{пов}}}. \quad (8.86)$$

В области внутренней диффузии η изменяется обратно пропорционально Ψ . Тогда

$$w = \frac{s_3}{v_3} as \sqrt{\frac{D\rho c_{пов}}{a}} = \frac{s_3}{v_3} \epsilon \sqrt{\frac{aDc_{пов}}{\rho}}. \quad (8.87)$$

В этом выражении D в общем случае зависит от ρ и определяется из выражения

$$D = D_{мол}D_{кн}/(D_{мол} + D_{кн}), \quad (8.88)$$

где $D_{мол}$ и $D_{кн}$ — коэффициенты молекулярной и кнудсеновской диффузии.

На рис. В.17 представлена зависимость активности катализатора от размера глобул. По оси абсцисс отложен обратный радиус глобул, а по оси ординат — скорость реакции, отнесенная к единице объема зерна. Расчет проведен для катализатора со средней удельной активностью.

Как видно из рисунка, каталитическая активность быстро возрастает с уменьшением размера частиц только в случае крупных частиц до достижения области внутренней диффузии, после чего рост активности замедляется, а после приближения величины гидравлического радиуса к длине свободного пробега молекул и вовсе прекращается. Активность перестает возрастать в области сравнительно крупных частиц, примерно в 100 раз превышающих минимально возможный размер. Таким образом, диффузионное торможение не позволяет в полной мере использовать для повышения каталитической активности возможности увеличения внутренней поверхности путем уменьшения размера частиц.

Значительное повышение активности по сравнению с предельной может быть достигнуто при использовании бидисперсной структуры, слагаемой из мелких плотных частиц радиуса r_1 , соединенных во вторичные пористые частицы радиуса r_2 . Преимущество

такой структуры заключается в том, что степень использования внутренней поверхности вторичных частиц близка к единице, так как их размер очень мал — на три-четыре порядка меньше обычного размера зерен промышленных катализаторов. Использование внутренней поверхности всего зерна определяется отношением скорости реакции, отнесенной к единице поверхности вторичных частиц, к скорости диффузии в порах, образованных вторичными частицами. Выигрыш по сравнению с моодисперсной структурой достигается благодаря молекулярному характеру диффузии в крупных каналах между вторичными частицами. Для этого размер вторичных частиц должен быть достаточно большим, чтобы гидравлический радиус каналов между ними превышал длину свободного пробега диффундирующих молекул, т.е. при атмосферном давлении в несколько тысяч ангстрем. В действительности создание столь мелких вторичных частиц затруднительно и не обязательно, обычно вторичные частицы достигают 1–10 мкм. Но даже и при этом размере степень использования внутренней поверхности вторичных частиц оказывается практически полной даже для наиболее активных катализаторов.

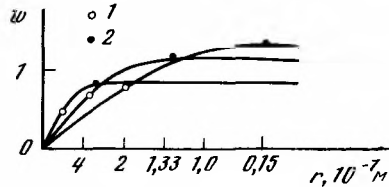


Рис. 8.17. Зависимость каталитической активности, отнесенной к единице объема зерна однопористого катализатора, от размера первичных глобул
1 — критические значения r , ниже которых располагается область химической кинетики, выше — область внутренней диффузии; 2 — разделение области внутренней диффузии на части с преобладанием молекулярной и кнудсеновской диффузии

Интересно оценить соотношение скоростей каталитической реакции для катализаторов бидисперсной и моодисперсной структур при одинаковом размере первичных частиц и зерен катализатора, если в обоих случаях процесс протекает в области внутренней диффузии.

Скорость реакции на единицу объема зерна при полном использовании внутренней поверхности

$$w_{\text{кин}} = a \frac{\epsilon_1}{\rho_1} (1 - \epsilon_2). \quad (8.89)$$

Параметр Тиле определится выражением

$$\Psi = \frac{v_3}{s_3} \sqrt{\frac{w_{\text{кин}}}{D_{\text{пов}}}} = \frac{v_3}{s_3} \sqrt{\frac{a\epsilon_1(1 - \epsilon_2)}{\rho_1 D_2 \epsilon_2 c_{\text{пов}}}}, \quad (8.90)$$

где индексы 1 и 2 обозначают величины первичных и вторичных глобул.

Активность единицы объема зерен с бидисперсной структурой в области внутренней диффузии определится из (8.89) и (8.90):

$$w_s = \frac{s_3}{v_3} \sqrt{\frac{a\epsilon_1(1 - \epsilon_2)\epsilon_2 D_2 c_{\text{пов}}}{\rho_1}}. \quad (8.91)$$

В случае моодисперсной структуры катализатора, слагаемой частицами радиуса r , скорость реакции в соответствии с (8.87)

$$w_m = \frac{s_3}{v_3} \epsilon_1 \sqrt{\frac{aD_1 c_{\text{пов}}}{\rho_1}}. \quad (8.92)$$

Увеличение скорости реакции благодаря переходу к бидисперсной структуре составляет

$$\frac{w_6}{w_m} = \left(\frac{D_2 \epsilon_2 (1 - \epsilon_2)}{D_1 \epsilon_1} \right)^{0,5} \text{ раз.}$$

Соотношение между коэффициентами молекулярной и кнудсеновской диффузии при атмосферном давлении и минимальной величине первичных частиц составляет в зависимости от температуры 50–100. Наиболее выгодная доля свободного объема между вторичными частицами $\epsilon_2 = 0,5$. Скорость реакции при переходе к бидисперсной структуре может увеличиваться поэтому в 5–8 раз. Выбор оптимальной структуры открывает, таким образом, значительные возможности для повышения активности промышленных катализаторов. При увеличении давления эффективность использования бидисперсной структуры снижается вследствие уменьшения D_2 , и при давлении в несколько десятков атмосфер наиболее выгодной является однородная пористая структура с гидравлическим радиусом пор, близким к длине свободного пробега. Из выражения (8.91) также следует, что эффективность бидисперсных структур не зависит от размера вторичных частиц, если только они обеспечивают молекулярную диффузию. Поскольку с увеличением размера этих частиц снижается механическая прочность, их не следует делать крупнее нескольких микрон.

Переход к бидисперсным структурам позволяет также при заданной активности увеличивать избирательность или при заданной избирательности существенно повышать активность единицы объема катализатора.

За последние годы достигнуты значительные успехи в изучении кинетики сложных каталитических реакций. Для многих реакций даны формальные описания, что было очень полезным для решения ряда практических задач. В основе этих описаний лежит представление о равновесном распределении энергии в реакционной системе, что в большинстве случаев реализуется достаточно строго, и предположение об однородности и неизменности поверхности катализатора, что не согласуется с действительностью. Отклонения от однородности и изменение свойств катализатора под влиянием реакционной смеси учитываются лишь в пределах изменения параметров при определении значений кинетических коэффициентов, что требует определенной осторожности при оценке их физического смысла.

Современные задачи практики осуществления каталитических процессов требуют обязательного учета изменения катализатора в условиях реакции. Рассмотрение каталитического процесса как изменение состава реакционной смеси при неизменном катализаторе в очень многих случаях оказывается недостаточным. Задачу современной кинетики гетерогенно-каталитических процессов надо определить как описание изменения во времени составов реакционной смеси и катализатора. Это значительно расширяет необходимый объем кинетических данных, включающих влияние концентраций и температуры реакционной смеси на скорости превращения реагентов, а также и на скорость превращения катализатора и, кроме того, влияние состава катализатора на его каталитические свойства.

Для выполнения этих задач требуются новые методы исследования и обработки экспериментальных результатов.

Весьма перспективно и детальное исследование динамики элементарных стадий каталитических реакций с помощью метода молекулярных пучков, но в этой области еще необходимо преодолеть много методических трудностей.

Протекание химических превращений в каталитических реакторах сопровождается процессами переноса вещества и тепла, наложение которых может влиять как на наблюдаемую скорость химической реакции, так и на форму кинетических закономерностей. Установление кинетических зависимостей, учитывающих влияние процессов переноса, может быть в значительной степени выполнено на основе теоретических закономерностей.

Если известны кинетические характеристики реакции, форма кинетического уравнения и значение энергии активации, то условия осуществления анешнедиффузионного режима могут быть определены расчетным путем с достаточной точностью. Для количественного расчета степени использования внутренней поверхности зерен катализатора как в области внутренней диффузии, так и в переходной области необходимо знать истинное кинетическое уравнение, пористую структуру зерен катализатора и значение коэффициента диффузии, определяемые экспериментально.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Boudart M.* Kinetics of chemical processes. Englewood Cliffs: Prentice Hall, 1968. 246 p.
2. *Barret P.* Cinetique heterogene. P.: Gauthier-Villars, 1973. 574 p.
3. *Smith J.M.* Chemical engineering kinetics. 2nd ed. N.Y.: McGraw-Hill, 1971. 481 p.
4. *Киперман С.Л.* Основы химической кинетики в гетерогенном катализе. М.: Химия, 1979. 349 с.
5. *Яблонский Г.С., Быков В.И., Горбань А.Н.* Кинетические модели каталитических реакций. Новосибирск: Наука, 1983. 253 с.
6. *Франк-Каменецкий Д.А.* Диффузия и теплопередача в химической кинетике. 2-е изд. М.: Наука, 1967. 491 с.
7. *Арис Р.* Анализ процессов в химических реакторах. Л.: Химия, 1967. 328 с.
8. *Саттерфилд Ч.Н.* Массопередача в гетерогенном катализе. М.: Химия, 1976. 240 с.
9. Пористая структура катализаторов и процессы переноса в гетерогенном катализе: Тр. IV Междунар. конгр. по катализу. Симпоз. III. Новосибирск: Наука, 1970. 268 с.
10. *Малиновская О.А., Бесков В.С., Слинко М.Г.* Моделирование каталитических процессов на пористых зернах. Новосибирск: Наука, 1975. 268 с.
11. *Вант-Гофф Я.Г.* Очерки по химической динамике. Л.: ОНТИ—Химтеорет, 1936. 178 с.
12. *Глессотн С., Лейдлер К., Эйринг Г.* Теория абсолютных скоростей реакций. М.: Изд-во иностр. лит., 1948. 583 с.
13. *Семенов Н.Н.* Цепные реакции. Л.: Госхимтехиздат, 1934. 555 с.; 2-е изд., испр. и доп. М.: Наука, 1976. 535 с.
14. *Никитин Е.Е.* Теория элементарных атомно-молекулярных процессов в газах. М.: Химия, 1970. 455 с.
15. *Шваб Г.М.* Катализ с точки зрения химической кинетики. Л.: Госхимтехиздат, 1934. 220 с.
16. *Грувер В.Ш., Хасин А.В., Боресков Г.К.* — Кинетика и катализ, 1971, т. 12, № 1, с. 156—159.
17. *Horiuti J.* — J. Res. Inst. Catal. Hokkaido Univ., 1957, vol. 5, N 1, p. 1—26.
18. *Темкин М.И.* — Докл. АН СССР, 1963, т. 152, № 1, с. 156—159.
19. *Темкин М.И.* — Докл. АН СССР, 1965, т. 165, № 3, с. 615—618.
20. *Темкин М.И.* — В кн.: Механизм и кинетика сложных каталитических реакций. М., 1970, с. 57—70.
21. *Гельбштейн А.И., Слинко М.Г., Щеглова Г.Г.* и др. — Кинетика и катализ, 1972, т. 13, № 3, с. 709—718.
22. *Быков В.И., Акрамов Т.А., Яблонский Г.С.* — В кн.: Математические проблемы химии. Новосибирск, 1975, ч. 1, с. 199—205.
23. *Боресков Г.К.* — Докл. АН СССР, 1953, т. 92, № 2, с. 353—355.
24. *Барелко В.В., Володин Ю.Е.* — Кинетика и катализ, 1976, т. 17, № 1, с. 112—118; № 3, с. 683—690.
25. *Вуков В.И., Елохин В.И., Яблонский Г.С.* — React. Kinet. and Catal. Lett., 1976, vol. 4, N 2, p. 191—198.
26. *Veush H., Fieguth P., Wicke E.* — Chem.-Ing-Techn., 1972, Bd. 44, N 7, S. 445—451.
27. *Беляев В.Д., Слинко М.М., Тимошенко В.И., Слинко М.Г.* — Кинетика и катализ, 1973, т. 14, № 3, с. 810—811.
28. *Schmitz R.A.* — Adv. Chem. Ser., 1975, vol. 148, p. 156—211.
29. *Яблонский Г.С., Быков В.И., Елохин В.И.* Кинетика модельных реакций гетерогенного катализа. Новосибирск: Наука, 1984. 224 с.
30. *Щукин В.П., Веняминово С.А., Боресков Г.К.* — Кинетика и катализ, 1970, т. 11, № 5, с. 1236—1242.
31. *Бибин В.Н., Попов Б.И.* — Кинетика и катализ, 1969, т. 10, № 6, с. 1326—1336.
32. *Курленко Л.И., Кулькова Н.В., Баранова Л.П., Темкин М.И.* — Кинетика и катализ, 1962, т. 3, № 2, с. 208—213.
33. *Шаховцева Г.А., Васильева И.Б., Аветисов А.К., Гельбштейн А.И.* — Кинетика и катализ, 1971, т. 12, № 1, с. 244—246.
34. *Боресков Г.К., Еренбург Е.М., Андрушкевич Т.В.* и др. — Кинетика и катализ, 1982, т. 23, № 4, с. 895—902.
35. *Еренбург Е.М., Андрушкевич Т.В., Бибин В.Н.* — Кинетика и катализ, 1979, т. 20, № 3, с. 680—685.
36. *Темкин М.И., Пыжеев В.М.* — Журн. физ. химии, 1939, т. 13, № 7, с. 851—867.
37. *Боресков Г.К.* Катализ в производстве серной кислоты. М.; Л.: Госхимиздат, 1954. 348 с.
38. *Кулькова Н.В., Темкин М.И.* — Журн. физ. химии, 1949, т. 23, № 6, с. 695—713.
39. *Киперман С.Л.* Кинетические проблемы в гетерогенном окислительном катализе. М.: ВИНТИ, 1979. 160 с.
40. *Taylor G.B., Lehner S.Z.* — Ztschr. phys. Chem., 1931, Bodenstein-Festband, S. 30—43.
41. *Kaneko Y., Odanaka H.* — J. Res. Inst. Catal. Hokkaido Univ., 1966, vol. 14, N 3, p. 213—223.
42. *Иванов А.А., Боресков Г.К., Буянов Р.А.* и др. — Кинетика и катализ, 1968, т. 9, № 3, с. 560—564.
43. *Боресков Г.К., Буянов Р.А., Иванов А.А.* — Кинетика и катализ, 1967, т. 8, № 1, с. 153—159.
44. *Horiuti J.* — Proc. Jap. Acad., 1953, vol. 29, p. 160—163.
45. *Yamamoto O., Matsuyama A.* — In: Proc. 3rd Intern. congr. on catal. Amsterdam, 1965, vol. 1, p. 676—687.
46. *Horiuti J.* — Chemical kinetics. Iwanami Series. Physics. X.C., 1940, p. 2.
47. *Боресков Г.К.* — Журн. физ. химии, 1958, т. 32, № 12, с. 2739—2747.
48. *Боресков Г.К.* — Журн. физ. химии, 1959, т. 33, № 9, с. 1969—1975.
49. *Verbeek H., Sachtler W.M.H.* — J. Catal., 1976, vol. 42, N 2, p. 257—267.
50. *Боресков Г.К., Слинко М.Г., Филиппова А.Г.* — Докл. АН СССР, 1953, т. 92, № 2, с. 353—355.
51. *Boreskov G.K.* — J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1954, т. 51, N 11/12, p. 759—768.
52. *Харьковская Е.Н., Боресков Г.К., Слинко М.Г.* — Докл. АН СССР, 1959, т. 127, № 1, с. 145—148.
53. *Сокольский Д.В., Сокольская А.М.* Металлы — катализаторы гидрогенизации. Алмата: Наука, 1970. 436 с.
54. *Попова Г.Я., Андрушкевич Т.В., Металкова Г.А.* — React. Kinet. and Catal. Lett., 1979, vol. 12, N 4, p. 469—473.
55. *Андрушкевич Т.В., Boreskov G.K., Pankra-*

- тлев Yu.D.* et al. — *React. Kinet. and Catal. Lett.*, 1977, vol. 7, N 2, p. 187–191.
56. *Боресков Г.К., Веньяминов С.А., Сазонова Н.Н.* и др. — В кн.: Калориметрия в адсорбции и катализе: II Всесоюз. симпозиум. Новосибирск: Ин-т катализа СО АН СССР, 1983. Препр. № 15.
 57. *Веньяминов С.А., Боресков Г.К., Щукин В.П.* — *Изв. Болг. АН Отдние хим. наук*, 1973, т. 6, № 2, с. 447–453.
 58. *Садыхов В.А., Цырульников П.Г., Поповский В.В., Тухов С.Ф.* — *Кинетика и катализ*, 1981, т. 22, № 5, с. 1219–1226.
 59. *Takaishi T.* — *Ztschr. Naturforsch. A*, 1956, Bd. 11, S. 286–297.
 60. *Боресков Г.К.* — *Кинетика и катализ*, 1980, т. 21, № 1, с. 5–16.
 61. *Щукин В.П., Веньяминов С.А.* — *Кинетика и катализ*, 1971, т. 12, № 2, с. 533–534.
 62. *Боресков Г.К., Веньяминов С.А., Сазонова Н.Н.* — *Докл. АН СССР*, 1978, т. 240, № 3, с. 619–622.
 63. *Boreskov G.K., Erenburg E.M., Andrushkevich T.V.* — *React. Kinet. and Catal. Lett.*, 1981, vol. 17, N 3/4, p. 341–345
 64. *Balzhinnimaev B.S., Ponomarev V.E., Belyaeva N.P.* et al. — *React. Kinet. and Catal. Lett.*, 1985, vol. 29, N 2, p. 23–32.
 65. *Боресков Г.К., Плигунов В.П.* — *Журн. прикл. химии*, 1933, т. 6, № 5, с. 785–796.
 66. *Иванов А.А., Шеняков В.Д., Боресков Г.К., Шеняков В.С., Иванов А.А.* — В кн.: Сернокислотный катализ: Материалы Междунар. шк. Новосибирск: Ин-т катализа СО АН СССР, 1982, ч. 2, с. 61–69.
 67. *Vennet C.O.* — *Catal. Rev.*, 1976, vol. 13, N 2, p. 121–148.
 68. *Kobayashi H., Kobayashi M.* — *Catal. Rev.*, 1974, vol. 10, N 2, p. 139–176.
 69. *Oh S.H., Hegedus L.L.* — In: *Catalysis under transient conditions*. Wash. (D.C.): ACS, 1982, p. 79–104.
 70. *Saratsky V.J., Bell A.T.* — In: *Catalysis under transient conditions*. Wash. (D.C.): ACS, 1982, p. 105–142.
 71. *Balzhinnimaev B.S., Karnatovskaya L.M., Ivanov A.A.* — *React. Kinet. and Catal. Lett.*, 1982, vol. 21, N 1/2, p. 145–149.
 72. *Цейлингольд А.Л., Комаровский Н.А., Чехов Е.Е.* и др. — *Кинетика и катализ*, 1972, т. 13, № 5, с. 1181–1189.
 73. *Ильина З.П., Полотнюк О.Я., Тимошенко В.И.* и др. — В кн.: *Химреактор-7: Материалы 7-й Всесоюз. конф.* Баку, 1980, т. 4, с. 29–33.
 74. *Боресков Г.К., Ильинич О.М., Иванов А.А.* — *Докл. АН СССР*, 1983, т. 268, № 5, с. 1171–1173.
 75. *Briggs J.P., Hudgins R.R., Silveston P.L.* — *Chem. Eng. Sci.*, 1977, vol. 32, N 9, p. 1087–1092.
 76. *Левченко Л.П., Кулькова Н.В., Темкин М.И.* — *Кинетика и катализ*, 1976, т. 17, № 6, с. 1542–1547.
 77. *Zolotarskii I.A., Matros Yu.Sh.* — *React. Kinet. and Catal. Lett.*, 1982, vol. 20, N 3/4, p. 321–326.
 78. *Bitanti S., Fronza G., Guardabassi G.* — *IEEE Trans. Automat. Contr.*, 1973, vol. AC-18, p. 33–38.
 79. *Bailey J.E.* *Periodic phenomena: Chemical reactor theory. A review* / Ed. L. Lapidus, N.R. Amundson. N.Y.: Englewood Cliffs, 1977, p. 758–813.
 80. *Unni M.P., Hudgins R.R., Silveston P.L.* — *Canad. J. Chem. Eng.*, 1973, vol. 51, N 6, p. 623–629.
 81. *Silveston P.L., Hudgins R.R.* Pat. 3856927(US), 1974.
 82. *Abdul-Kareem H.K., Jain A.K., Silveston P.L., Hudgins R.R.* — *Chem. Eng. Sci.*, 1980, vol. 35, N 1/2, p. 273–282.
 83. *Cutlip M.P.* — *AIChE J.*, 1979, vol. 25, N 3, p. 502–508.
 84. *Renken A., Muller M., Wandrey C.* — In: *16th Europ. symp. react. eng.* Frankfurt a.M., 1976, vol. 1, p. 107–116.
 85. *Брегинайдер С.* Свойства газов и жидкостей. М.: Л.: Химия, 1966. 535 с.
 86. *Рид Р.К., Шервуд Г.К.* Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1971. 702 с.
 87. *Боресков Г.К.* — *Хим. пром-сть*, 1947, № 8, с. 221–227.
 88. *Ranz W.E.* — *Chem. Eng. Progr.*, 1952, vol. 48, p. 247–253.
 89. *Франк-Каменецкий Д.А.* — *Докл. АН СССР*, 1938, т. 18, № 7, с. 411–413.
 90. *Thiele E.W.* — *Industr. and Eng. Chem.*, 1939, vol. 31, p. 916–920.
 91. *Damköhler G.* — *Chem.-Ing.-Techn.*, 1937, Bd. 3, S. 430.
 92. *Зельдович Я.Б.* — *Журн. физ. химии*, 1939, т. 13, № 2, с. 163–168.
 93. *Pollard W.G., Present R.D.* — *Phys. Rev.*, 1948, vol. 73, p. 762–774.
 94. *Пшежецкий С.Я., Рубинштейн Р.Н.* — *Журн. физ. химии*, 1946, т. 20, № 10, с. 1127–1136.
 95. *Боресков Г.К., Бесков В.С., Иванов А.А., Малиновская О.А.* — *Докл. АН СССР*, 1969, т. 188, № 4, с. 855–858.
 96. *Боресков Г.К., Слинко М.Г.* — *Журн. физ. химии*, 1952, т. 26, № 2, с. 235–238.
 97. *Иванов А.А., Боресков Г.К., Бесков В.С.* — В кн.: *Пористая структура катализаторов и процессы переноса в гетерогенном катализе*. Новосибирск: Наука, 1970, с. 205–213.

Химический состав несомненно является основным фактором, определяющим каталитические свойства. Однако и при сохранении одинаковым химического состава каталитические характеристики в зависимости от способа и условий приготовления могут изменяться в весьма широких пределах вследствие изменения природы взаимодействия составных частей катализатора, дисперсности, пористой структуры, кристаллохимических изменений и других факторов, существенно влияющих на протекание каталитических реакций.

Оценка каталитических свойств катализатора в отношении определенной реакции характеризуется следующими показателями.

1. Каталитическая активность, определяемая количеством веществ, реагирующих в единице объема катализатора в единицу времени при заданных условиях.

2. Селективность, характеризуемая отношением скорости образования требуемого продукта к общей скорости превращения исходного вещества при определенных составе реакционной смеси и температуре.

3. Механическая прочность.

4. Гидродинамические характеристики, определяемые размером, формой и плотностью зерен катализатора.

5. Устойчивость (термическая, к действию ядов, к длительности работы).

Задача теории приготовления катализаторов заключается в том, чтобы выявить: 1) от каких свойств катализатора, кроме химического состава, зависят эти основные характеристики; 2) каковы оптимальные значения этих свойств, или, точнее, оптимальное сочетание значений этих свойств, определяющее высокое качество катализатора для заданной реакции; 3) какими способами можно варьировать эти свойства в процессе приготовления катализаторов для достижения их оптимальных значений.

Рассмотрим прежде всего основные свойства катализаторов, от которых зависят их каталитические характеристики¹.

9.1. ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КАТАЛИЗАТОРОВ

Как указывалось в главе 8, *каталитическую активность единицы объема катализатора* можно выразить произведением трех величин:

$$w_v = a s \eta, \quad (9.1)$$

где a — удельная каталитическая активность; s — полная поверхность катализатора в единице объема; η — степень использования катализатора.

Для однофазных катализаторов удельная каталитическая активность в основном определяется химическим составом катализатора, и для катализаторов постоянного химического состава она приблизительно одинакова. Это особенно верно для каталитических реакций, осуществляемых при повышенных температурах, так как реагирующая смесь оказывает столь сильное воздействие на катализатор, что первоначальные особенности состояния его поверхности, возникающие в процессе приготовления, при протекании каталитической реакции нивелируются. Для низкотемпературных каталитических реакций указанные факторы могут иметь существенное значение и должны учитываться при поисках оптимальных условий приготовления.

¹ Говоря о катализаторах определенного химического состава, мы не учитываем небольших примесей, которые могут влиять на каталитические свойства и количество которых зависит от способа приготовления.

Поверхность единицы объема катализатора определяется размером частиц (глобул), из которых складывается зерно катализатора, и плотностью их расположения. Как было показано выше, при уменьшении размера глобул активность единицы объема катализатора растет только в области относительно крупных глобул. При дальнейшем уменьшении их размера на активность начинает влиять внутренняя диффузия, которая осуществляется вначале по молекулярному закону, а далее переходит в область Кнудсена. В кнудсеновской области уменьшение размера глобул уже не приводит к изменению активности, так как увеличение поверхности компенсируется уменьшением коэффициента диффузии в порах катализатора.

Дальнейшее увеличение активности возможно при переходе к бидисперсным структурам, состоящим из мелких плотных частиц, соединенных в более крупные пористые частицы (рис. 9.1). Преимущество такой структуры заключается в том, что степень использования вторичных частиц близка к единице, так как их размер достаточно мал. Степень использования всего зерна катализатора возрастает благодаря молекулярному характеру диффузии в крупных порах между вторичными частицами. Переход к бидисперсным структурам позволяет увеличить активность в 5–8 раз [1]. При повышенных давлениях выгодна монодисперсная структура, поскольку диффузия имеет преимущественно молекулярный характер. Для нанесенных катализаторов, в которых пористая структура образуется носителем, дисперсность активного компонента не влияет на скорость диффузии и его целесообразно располагать на поверхности носителя в форме, образующей максимальную поверхность.

Селективность реакции также зависит от пористой структуры. При параллельных реакциях диффузионное торможение может как снижать, так и повышать селективность. Так, например, если основная реакция имеет первый порядок, а вредная побочная реакция – второй, то в области внутренней диффузии наряду с уменьшением общей скорости будет возрастать селективность.

При последовательных реакциях, когда полезный продукт является промежуточным, диффузионное торможение всегда снижает селективность. После снижения при переходе в область внутренней диффузии селективность сохраняется постоянной независимо от дальнейшего роста критерия Ψ (см. с. 241) [2]. Переход к бидисперсным структурам и в этом случае приносит существенную пользу, так как позволяет при заданной активности повышать селективность. Следует заметить, что величина селективности настолько сильно определяет экономичность процесса, что иногда увеличение селективности достигается за счет снижения активности единицы объема катализатора. Так, повышения выхода фталевого ангидрида при окислении *o*-ксилола достигают нанесением активного компонента в виде тонкого слоя на плотные фарфоровые шарики. При этом реакция осуществляется в кинетической области, но активность единицы объема катализатора снижается примерно на порядок. Этим способом удается достичь высокого выхода фталевого ангидрида. Иногда активный компонент удается расположить вблизи наружной поверхности зерна носителя, что также позволяет повысить селективность.

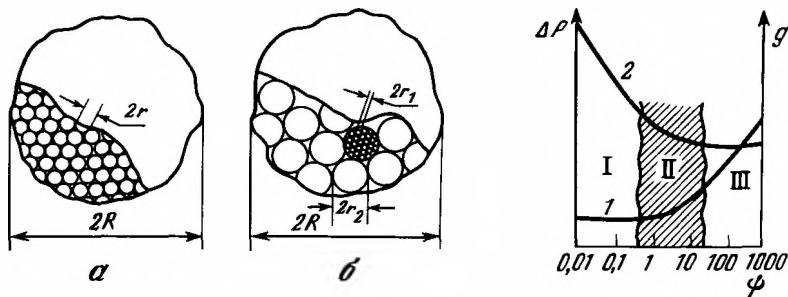


Рис. 9.1. Схематическое изображение моно- (а) и бидисперсной (б) структур зерен катализаторов

Рис. 9.2. Относительное изменение необходимого количества катализатора g (1) и гидравлического сопротивления слоя катализатора ΔP (2) с ростом параметра Ψ , пропорционального размеру зерен катализатора

I – кинетическая область; II – переходная область; III – область внутренней диффузии

На степень использования катализатора может влиять *градиент температуры* между наружной и внутренней частями гранулы катализатора. Тепло, выделяющееся в результате экзотермической реакции внутри зерен, переносится наружу как за счет теплопроводности газа в порах, так и за счет теплопроводности самого катализатора. Благодаря тому что теплопроводность твердой частицы катализатора значительно превышает теплопроводность газа, отвод тепла из зерен осуществляется с большой скоростью и даже при значительном падении концентрации реагирующего вещества внутри зерна разность температур между центральной и периферийной частями остается небольшой. Обычно она настолько мала, что может не приниматься во внимание.

Механическая прочность является очень важной для практических целей характеристикой катализатора, определяемой главным образом способом приготовления. Требования к прочности зависят от условий эксплуатации катализатора. В реакторах с неподвижным слоем зерна катализатора подвергаются небольшой нагрузке вышележащего слоя, но должны выдерживать операции транспортировки и загрузки. Для катализаторов, работающих в псевдооживленном слое и особенно в восходящем потоке, необходима устойчивость к ударам и истиранию в потоке. Нужно учитывать изменение прочности под воздействием реакционной среды и повышенной температуры. Для катализаторов с однородной структурой механическая прочность определяется в основном двумя факторами: средним числом контактов между частицами и средней прочностью единичного контакта [3].

Наличие макроструктурных неоднородностей (трещин и других дефектов) и больших внутренних напряжений снижает прочность. Поэтому механическая прочность существенно зависит от пористой структуры. Увеличение пористости и особенно доли крупных пор снижает число контактов и уменьшает прочность. Это налагает дополнительное ограничение при выборе оптимальной пористой структуры, обеспечивающей высокую степень использования внутренней поверхности зерен. Необходимо избегать образования очень крупных пор, и при создании бидисперсной структуры транспортные поры не должны значительно превышать длины свободного пробега молекул в условиях реакции.

Недостаточная механическая прочность многих промышленных катализаторов приводит не только к потерям катализатора, но и к росту гидравлического сопротивления каталитического реактора и последующих аппаратов и к частым вынужденным остановкам. Многие активные катализаторы не могут быть применены в промышленности из-за недостаточной прочности. Разработка способов значительного повышения прочности без нарушения пористой структуры позволила бы решить проблему формовки катализаторов в виде зерен особой формы, снижающей гидравлическое сопротивление и облегчающей доступ реакционной смеси к внутренней поверхности.

Гидродинамические характеристики, определяемые размером и формой зерен катализатора, полностью зависят от способа приготовления. Гидравлическое сопротивление слоя катализатора, как следует из уравнения

$$\Delta P = \frac{fG^2(1-\epsilon)^{3-n}}{r\Phi^{3-n}\epsilon^3\gamma},$$

при одинаковом размере зерен, определяемом отношением объема к поверхности, очень сильно зависит от доли свободного объема между зёрнами в слое. Здесь ΔP — гидравлическое сопротивление на единицу высоты слоя; G — массовая скорость реакционной смеси; γ — ее удельная масса; f — коэффициент сопротивления, зависящий от критерия Re в степени n ; Φ — фактор формы, наименьший для сферических гранул; r — приведенный радиус зерна. В зависимости от метода формовки — таблетирование, экструзия или отверждение капель золя в жидкости — в реакторы с неподвижным слоем катализатор загружают в форме или таблеток с различным соотношением высоты и диаметра, или цилиндрических гранул с длиной, обычно превышающей диаметр, или в виде сферических зерен. Выбор формы и размера определяется компромиссом между стремлениями снизить влияние внутридиффузионного торможения, падающего с уменьшением отношения объема зерна к его поверхности, и не превысить допустимую величину гидравлического сопротивления, возрастающего с уменьшением размера зерен и свободного объема между ними. Зависимости, приведенные на рис. 9.2, характеризуют изменение необходимого количества катализатора и гидравлического сопротивления

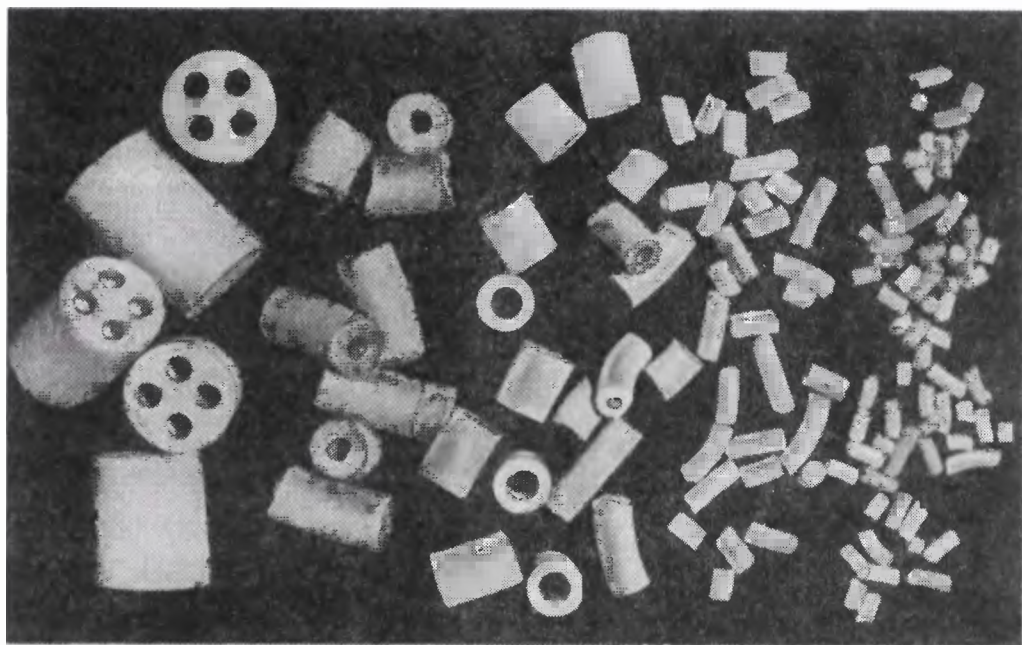


Рис. 9.3. Гранулы катализаторов и носителей различной формы

слоя с ростом размера зерен катализатора при сохранении их формы. Нетрудно убедиться, что оптимальный размер зерен отвечает протеканию каталитического процесса в переходной области. Действительно, выход из переходной области (II) (см. рис. 9.2) в сторону более мелких зерен, т.е. в кинетическую область (I), невыгоден, так как приводит к росту гидравлического сопротивления без уменьшения необходимого количества катализатора. Невыгоден также и выход в сторону более крупных зерен, т.е. в область внутренней диффузии (III), так как требует увеличения количества катализатора вследствие того, что уменьшение удельного сопротивления компенсируется увеличением высоты слоя катализатора.

Гидродинамическая характеристика твердых катализаторов, работающих в неподвижном слое, в основном сводится к величине гидравлического сопротивления, определяющего площадь сечения каталитического реактора, расход энергии на проталкивание реакционной смеси и во многих случаях максимальную производительность отдельных аппаратов. Характер протекания реакционной смеси через слой неподвижного катализатора определяет также значение таких важных коэффициентов, как эффективный коэффициент теплопроводности слоя и коэффициент теплопередачи между слоем и стенкой реактора.

Для катализаторов, используемых в псевдоожиженном слое, существенна способность к псевдоожижению (флюидизации), зависящему не только от размера, формы и массы зерен, но и от прочности их сцепления, определяемой химическим составом поверхности зерен. Для более точного вычисления оптимального размера зерен надо учитывать стоимость катализатора и контактного аппарата, а также расход энергии на проталкивание газа через слой катализатора. С увеличением размера зерен катализатора возрастают затраты на катализатор, увеличиваются размеры, а следовательно, и стоимость изготовления контактного аппарата, но снижается расход энергии на проталкивание газа через слой катализатора. Оптимальная величина зерен соответствует минимуму суммарных расходов.

Значительного эффекта можно достигнуть изменением формы зерен. Гидравлическое сопротивление слоя зернистого материала очень сильно зависит от доли свободного объема между зернами. Выбирая соответствующую форму зерен, можно увеличить долю свободного объема, что позволяет в несколько раз снизить гидравлическое сопротивление слоя без заметного уменьшения активности единицы объема слоя.

Выгодной является кольцеобразная форма зерен. За последние годы она нашла применение в серноокислотной промышленности и при изготовлении катализаторов конверсии метана. Реализован удобный способ формовки колец правильной формы из ванадиевой контактной массы. Увеличение доли свободного объема может быть достигнуто и для зерен другой формы. Во всех случаях, когда процесс не лимитируется внешней диффузией, это дает значительный эффект и позволяет увеличивать производительность контактного аппарата, отнесенную к единице его сечения.

Следующим шагом в этом направлении является применение регулярно уложенного катализатора, например правильно установленных колец, параллельно установленных стержней и т.п. Для контактных аппаратов дожигания отбросных газов, через которые проходят очень большие объемы газа, рекомендуется применять катализатор в виде параллельно установленных стержней обтекаемой формы или многоканальных монолитных блоков. На рис. 9.3 показаны некоторые формы катализаторов и носителей, используемые в промышленности.

Необходимо уточнить, что все мероприятия по увеличению доли свободного объема слоя катализатора целесообразны для процессов, осуществляемых при давлениях, близких к атмосферному. Для процессов при высоких давлениях величина гидравлического сопротивления не оказывает существенного влияния на эксплуатационные расходы. В этих условиях очень важным становится уменьшение объема контактного аппарата, снижающее его стоимость. Для контактных процессов при повышенных давлениях выгоднее поэтому более плотная упаковка катализатора.

Одной из главных характеристик катализаторов является *устойчивость к длительной работе*, которая зависит от очень большого числа факторов. Снижение каталитической активности может наступить в результате действия различных ядов, поступающих из реакционной смеси или образующихся в результате побочных реакций на катализаторе, химических превращений активного компонента, уменьшения поверхности и изменения пористой структуры катализатора и многих других.

Устойчивость катализаторов часто определяется протеканием процессов рекристаллизации активного компонента, приводящих к уменьшению его поверхности. Для повышения стабильности иногда в состав катализатора вводят добавки, предохраняю-

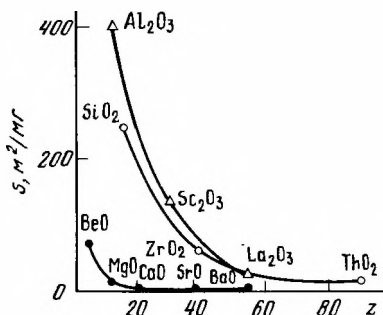


Рис. 9.4. Стабильность поверхности оксидов элементов II—IV групп периодической системы (z — порядковый номер)

щие активный компонент от рекристаллизации путем разделения его кристаллитов друг от друга. Этот способ используется, например, в случае приготовления катализаторов синтеза аммиака. Наиболее распространенным средством повышения устойчивости является нанесение активного компонента на поверхность термостойкого носителя. При выборе носителя необходимо учитывать его собственную термическую стойкость. Основываясь на правиле Таммана, обычно предполагают, что чем выше температура плавления вещества, тем меньше скорость рекристаллизации. Это правило, по-видимому, оправдывается при высоких температурах, оказывается все же недостаточным для предвидения устойчивости носителей с развитой поверхностью при температурах много ниже температуры плавления. На рис. 9.4 приведены результаты измерения поверхности оксидов нескольких групп элементов после прогрева при 1070 и 1270 К [4]. Отчетливо проявляется сохранение поверхности у оксидов металлов первых периодов. Это, вероятно, связано с повышенной ковалентностью и направленностью связей в этих оксидах. С увеличением порядкового номера металла в периодической таблице величина поверхности оксидов снижается независимо от температуры плавления.

Применение устойчивого носителя не исключает возможности рекристаллизации активного компонента. Она протекает за счет исчезновения мелких кристаллов и роста крупных. Установлено, что этот процесс зависит от поверхностной концентрации активного компонента, усиливаясь с ее увеличением.

В соответствии с разнообразием причин специфичны и подходы к повышению устойчивости. Общая рекомендация сводится к строгому соблюдению состава и исключению попадания примесей, взаимодействующих с активным компонентом или способствующих его рекристаллизации. К наиболее типичным способам сохранения устойчивости катализатора в условиях длительной его эксплуатации относятся: предотвращение перегрева катализатора, предварительная очистка исходных реагентов, подбор достаточно инертных носителей, проведение периодической регенерации, предварительная стабилизирующая термообработка катализатора.

Очень существенно отметить, что перечисленные важнейшие свойства катализаторов не являются независимыми. Один и тот же фактор может влиять на несколько свойств, изменяя их зачастую в противоположных направлениях. Так, стремление к повышению каталитической активности путем увеличения поверхности в единице объема в результате уменьшения размера пор может сопровождаться снижением избирательности; уменьшение поверхностной концентрации активного компонента путем нанесения его на носители с более развитой поверхностью с целью увеличения термической устойчивости может привести к снижению как активности, так и избирательности; увеличение числа и размера транспортных пор с целью повышения активности и избирательности может сопровождаться резким снижением механической прочности и т.п. Работы, направленные на изменение отдельных свойств катализаторов, обязательно должны учитывать и изменение всех остальных факторов.

9.2. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ

Методы приготовления катализаторов для различных процессов весьма разнообразны, однако наиболее употребительные можно разделить на следующие группы: а) включающие стадии гелеобразования и осаждения; б) основанные на нанесении активного компонента на носитель; в) основанные на смешении исходных веществ. Наиболее разработанными в настоящее время являются первые две группы методов, на них мы кратко остановимся.

9.2.1. Получение основного компонента катализатора осаднением гидроксидов

При увеличении pH среды добавлением к раствору соли осадителя первой стадией процесса обычно является образование гидроксида, содержащего основные или кислые соли. Продукты гидролиза подвергаются быстрой полимеризации и конденсации с образованием относительно устойчивых полимолекул, которые можно рассматривать как первичные элементы осадка. Интересным и важным фактом является независимость размера этих первичных частиц от пересыщения в процессе образования. Как показано Дзисько и сотр. [5], размер первичных частиц для гидроксидов и малорастворимых солей, образующихся при различных пересыщениях, приблизительно одинаков и составляет $4,0 \pm 1,0$ нм (рис. 9.5). Этот размер определяет максимальную поверхность продукта, достигаемую в том случае, если при последующих стадиях приготовления не произойдет их укрупнения.

Первичные частицы образуются, как правило, в условиях высоких пересыщений и сохраняют значительный избыток свободной энергии, делающий их способными к дальнейшим превращениям, а именно к кристаллизации и укрупнению.

По способности к кристаллизации гидроксиды можно разбить на три группы. К первой группе относятся аморфные, практически не кристаллизующиеся гидроксиды, типичным представителем которых является силикагель. Гидроксиды магния, кадмия и двухвалентного олова, образующие вторую группу, кристаллизуются настолько быстро, что аморфную фазу удается наблюдать лишь в особых условиях. В третью группу входят гидроксиды титана, циркония, железа, меди и алюминия, а также гидратированные оксиды пентавалентной сурьмы и четырехвалентного олова. Кристаллизация

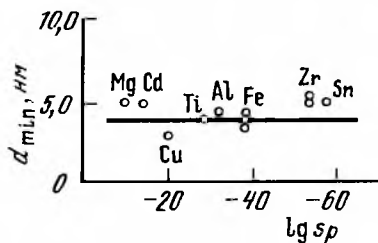


Рис. 9.5. Зависимость размера первичных частиц золя при охлаждении гидроксидов от растворимости s_p

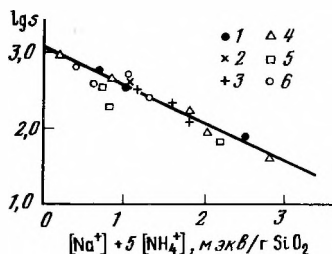


Рис. 9.6. Изменение поверхности силикагеля в зависимости от суммарного содержания катионов ($\text{Na}^+ + 5\text{NH}_4^+$) при различных температурах осаждения

1 — 70°C ; 2–6 — комнатная температура. Отношение $\text{NH}_4^+/\text{Na}^+$: 1, 4 — 1,2; 2 — 0,25; 3 — 0,75; 5 — 3; 6 — образцы, подвергнутые катионному обмену

аморфных соединений этой группы протекает сравнительно медленно и часто сопровождается химическими и фазовыми превращениями.

Укрупнение первичных частиц может происходить путем переконденсации, т.е. растворения более мелких частиц, обладающих повышенной растворимостью, и роста более крупных или в результате срастания частиц. Рассмотрим подробнее процесс укрупнения на примере формирования структуры силикагеля. Первичные частицы золя размером около 4 нм обычно защищены ионно-сольватной оболочкой, препятствующей их слиянию в более крупные. Для образования концентрированного и стабильного золя достаточно наличия 1–4 ионов натрия на $1,0 \text{ nm}^2$ поверхности первичных глобул. В таком золе возможна только переконденсация, приводящая к выравниванию размеров глобул за счет исчезновения более мелких. Коагуляция и переход в гель вызываются лишь внешними взаимодействиями глобул и не связаны с слиянием их ядер.

Защитное действие ионно-сольватной оболочки продолжается до конечной стадии сушки геля, когда в результате испарения воды под действием капиллярных сил происходит принудительное сближение глобул. Соприкосновение глобул приводит к образованию мест с мениском отрицательной кривизны и резко пониженной растворимостью кремниевой кислоты [6]. В результате эти места быстро зарастают за счет перемещения кремниевой кислоты с более выпуклых частей поверхности глобул под действием оставшейся воды, ионов Na^+ и повышенной температуры. Варьируя воздействие этих факторов, можно изменять размер частиц, образующих структуру конечного силикагеля, а следовательно, и его поверхность. Так, влияние ионов натрия отвечает соотношению

$$I_{ns} = I_{ns_0} - \beta[\text{Na}],$$

где s_0 — поверхность первичных частиц золя [5]. Как видно из рис. 9.6, снижая содержание натрия, можно значительно повысить поверхность силикагеля. В связи с этим следует отметить двойственное влияние ионов натрия на поверхность силикагеля. В начальной стадии он повышает защитное действие гидратной оболочки и предотвращает слияние первичных глобул, в условиях же сушки после разрушения гидратных оболочек повышает растворимость кремниевой кислоты и ускоряет рост размеров глобул в результате их слияния.

Для многих гидроксидов изменение поверхности протекает более сложным путем вследствие химических и фазовых превращений. Так, при осаждении гидроксида алюминия первоначально образуется аморфная модификация, содержащая значительное количество основных солей, что сильно снижает ее поверхность. По мере гидролиза основных солей кристаллизуется псевдобемит, что сопровождается ростом поверхности. При выдержке псевдобемита при низкой температуре с высоким pH он превращается в байерит, что приводит вновь к уменьшению поверхности. Размеры частиц и прочность образуемых ими агрегатов определяют величину поверхности и пористую структуру и других гидроксидов.

Кристаллизация обычно сильно снижает растворимость, и в этом случае процесс укрупнения протекает не через переконденсацию, а присоединением к растущим кристал-

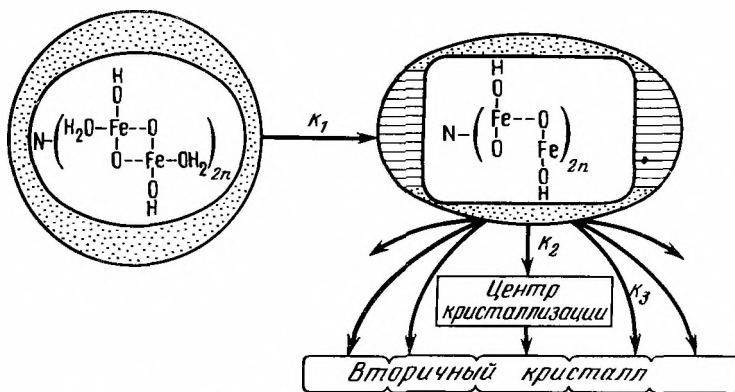


Рис. 9.7. Схема кристаллизации гидроксида железа

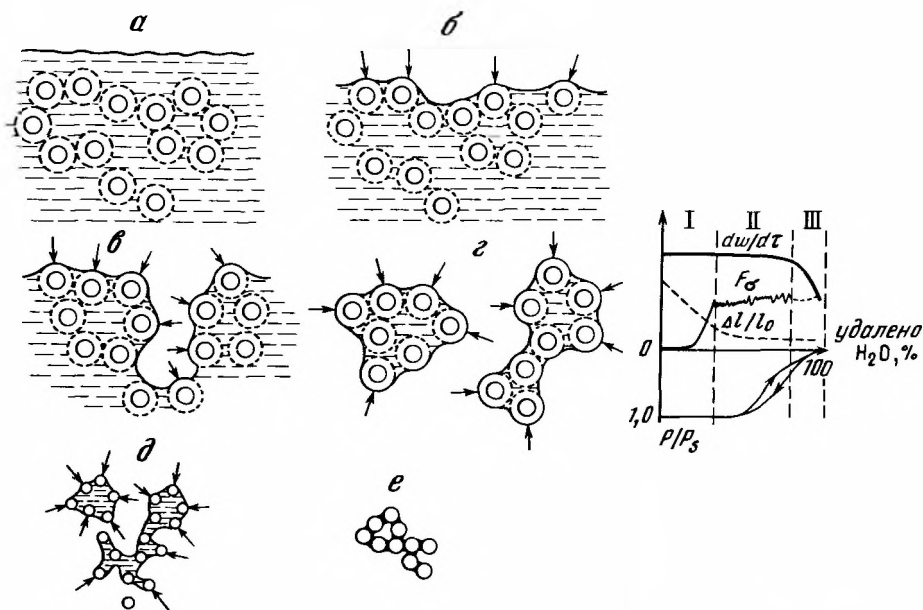


Рис. 9.8. Схема формирования структуры силикагеля при сушке

a, б – I стадия; *в, г, д* – II стадия, *е* – III стадия. $dw/d\tau$ – скорость сушки; $\Delta l/l_0$ – относительная деформация (усадка); F_σ – силы капиллярной контракции; P/P_s – равновесное давление пара

лам целых первичных частиц. Так, было найдено [7], что при осаждении гидроксида железа первоначально образуются аморфные частицы размером около 4 нм. В дальнейшем они медленно кристаллизуются, после чего ориентированно присоединяются целыми частицами к растущим вторичным кристаллам (рис. 9.7). В результате возникают крупные кристаллические образования с разветвленной дендритной структурой.

Методы осаждения позволяют в широких пределах варьировать пористую структуру и внутреннюю поверхность получаемых катализаторов и носителей. В технологическом отношении они обладают, однако, серьезными недостатками, заключающимися в значительном расходе реактивов, большом количестве сточных вод. Поэтому для катализаторов и носителей, производимых в количестве нескольких тысяч тонн в год, целесообразно искать другие пути диспергирования – термические, механические или путем осуществления химических превращений в твердой фазе. Примером последнего может служить новый способ получения активного оксида алюминия [8, с. 3–7]. Технический гидроксид алюминия, представляющий собой гиббсит $[\text{Al}(\text{OH})_3]$,

по старым методам растворялся в щелочи или кислоте и подвергался переосаждению. По новому способу гиббсит подвергается термическому разложению в контакте с теплоносителем. В результате термической обработки образуется весьма реакционноспособный аморфный гидроксид алюминия. Из полученного таким путем аморфного оксида на основе изложенных выше приемов регулирования поверхности и пористой структуры могут быть приготовлены адсорбенты и носители, оптимальные для различных целей.

Формирование пористой структуры ксерогеля в значительной мере определяется условиями сушки и взаимодействием первичных частиц в объеме гидрогеля [9]. Схематично ход сушки можно представить кривыми (рис. 9.8). В начале сушки уменьшение объема гидрогеля отвечает количеству удаляемой воды. По мере уменьшения расстояния между находящимися на поверхности гранулы первичными частицами величина капиллярных сил, сжимающих гранулу, увеличивается, но одновременно возрастает и сопротивление постепенно уплотняющегося каркаса (I стадия). Когда противодействие начинает превышать силы сжатия, фронт испарения перемещается в объем гранулы, и начинается II стадия сушки. На этой стадии капиллярные силы по-прежнему приложены к поверхности раздела пар-конденсированная фаза, которая теперь перемещается внутри зерна. В результате I стадия сушки определяет величину суммарной пористости, а II стадия — распределение пор по размерам. На III стадии сушки происходит испарение только из мест контакта и с поверхности первичных глобул, что приводит к зарастанию мест контакта первичных частиц. III стадия поэтому в наибольшей мере ответственна за снижение поверхности в ходе сушки. Максимальное остаточное влагосодержание в начале III стадии приблизительно соответствует нижней точке петли гистерезиса изотермы адсорбции воды.



Рис. 9.9. Влияние скорости сушки на общую пористость
Режим сушки: 1 — 290 К, ток сухого воздуха; 2 — 290 К, ток влажного воздуха; 3 — 290 К, вакуум; 4 — 420 К, сушильный шкаф

Из изложенного можно заключить, что конечную пористость можно менять, варьируя скорость сушки или изменяя характер связи в исходном гидрогеле. На рис. 9.9 показано увеличение пористости силикагеля с возрастанием скорости сушки в случае гидрогеля, подвергнутого длительной выдержке для упрочнения контактов между глобулами (по данным [9]).

Увеличивая скорость сушки на II стадии и уменьшая ее на III стадии, можно получить силикагели с бидисперсной пористой структурой и желаемым распределением пор по размерам [9].

9.2.2. Получение катализаторов нанесением активного компонента на носитель

В последние годы широкое распространение получили методы приготовления катализаторов, основанные на нанесении активного компонента на носитель. Преимуществами этой группы методов являются эффективное использование активного компонента вследствие его высокой дисперсности, меньшее количество вредных отходов и др. В зависимости от механизма взаимодействия нанесенные катализаторы можно разделить на два больших класса, которые в дальнейшем будем называть "сорбционными" и "пропиточными". В случае сорбционных катализаторов в процессе приготовления имеет место взаимодействие между носителем и исходным веществом, адсорбирующимся на поверхности. В случае пропиточных катализаторов такое взаимодействие практически отсутствует и исходное соединение активного компонента находится в растворенном состоянии в порах носителя.

Нанесение активного компонента из растворов можно производить разными способами: обработкой носителя избытком раствора, пропиткой по влагеомкости или обрызгиванием носителя раствором исходного компонента. Наиболее прогрессивным

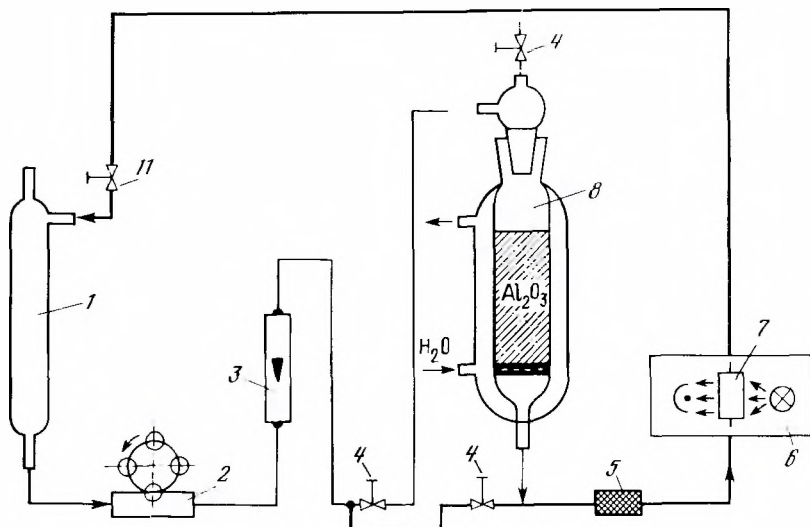


Рис. 9.10. Схема циркуляционной установки для исследования кинетики адсорбции активной фазы при синтезе нанесенных катализаторов

1 — буферная емкость; 2 — насос; 3 — ротаметр; 4 — вентили; 5 — фильтр; 6 — спектрофотометр; 7 — стандартная измерительная кювета; 8 — адсорбционная ячейка

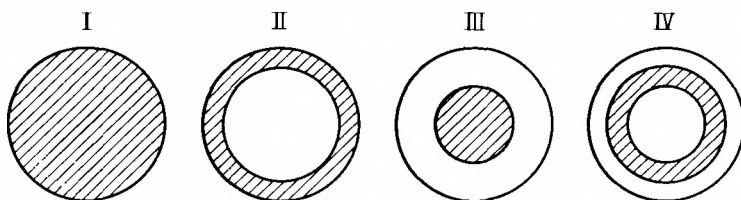


Рис. 9.11. Схематическое изображение распределения нанесенного компонента

представляется метод, разработанный Дуплякиным и сотр. [10], который состоит в прокачивании через носитель раствора наносимого соединения постоянной концентрации (рис. 9.10).

При небольшом содержании активного компонента пористая структура нанесенного катализатора очень мало отличается от структуры носителя, поэтому для создания активных катализаторов очень важным является подбор носителя с оптимальной текстурой.

Характерным свойством нанесенных катализаторов является неравномерность распределения активного компонента по сечению гранулы. Рядом исследователей [11, 12] принято деление нанесенных катализаторов на четыре основных типа: I — с равномерным распределением; II — "корочковый", у которых активный компонент сосредоточен у периферии гранул; III — активный компонент сосредоточен в центре гранулы (так называемый "яичный желток"); IV — активный компонент расположен в средней области, удаленной как от центра, так и от внешней поверхности зерна катализатора (рис. 9.11) [11]. Равномерное распределение активного компонента по всей внутренней поверхности зерна носителя приводит к наложению диффузионного торможения и снижению степени использования поверхности катализатора. С этой точки зрения выгодно было бы поместить весь активный компонент в тонком наружном слое зерна носителя. Однако увеличение поверхностной концентрации способствует спеканию, т.е. приводит к уменьшению удельной поверхности нанесенного металла и, следовательно, активности единицы массы. При постоянной массовой концентрации активного компонента максимальная скорость реакции достигается при определенной глубине расположения активного компонента. В качестве примера на рис. 9.12 приведены ре-

зультаты расчета для платины, нанесенной на оксид алюминия, при протекании реакции первого порядка.

Оптимальный характер распределения активного компонента зависит как от пористой структуры носителя, так и от кинетических параметров реакции. Оптимальная глубина нанесения платины зависит в основном от значения критерия Ψ , определяющего соотношение между скоростью реакции и скоростью диффузии. При малых значениях Ψ ($< 0,5$), когда реакция протекает в кинетической области, целесообразно наносить платину равномерно по всей внутренней поверхности зерна (см. рис. 9.11, тип I). Эффект от увеличения концентрации платины в наружных слоях зерна начинает сказываться при $\Psi > 10$. Приготовленные так называемых корочковых катализаторов, содержащих активный компонент вблизи наружной поверхности зерна, целесообразно только в условиях высокой скорости реакции. В случае бидисперсной структуры носителя при вычислении Ψ скорость реакции надо относить к поверхности крупных пор и коэффициент диффузии брать молекулярный, отвечающий движению реактанта в транспортных порах.

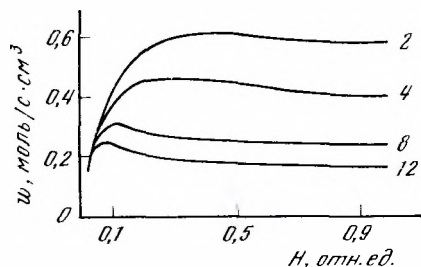


Рис. 9.12. Зависимость активности единицы объема катализатора от глубины пропитки активным компонентом (H) от периферии к центру зерна при различных значениях критерия Ψ (цифры у кривых)

Для реакций, протекающих в кинетической области (малые значения Ψ), в ряде случаев целесообразно располагать активный компонент в центральной части зерна (см. рис. 9.11, тип III). При этом внешняя, лишенная активного компонента зона носителя может защищать активный компонент от ядов, кокса и т.д., снижать потери активного компонента при истирании катализатора. Аналогично для реакций, протекающих в диффузионной области (большие значения Ψ), по этим же причинам может оказаться целесообразным располагать активный компонент в сферической области с небольшим защитным слоем свободного носителя (см. рис. 9.11, тип IV).

Число вариантов распределения существенно увеличивается при переходе к катализаторам с бидисперсной структурой, в которых, например, распределение по радиусу зерна соответствует IV типу, а распределение по радиусу агрегата — II типу и т.д. Наконец, направленное чередование зон с разными активными компонентами может являться дополнительным резервом для управления селективностью реакций. Пример такого сложного многокомпонентного катализатора описан сотрудниками фирмы "Дженерал моторс" [11], предложившими катализатор дожигания автомобильных выбросов, в котором у внешней поверхности размещена платина (II тип распределения), далее по глубине зерна последовательно размещены зоны, содержащие рутений и палладий (распределение IV типа), и, наконец, равномерно по зерну размещен церий (I тип распределения). В настоящее время такие катализаторы представляются довольно экзотическими, но в будущем подобный направленный синтез может стать обычным.

Характер распределения активного компонента по грануле носителя зависит от ряда факторов: от природы компонентов системы носитель—наносимое вещество, условий приготовления катализаторов (скорости сушки, вязкости пропиточного раствора и др.) [12, 13]. Например, при отсутствии адсорбции активного компонента после пропитки зерна носителя равномерно распределен в объеме пор в виде раствора исходного вещества. Однако при последующем процессе сушки равномерность нарушается. В реальных, нерегулярных корпускулярных пористых структурах существует сложная система пор переменной сечения. При уменьшении объема раствора в результате испарения капиллярные силы вызывают перемещение жидкости, стремящееся выровнять кривизну всех менисков. При этом раствор перемещается к местам наиболее интенсивного испарения, которыми являются выходящие наружу широкие поры, ограниченные более

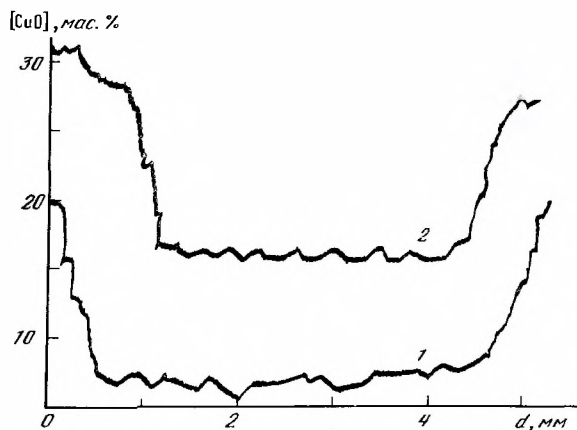
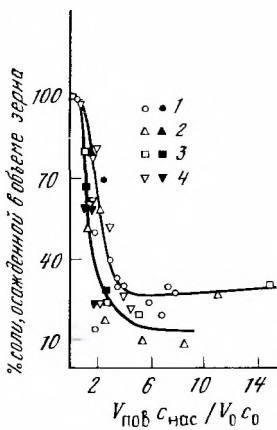


Рис. 9.13. Распределение солей в объеме и на поверхности зерна катализатора
1 — Na; 2 — K; 3 — Rb; 4 — Cs. Светлые точки — хлориды, темные — нитраты

Рис. 9.14. Распределение CuO в катализаторах $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, полученных пропиткой $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ растворами азотной кислоты меди (1) и аммиачного комплекса карбоната меди (2)

узкими. После того как концентрация растворенного вещества превысит величину, отвечающую насыщению ($c_{\text{нас}}$), начинается кристаллизация в местах наиболее интенсивного испарения с выделением кристаллов активного компонента в основном вблизи наружной поверхности зерен. Подобный процесс кристаллизации будет продолжаться, пока внутри зерна не останутся только разъединенные объемы тонких тупиковых пор в местах контактов между корпускулами. После этого до полного испарения растворителя кристаллизация активного компонента будет осуществляться без переноса раствора и он сравнительно равномерно будет выделяться во всем объеме зерна катализатора. Нетрудно видеть, что критический объем жидкости $V_{\text{п}}$, ниже которого она находится только в несоединенных между собой местах контакта, соответствует нижней границе области гистерезиса на адсорбционно-десорбционных кривых и легко может быть определен в независимых экспериментах.

Доля активного компонента, выпадающего во второй стадии сушки в виде грубодисперсной фазы, равна $1 - V_{\text{п}} c_{\text{нас}} / V_0 c_0$. Здесь V_0 — суммарный объем пор; c_0 — начальная концентрация активного компонента. При $V_{\text{п}} \leq V_0 c_0 / c_{\text{нас}}$ весь активный компонент осаждается в местах контакта корпускул носителя, т.е. приблизительно равномерно распределяется в объеме зерна. Если это количество недостаточно, то пропитку можно проводить многократно, переводя каждый раз осажденный активный компонент в нерастворимое соединение.

Выше предполагалось, что скорость перемещения раствора в порах обеспечивает достижение минимума свободной поверхностной энергии. При значительной вязкости раствора и большой скорости сушки возможны отклонения от равновесного распределения раствора, приводящие к более равномерному распределению активного компонента.

На рис. 9.13 приведены экспериментальные данные по распределению веществ внутри и на наружной поверхности зерна в зависимости от параметра $V_{\text{п}} c_{\text{нас}} / V_0 c_0$ [12]. Видно, что при сушке происходит повышение концентрации активного компонента на поверхности, что соответственно должно сопровождаться увеличением скорости спекания первичных кристалликов соли.

В случае сильной адсорбции исходного соединения из раствора часто наблюдается также неравномерное распределение активного компонента по сечению гранулы [13, 14], которое обусловлено тем, что скорость адсорбции, как правило, значительно превышает скорость диффузии (рис. 9.14) [14]. Равномерного распределения можно достичь, регулируя адсорбционную емкость до величины, отвечающей желаемому содержанию активного компонента в катализаторе. С этой целью можно предварительно обрабатывать носитель веществами, меняющими сорбционную емкость, либо вводить в раствор активного компонента добавки, конкурирующие с ним в процессе

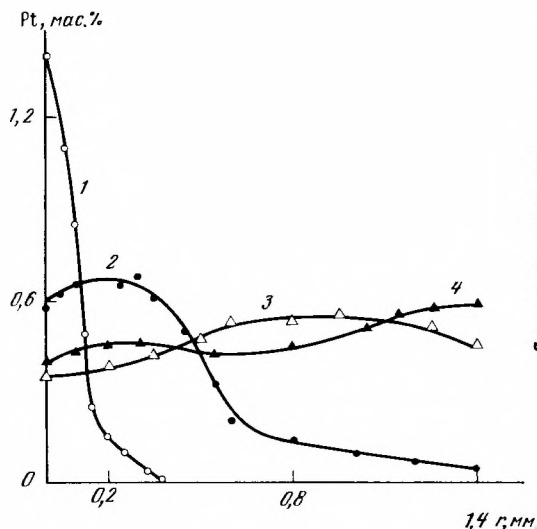


Рис. 9.15. Радиальные профили концентрации платины по сечению гранул алюмоплатиновых катализаторов, приготовленных нанесением 0,55% Pt

1 — из водного раствора H_2PtCl_6 без конкурента; 2, 3 — из раствора H_2PtCl_6 в 0,1 н. и 0,2 н. HCl соответственно; 4 — из водного раствора H_2PtCl_6 , $\gamma-Al_2O_3$ обработан 0,2 н. HCl

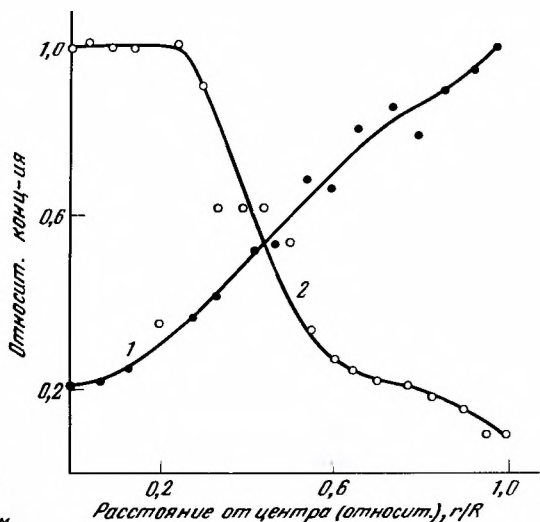


Рис. 9.16. Распределение платины при пропитке шариков $\gamma-Al_2O_3$ растворами H_2PtCl_6 с добавками
Продолжительность пропитки 24 ч; содержание платины в гранулах 0,5 мас.%; 1 — добавка NaBr, молярное отношение NaBr : Pt = 1,77 : 1; 2 — добавка лимонной кислоты (CA), молярное отношение CA : Pt = 5,31 : 1

адсорбции. В системе $\gamma-Al_2O_3-H_2PtCl_6$ конкурирующими добавками могут служить кислоты или кислые соли, в системе силикагель-Pt $(NH_3)_4Cl_2$ — избыток аммиака.

Как видно из рис. 9.15 [10] и 9.16 [15], введение в раствор исходного вещества конкурирующего компонента позволяет очень сильно изменить его первоначальное распределение. Сопоставление дисперсности платины в образцах, полученных сорбционным и пропиточным методами, приведено в табл. 9.1, в которой показано, что сорбционным методом можно получать высокодисперсные катализаторы в широком диапазоне концентраций активного компонента [16].

Метод нанесения используется и для получения катализаторов более сложного состава, активный компонент которых включает два или более элементов. В качестве примера рассмотрим платиноооловянные катализаторы дегидрирования низших олефинов, получаемых пропиткой цинк- и алюмомагниевого шпинелей водными растворами H_2PtCl_6 или комплекса $(H_2PtCl_6 + SnCl_2)$. Оказалось, что введение олова в состав катализатора приводит к значительному увеличению активности и селективности в реакции дегидрирования бутана, это обусловлено образованием сплава Pt-Sn [17]. Повышение активности и дисперсности платины в Pt-Sn-, Pt-Re- и др. катализаторах наблюдалось и в других работах (см., например, [18]).

В качестве второго компонента сложных биметаллических катализаторов можно использовать также оксиды Mo, W и др., введение которых в систему Pt-SiO₂ позволяет значительно повысить каталитическую активность в реакциях гидрирования бензола и дегидрирования циклогексана (табл. 9.2), а также термостойкость катализаторов [19, 20]. Аналогичный эффект наблюдается и при введении добавок в нанесенные палладиевые и никелевые катализаторы.

Способ приготовления катализаторов такого рода состоит обычно из двух стадий: в первой на поверхность носителя (например, SiO₂) наносят металлоорганическое соединение элементов IV-VII групп (Mo, W, Re, Sn), после чего прокалывают и восстанавливают водородом при 670-870 К. В результате такой обработки на поверхности образуются низковалентные ионы, химически связанные с носителем. Степень окисления Mo и Sn в этих комплексах составляет ~2, а Re ~1,5. Модифицированный носитель обрабатывают раствором металлоорганического соединения элемента VIII груп-

Таблица 9.1

Дисперсность частиц платины, нанесенной на силикагель методами ионообмена и пропитки (температура восстановления 770 К)

Содержание Pt, мас.%	Хемосорбция водорода, мкмоль/г	Отношение H/Pt	Величина поверхности Pt, м ² /г кат	Размер частиц * Pt, нм
Ионообменные катализаторы				
0,7	22	1,2	2,9	0,7
1,5	41	1,0	5,4	0,8
2,5	53	0,8	7,0	1,0
4,5	105	0,9	13,9	0,9
Пропиточные катализаторы				
0,5	13	1,0	1,7	0,8
1,6	22	0,5	2,9	1,5
2,5	21	0,3	2,7	2,6
4,6	32	0,3	4,2	3,1

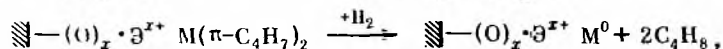
*Размер частиц металла рассчитан из хемосорбционных данных по известному соотношению $D = 6/\rho s$, где ρ — плотность и s — величина поверхности платины.

Таблица 9.2

Активность нанесенных платиновых катализаторов с добавками в реакциях гидрирования бензола и дегидрирования циклогексана (носитель — SiO₂, температура восстановления 873 К) [19]

Катализатор	Доля поверхностных атомов	Каталитическая активность в реакциях, молек/ат Pt · с	
		гидрирование бензола при 298 К	дегидрирование циклогексана при 473 К
2,5% Pt	0,6	0,035	0,031
4,4% Pt + 1,9% Mo	1,0	0,200	0,200
2,8% Pt + 4,0% W	1,0	0,290	0,370
1,2% Pt + 3,6% Re	1,0	0,410	0,510

пы в углеводородном растворителе. При этом происходит хемосорбция и образование поверхностного комплекса, который в среде водорода и при повышенной температуре дает высокодисперсные частицы металла. Превращение такого комплекса можно представить следующей схемой:



где $\text{M}(\pi\text{-C}_4\text{H}_7)_2$ — металлоорганическое соединение элемента VIII группы; M^0 — частица металла; $\text{M}(\pi\text{-C}_4\text{H}_7)_2$ — модифицирующий элемент IV–VII групп.

Существенное влияние на свойства катализаторов оказывает также порядок пропитки: образцы, полученные отдельной пропиткой с последующей сушкой и восстановлением, значительно активнее, дисперснее и более термоустойчивы, чем полученные из смешанных растворов [20].

Исследование, проведенное Ермаковым и Кузнецовым, показало, что наиболее вероятной причиной повышения термостойкости частиц активного компонента является взаимодействие с низковалентными ионами — образование связи металл—металл между ионом M^{x+} и одним или несколькими атомами металла [21].

Несмотря на разнообразие химического состава, для нанесенных металлооксидных катализаторов можно выделить основные особенности, обусловленные методом нанесения активного компонента: для сорбционного способа характерны высокая, близкая к атомарной, дисперсность частиц активного компонента, сохраняющаяся в широком

диапазоне его содержания, и повышенная термостойкость, особенно в случае бизлементных катализаторов.

Катализаторы, полученные способом пропитки, высокодисперсны только при малом содержании активного компонента, и размер частиц сильно зависит от концентрации активного компонента. К достоинствам пропиточного метода следует отнести его простоту и доступность исходных веществ, в основном нитратов и карбонатов. Однако следует указать и ряд недостатков, которые нужно учитывать при использовании этого способа: ограничения по концентрации активного компонента, обусловленные растворимостью исходного вещества и объемом пор носителя; возможность неравномерного распределения активного компонента по сечению гранулы вследствие выноса в процессе сушки части раствора на периферию зерна и т.д.

От указанных недостатков свободны сорбционные методы благодаря образованию химической связи между адсорбируемым веществом и функциональными группами носителя. Ограничения метода связаны прежде всего с недостаточным ассортиментом соединений, обладающих необходимой растворимостью и способных осаждаться на поверхности носителей. Возможности метода расширяет применение металлорганических соединений, которые имеют низкую температуру разложения, что снижает вероятность миграции частиц активного компонента, обуславливая высокую дисперсность и активность катализатора. Однако, используя металлоорганические соединения, следует иметь в виду сложность их синтеза, необходимость специальной предварительной подготовки носителя (прогрев в вакууме при 770–870 К), высокую пожаро- и взрывоопасность.

Таким образом, каждый из рассмотренных методов получения катализаторов нанесением обладает достоинствами и недостатками, поэтому при выборе метода приготовления приходится оценивать преимущества того или иного метода и соответствие его требованиям, предъявляемым к катализаторам для данного процесса. Так, метод пропитки вследствие его простоты и доступности целесообразно использовать для получения низкопроцентных катализаторов, когда расход исходного вещества невелик или количество его находится в пределах адсорбционной способности носителя. При нанесении большей концентрации неадсорбирующегося активного компонента необходимо предусмотреть меры предотвращения выноса активного компонента на периферию зерна либо использовать какой-либо другой метод.

Более перспективными представляются сорбционные методы, в основе которых лежит химическое связывание исходного соединения с носителем. При приготовлении катализаторов этого типа необходимо исходить из соединений активного компонента, достаточно сильно адсорбирующихся на заданном носителе, или, если это по каким-либо причинам невозможно, модифицировать носитель введением другого компонента, создавая таким образом "бизлементный" катализатор.

9.3. ФОРМОВАНИЕ, ПОРИСТАЯ СТРУКТУРА И ПРОЧНОСТЬ ГРАНУЛ КАТАЛИЗАТОРА

Формование катализатора является одной из наиболее сложных операций. Лишь в редких случаях можно довольствоваться простым измельчением и отсевом с получением кусков неправильной формы. При этом трудно использовать отходы мелких фракций, а неправильная форма кусков приводит к пылеобразованию при загрузке и эксплуатации.

В зависимости от назначения катализатора и свойств формуемого материала методы грануляции, используемые в практике, можно разделить на три группы: 1) формование веществ, находящихся в жидкой фазе, — золь и смеси золь с гелеобразными или твердыми компонентами; 2) формование концентрированных пастообразных масс; 3) формование порошкообразных масс.

9.3.1. Жидкофазное формование

Выбор метода формования катализаторов зависит от свойств формуемой массы и требований, предъявляемых к продукту [22]. Если формовке подлежит разбавленная масса, содержащая 10–20 мас.% твердой фазы, и катализатор используется в ки-

пящем слое, то для грануляции используют "газофазную" формовку. Для этого золь тем или иным способом вводят в полую колонну, в которую одновременно подается теплоноситель (горячие дымовые газы, горячий воздух и т.п.). Этим способом образуются частицы размером до 120 мкм, которые с успехом используются для проведения процессов в кипящем слое.

Жидкофазный способ грануляции позволяет получать более крупные сферические частицы. Отформованные таким образом катализаторы большей частью используются как в кипящем, так и неподвижном слое в процессах нефтепереработки и др. При жидкостной формовке формуемый материал вносят в колонну, заполненную двумя несмешивающимися жидкостями. Образование сферических гранул происходит в верхнем слое, обычно состоящем из жидких углеводородов. Коагуляция золя и отверждение гранул происходят в нижней части колонны, заполненной раствором коагулятора.

Оба способа формовки базируются на определенной скорости коагуляции и отверждения полученных гранул. Золи должны обладать некоторыми оптимальными свойствами: текучестью, вязкостью и особенно скоростью коагуляции и застудневания. Последние должны быть подобраны таким образом, чтобы за время прохождения по высоте распылительной сушилки или через слой масла и коагулятора капля успевала принять сферическую форму и достаточно упрочниться, чтобы не подвергнуться разрушению на последующих стадиях приготвления. Если, напротив, скорости этих процессов слишком велики, то может происходить преждевременное застудневание зольей в аппаратуре и, как следствие, нарушение технологического процесса грануляции.

Как было сказано выше, на активность катализаторов большое влияние оказывает их пористая структура. Одним из факторов, влияющих на текстуру катализаторов и носителей, является глубина созревания гелей на стадии формования. Последняя определяется величиной рН золя, концентрацией в нем твердой фазы, длительностью и температурой синерезиса. При увеличении глубины созревания объем и размер пор возрастают, а величина поверхности может проходить через максимум, прочность гранул, напротив, через минимум [23].

Например, в случае гидроксида алюминия скорость нейтрализации гранул зависит от состава системы: концентрации Al_2O_3 в золе и NH_3 в нижнем слое колонны. Уменьшение концентрации Al_2O_3 в золе и увеличение концентрации NH_3 в растворе обуславливают увеличение скорости нейтрализации. На пористую структуру и прочность гранул Al_2O_3 влияют также продолжительность пребывания их в растворе аммиака и дисперсность зольей: в случае высокодисперсных зольей увеличение продолжительности нейтрализации обуславливает возрастание объема и преобладающего радиуса пор, прочность при этом проходит через минимум. Гранулы, полученные из грубодисперсного золя, характеризуются низкой прочностью, не зависящей от степени нейтрализации. Наблюдаемые явления можно объяснить тем, что благодаря малой скорости диффузии аммиака внутрь гранулы при небольшой (менее 3 мин) продолжительности нейтрализации создается различие в структуре геля во внешней и внутренней частях гранулы, вследствие чего при последующих операциях (транспортировке, сушке и прокаливании), связанных с механическими воздействиями, гранулы разрушаются. По мере увеличения глубины нейтрализации различия в структуре и связанные с этим напряжения снимаются и соответственно прочность возрастает. Независимость прочности гранул, полученных из грубодисперсного золя, от продолжительности нейтрализации, возможно, обусловлена быстрой диффузией NH_3 внутрь гранул вследствие их разнородной структуры.

9.3.2. Формование пастообразных масс

Формуемость пастообразных материалов, содержащих 30–70 мас.% твердой фазы, основана на способности материалов под влиянием механических воздействий изменять свои физико-механические свойства, в результате чего масса получает способность приобретать и сохранять придаваемую ей форму. Это свойство обусловлено содержанием в массе тиксотропной коллоидной фракции, которая при механическом воздействии снижает свою пластическую прочность и восстанавливает ее после снятия этого воздействия. В процессе дальнейшей обработки сформованных гранул после удаления дисперсной среды твердые частицы образуют жесткий каркас, а частицы коллоидной

фракции образуют коагуляционные или кристаллизационные связи между собой и с поверхностью частиц твердой фазы, объединяя всю массу в единую систему.

Формуемость пастообразных материалов не может быть охарактеризована каким-нибудь одним свойством. Работами в области формования керамических масс показано, что для этого необходимо знание по крайней мере трех характеристик: быстрой и медленной эластических деформаций и пластической деформации. Структурно-механические свойства паст определяются соотношением этих характеристик. Оказалось возможным выделить шесть структурно-механических типов формуемых материалов и установить связь между принадлежностью материала к тому или иному типу и его формуемостью (рис. 9.17) [24]. Пасты со структурой нулевого и третьего типов формуются плохо, керамическим массам такого рода свойственно хрупкое разрушение структуры. Первый и второй структурные типы, характеризующиеся значительным развитием медленных эластических деформаций, формуются хорошо. Массы четвертого и пятого структурных типов характеризуются значительным развитием пластических деформаций. Они легко деформируются и склонны к пластическому разрушению.

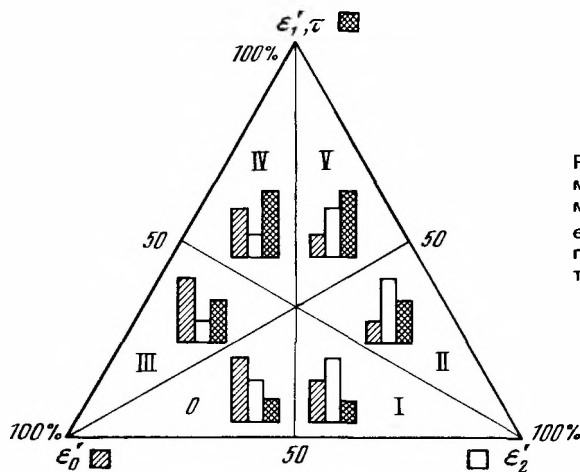


Рис. 9.17. Характеристика формуемости суспензий и паст по диаграммам развития деформаций
 ϵ_0' — быстрая эластическая; ϵ_1', τ — пластическая; ϵ_2' — медленная эластическая деформация

Реологические свойства формуемых масс и соответственно их формуемость можно регулировать изменением влажности, введением малых добавок электролитов и поверхностно-активных веществ (ПАВ), смешением материалов с различными структурно-механическими свойствами и механической обработкой. Варьируя эти свойства, можно переводить материал из одной группы в другую и соответственно придавать неформуемым массам свойства, необходимые для успешного формования.

Действенным способом изменения реологических свойств пасты и пористой структуры катализаторов является введение ПАВ. Так, при приготовлении ванадиевых катализаторов окисления SO_2 введение в ванадиевую формовочную массу 0,5% пластификатора ОП-7 резко повышает прочность структуры даже после длительного воздействия напряжений. Наблюдаемое при введении ПАВ улучшение формуемости обусловлено увеличением прочности адсорбированных гидратных оболочек на поверхности твердых частиц формуемой массы. Эффективность действия зависит от природы и концентрации ПАВ. Олеиновая кислота ухудшает формуемость, а карбоксиметилцеллюлоза практически не изменяет ее по сравнению с исходной массой [25].

Существенное влияние на реологические свойства паст и текстуру готового продукта может оказывать механическая обработка влажной пасты перед формовкой. Было показано [26], что в процессе механической обработки силикагелей для получения бидисперсных структур происходит более или менее сильное измельчение исходного скелета — его деструкция. Степень деструкции исходных частиц зависит от типа смесителя. Так, например, при смешении одной и той же массы степень деструкции в Z-образном смесителе составляла всего 43%, а при смешении на вальцах — 70%. Поэтому после обработки на вальцах происходит более плотная упаковка массы и снижение объема макропор.

В результате этого пористая структура продукта будет зависеть как от свойств формируемой массы, так и от конструкции пластификаторов и формирующих устройств: чем выше пластичность массы и сильнее механическое воздействие, тем более тонкопористой структурой будет обладать конечный продукт. Напротив, "жесткие", непластичные массы будут сопротивляться деструкции и на том же оборудовании будут получаться более крупнопористые структуры.

Одновременное использование механического воздействия и ПАВ позволяет в широких пределах изменять формируемость, пористую структуру и, следовательно, прочность катализаторов.

Эффективным методом изменения реологических свойств и пористой структуры является смешение материалов с различными структурно-механическими свойствами. Так, например, Дзисько с сотр. [26, 27] разработала методы формирования силикагеля и гидроксид алюминия смешением гидрогелей SiO_2 и псевдобемита с высушенными или прокаленными и размолотыми ксерогелями. Эти методы позволили в широких пределах регулировать пористую структуру силикагеля и оксида алюминия.

Метод экструзионного гранулирования масс такого рода состоит из четырех стадий: 1) синтез "скелета", в качестве которого обычно используют однородно-пористый материал с заданными величиной поверхности и преобладающим радиусом пор; 2) измельчение его; 3) смешение измельченного материала со связующим; 4) собственно формование. В качестве связующего используют гель или золь того же вещества, из которого состоит скелет, или постороннее вещество, обладающее вяжущими свойствами.

9.3.3. Формование порошкообразных масс

Грануляция порошкообразных масс может производиться несколькими способами. Наиболее употребительными являются окатывание и таблетирование.

Окатывание. Способ грануляции окатыванием состоит в том, что увлажненный порошкообразный материал подвергают обработке во вращающемся барабане или на тарельчатом (дисковом) грануляторе. В процессе грануляции при вращении рабочей части машины (барабана или тарелки) частицы порошка под влиянием центробежной силы отбрасываются к стенке. Часть порошка захватывается стенкой и поднимается на некоторую высоту, а затем падает или сползает вниз. При подъеме частицы движутся совместно со стенкой, практически не перемещаясь друг относительно друга. По достижении некоторой высоты, зависящей от массы частицы, скорости вращения стенки и угла естественного откоса, гранула под действием силы тяжести скатывается вниз. В процессе перемещения сверху вниз гранулы перекатываются по поверхности более мелких частиц, при этом они увеличиваются в размере и уплотняются за счет внедрения в их объем частиц меньшего размера [28]. Конечная величина гранул зависит от свойств гранулируемого материала, количества связующего и параметров машины [29].

Гранулирование методом окатывания можно осуществлять как сухим, так и влажным методом. Чаще всего используется гранулирование в присутствии воды и водных растворов связующего. Взаимодействие между частицами порошка при влажном гранулировании происходит через гидратные оболочки, их окружающие, и прочность сцепления между ними зависит от толщины оболочек, величина которой определяется содержанием воды и дисперсностью материала. Капли жидкости, смачивая частицы порошка, способствуют их соединению. Если жидкости мало, то объединение частиц происходит под действием адсорбционных сил, если имеется иммобилизованная жидкость, то – капиллярных сил.

Большое влияние на свойства гранулята оказывает пластичность формируемого материала, обусловленная присутствием в нем коллоидных и полукolloидных частиц, образующих коагуляционные структуры. В качестве пластификатора можно использовать бентонит, глины и т.п., образующие с водой тиксотропную коагуляционную структуру, скрепляющую частицы твердой фазы в единую конструкцию.

Хотя введение добавок в твердом виде и позволяет изменять свойства шихты в желаемом направлении, однако достижение равномерного распределения добавки в объеме представляет значительные трудности. Поэтому целесообразнее вводить добавки в растворенном состоянии.

Повышения прочности гранул порошкообразных материалов можно достигнуть также введением ряда поверхностно-активных веществ. Упрочняющее действие ПАВ объясняется образованием прочных коагуляционных и конденсационных связей в местах контакта частиц материала вследствие адсорбированного модифицирования их поверхности [30].

Таблетирование. В тех случаях, когда свойства исходных материалов не позволяют гранулировать их перечисленными методами, используют метод таблетирования, при котором под влиянием давления, приложенного извне, происходит уменьшение первоначального объема порошкообразного материала, сцепление между его частицами и, как следствие, образование прочного тела – таблетки.

Важным недостатком способа грануляции прессованием является быстрое изнашивание дорогостоящего пресс-инструмента (матриц и пуансонов). Для снижения изнашиваемости инструмента, а также давления прессования, необходимого для достижения заданной прочности, полезно введение в прессуемую шихту некоторых добавок, уменьшающих трение частиц друг о друга и о стенки пресс-формы. Простейшей "смазкой" является вода, которая может значительно изменить таблетруемость: при малой влажности материал может не таблетироваться; слишком высокая влажность приводит к потере прочности. Так, например, исследовано влияние содержания воды в прессуемом материале на пористую структуру и активность ванадиевого катализатора окисления SO_2 [31]. Исследование показало, что повышение давления прессования обуславливает уменьшение объема пор радиусом > 100 нм. При влажности $> 30\%$ усилия прессования невелики и активность в реакции окисления сернистого газа достаточно высока. При снижении влажности шихты ниже 30% усилия прессования резко возрастают, а каталитическая активность значительно снижается. Сделан вывод, что для получения активного катализатора формуемая масса должна содержать не менее 30% влаги. Оптимальное количество воды зависит от природы таблетруемого материала, и для каждого вида необходимо подбирать оптимальную влажность экспериментально.

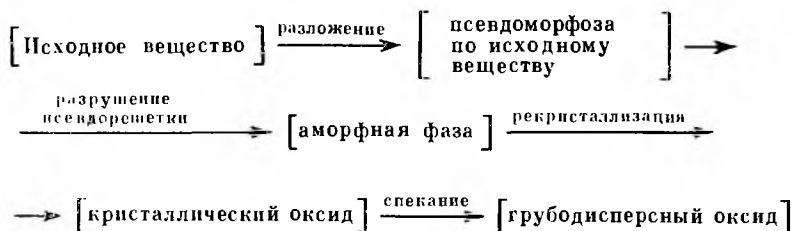
Еще более эффективными смазками являются графит, стеариновая кислота, стеараты аммония, магния, кальция и цинка, а также олеиновая кислота и поливиниловый спирт, которые оказывают заметное влияние на таблетруемость при введении их в шихту уже в количестве $0,1$ – 2 мас.%. Из всех исследованных в работе [32] смазок наилучшими являются графит, стеарат аммония и стеариновая кислота, вводимые в шихту в количестве $2,0$; $0,5$; $1,0\%$ соответственно. Введение в шихту 1% графита уменьшает трение о стенки матрицы в $1,4$ раза, а 1% стеарата аммония – в $1,8$ раза во всем диапазоне усилий прессования.

Кроме этого, введение в шихту смазок обуславливает изменение прочности получаемых таблеток, зависящее от природы и количества добавки: при увеличении давления прессования образцы с добавками графита, стеарата аммония и стеариновой кислоты повышают прочность вплоть до давления 250 МПа, при дальнейшем повышении давления до 400 МПа – несколько снижают. Образцы с добавками стеаратов кальция, магния и цинка, а также олеиновой кислоты и поливинилового спирта максимума прочности в зависимости от давления не показывают [30].

На прочность таблеток оказывает влияние также количество вводимой добавки. С уменьшением количества вводимой добавки механическая прочность таблеток возрастает, но одновременно увеличивается и усилие, необходимое для выталкивания их из матрицы [32]. Оптимальными условиями для получения таблеток с достаточно высокой механической прочностью при относительно небольшом усилии выталкивания являются следующие: шихту следует таблетировать при давлении 200 – 350 МПа с добавкой 2% графита или $0,5$ – 1% стеарата аммония. Наблюдаемые зависимости объясняются тем, что механическая прочность исследуемой системы, содержащей цемент, определяется гидратационным твердением и, следовательно, зависит от доступа воды внутрь таблеток [30]. Повышение количества смазки в шихте затрудняет доступ воды в таблетку и, следовательно, обуславливает понижение прочности. Для других катализаторов оптимальными могут быть другие давления и другие смазки, однако в принципе наблюдаемые зависимости должны сохраняться.

9.4. ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ГИДРОКСИДОВ И СОЛЕЙ

Активным компонентом оксидных катализаторов являются не гидроксиды, карбонаты, соли или другие соединения, а продукты их термического разложения или взаимодействия — соответствующие оксиды. Процессы, происходящие при превращении исходных веществ в оксиды, можно выразить следующей схемой:



Текстура оксида, образующегося при прокаливании исходного вещества (величина поверхности и пористая структура), зависит от многих факторов: химической природы и текстуры исходных веществ, степени их чистоты от посторонних примесей, состава газовой среды, продолжительности и температуры нагрева.

Работами многих исследователей было показано, что присутствие в газовой фазе продуктов разложения исходных веществ: водяного пара, CO_2 или оксидов азота — увеличивает скорость роста частиц оксида, что обуславливает снижение величины поверхности конечного продукта. Поэтому для получения катализаторов и адсорбентов с высокоразвитой поверхностью при термическом разложении исходных веществ необходимо обеспечить достаточно низкую концентрацию продуктов их разложения в окружающей газовой среде. Этого можно достигнуть проведением реакции термо-разложения в вакууме или при достаточно высокой скорости газов, подаваемых для удаления продуктов реакции.

Существенное влияние на текстуру оксидов оказывают также пористая структура и степень чистоты исходных веществ [33–35]: а) тонкопористая структура является менее термостойкой, нежели крупнопористая; б) в большинстве случаев введение примесей в большей или меньшей степени снижает термическую устойчивость поверхности.

Если при термической обработке происходит фазовое превращение, то для многих систем имеет место значительное изменение степени дисперсности частиц новой фазы по сравнению с исходной. Характер этого изменения зависит от природы исходной и конечной фаз, соотношения их плотностей или в итоге от объема пор ΔV , возникающих в конечной фазе в условиях фазового превращения без усадки.

Величина ΔV для реакций типа $aA \rightarrow B + C$ определяется уравнением

$$\Delta V = \frac{a M_A}{\rho_A M_B} - \frac{1}{\rho_B}, \quad (9.2)$$

где ΔV — объем пор, возникающих в продукте разложения на единицу массы продукта; M и ρ — масса грамм-молекулы и истинная плотность; a — коэффициент стехиометрии в уравнении данной реакции [37]. Если при превращении исходного вещества в оксид существенного изменения плотности не происходит, то и величина поверхности не изменяется. В этом случае величина поверхности оксида однозначно определяется величиной поверхности исходного вещества и регулирование ее должно осуществляться на стадии получения исходного вещества. В противоположном случае, когда разница плотностей между исходным веществом и оксидом и соответственно расчетная величина ΔV велики, конечный продукт будет высокодисперсным и, следовательно, в отсутствие спекания будет обладать развитой поверхностью.

Анализ большого числа экспериментальных данных показал, что в большинстве случаев размер элементов структуры, образующих поверхность оксидов, составляет примерно $4,5 \pm 1,5$ нм. Лишь небольшое число оксидов состоит из частиц больших размеров [5].

Близкие значения величины элементов структуры многих оксидов, независимость от их химической природы, по-видимому, обусловлены тем, что при температурах ниже температуры спекания скорость образования зародышей новой фазы существенно выше скорости их роста вследствие низких значений коэффициентов диффузии и пространственных затруднений, образуемых пористой структурой. Нижний предел размеров частиц оксидов, равный $\sim 3,0$ нм, определяется их устойчивостью в условиях термического разложения. Большой размер частиц некоторых оксидов, вероятно, обусловлен их легкой спекаемостью уже в процессе термического разложения исходных веществ.

Одним из результатов приблизительного постоянства размеров частиц продуктов термического разложения по сравнению с размерами частиц исходных веществ является неоднозначная зависимость между этими величинами. В случае веществ с большим ΔV , у которых при превращении в оксид удельный объем существенно уменьшается, относительное изменение величины поверхности должно зависеть от дисперсности исходного материала: если величина частиц, образующих поверхность исходного вещества мала и приближается к предельному значению, то существенное увеличение размера поверхности оксида невозможно; если величина частиц исходного вещества велика, то возможно значительное увеличение поверхности продукта разложения.

Напротив, для образцов с малым значением ΔV величина поверхности при прокаливании не должна существенно изменяться, что действительно имеет место в большинстве случаев. Размер частиц оксида должен в основном определяться дисперсностью исходного материала.

Таким образом, поскольку величина кристалликов оксида, образующегося при терморазложении, приблизительно одинакова и не зависит от дисперсности исходного вещества, то величина поверхности оксида будет определяться только его плотностью и условиями прокаливания. Следовательно, можно готовить хорошо окристаллизованное исходное вещество в удобном для технологической обработки виде и затем, варьируя условия прокаливания, получать оксид с заданной поверхностью.

9.5. СПЕКАНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ ПРИ ТЕРМООБРАБОТКЕ

Стадия термообработки при повышенных температурах часто сопровождается частичным спеканием. При этом происходит стабилизация структуры и фазового состава катализатора, что особенно важно для катализаторов, предназначенных для эксплуатации при высоких температурах. Кроме того, спекание в ряде случаев приводит к некоторому росту механической прочности, устранению снижающих селективность микропор и т. д.

Изменения текстуры при спекании существенно зависят от температуры, химического и фазового состава катализатора, исходной пористой структуры, типа и содержания примесей, среды и длительности термообработки и т. д. В общем случае можно выделить четыре наиболее характерных типа изменений структуры при спекании [37, 38].

1. Снижение величины поверхности s практически без изменения пористости ϵ при одновременном увеличении среднего размера пор \bar{r} (смещение кривой распределения пор по объемам в направлении пор большего размера).

2. Одновременное снижение s и ϵ при минимальных изменениях распределения объемов пор по размерам ($\bar{r} = \text{const}$).

3. Одновременное снижение s , ϵ и \bar{r} .

4. Снижение s и ϵ , увеличение \bar{r} .

Действие этих процессов обусловлено зависимостью химического потенциала твердой фазы μ_r от кривизны поверхности, выражаемой уравнением

$$\mu_r = \mu_\infty \pm 2 \sigma V / r, \quad (9.3)$$

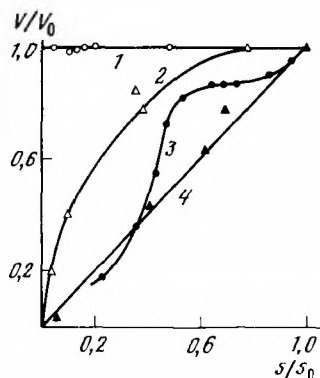
где μ_∞ — химический потенциал объемной фазы; σ — поверхностное натяжение (поверхностная энергия) твердой фазы; V — мольный объем; r — радиус кривизны участка поверхности; знак “+” относится к выпуклым, знак “-” — к вогнутым участкам поверхности. Соответственно между выпуклыми и вогнутыми или участками с разной кривизной всегда существует градиент химического потенциала, предопределяющий

направление переноса вещества от выпуклой поверхности частиц (а затем из наиболее крупных пор) в места контактов первичных частиц (а при их зарастании — в поры минимального размера). Перераспределение вещества твердой фазы в ходе таких процессов происходит без смещения центров частиц, поэтому суммарная пористость системы остается постоянной, происходит только снижение величины поверхности и увеличение среднего размера пор.

Скорость процессов переноса в общем случае увеличивается с ростом дисперсности при увеличении числа контактов между частицами, а также существенно зависит от температуры, химического и фазового состава и других перечисленных выше факторов спекания [39–41].

При термообработке в области температур $\geq 0,3T_{\text{пл}}$ для металлов и $\geq 0,6T_{\text{пл}}$ для оксидов, где $T_{\text{пл}}$ — температура плавления непористых образцов (в К), наиболее вероятен перенос по механизму поверхностной диффузии. Эти предельные значения

Рис. 9.18. Относительные изменения поверхности s/s_0 и объема пор V/V_0 (s_0 и V_0 — начальные значения) при спекании силикагелей 1 — в гидротермальных условиях при 420–470 К; 2 — в муфеле при 510–1220 К; 3 — в токе водяного пара при 950 К и 0,1 МПа; 4 — в токе сухого воздуха при 470–1220 К



температур существенно снижаются при наличии некоторых примесей, влаги, а также при увеличении дисперсности. Так, температура плавления массивных аморфных и кристаллических модификаций SiO_2 равна 1930–2000 К, соответственно наиболее чистые образцы силикагелей-аэросилов термостабильны до 1070–1170 К, в присутствии щелочных примесей спекание начинается при 520–770 К [41], а в гидротермальных условиях — уже при 380–520 К [42].

Механизмы переноса при гидротермальном спекании отличаются дополнительной возможностью переноса по жидкой фазе, включающего стадии растворения, объемной диффузии и конденсации. На рис. 9.18 показаны типичные примеры относительных изменений поверхности и объема пор силикагелей при спекании в разных условиях [38]. Изменения можно оценить как производную $\partial V/\partial s$: кривая 1 соответствует спеканию силикагеля в гидротермальных условиях при 420–470 К. При спекании чистого силикагеля в токе сухого воздуха при 470–1220 К (кривая 4) происходят изменения 2-го типа, спекание в токе водяного пара (кривая 3) в низкотемпературной области (верхняя зона кривой) сопровождается изменениями преимущественно 1-го типа с некоторым снижением величин объема пор, в высокотемпературной области наблюдаются изменения 3-го и 4-го типов, при спекании в муфельной печи (кривая 2) сначала происходят изменения 1-го типа по механизму поверхностной диффузии, а в высокотемпературной области — изменения 4-го типа. Второй тип изменений структуры соответствует локальному спеканию отдельных участков по механизму коалесценции или объемной диффузии. Это могут быть участки с повышенным содержанием примесей, с повышенными дисперсностью или плотностью упаковки, в которых вязкотекучее состояние достигается раньше (или при меньших температурах), чем в целом по всей системе. В результате эти участки коалесцируют при сохранении областей-доменов с жесткой структурой. Действие возникающих в такой системе капиллярных сил приводит к уплотнению упаковки “жестких” доменов, суммарный объем пор и поверхность соответственно сокращаются практически пропорционально за счет коалесцирующих участков, а объем, размер и поверхность пор в оставшихся участках практически не меняются. Действие этого механизма обычно проявляется на начальных стадиях высокотемпературного спекания.

Дальнейшее повышение температуры увеличивает скорость коалесценции и объемной диффузии за счет снижения вязкости и роста коэффициента диффузии, а также доли охваченных этими процессами участков. В этих условиях возможно перемещение образующейся вязкотекучей фазы в пористое пространство сохранившихся жестких доменов. При этом если объем "плава" достаточен для заполнения объема пор между доменами и в доменах, то происходит одновременное снижение s , ϵ и r (изменения 3-го типа). Если же расплав заполняет только объем пор в доменах, то происходит снижение s и суммарной пористости за счет уплотнения упаковки доменов и увеличение размера пор, т. е. происходят изменения структуры 4-го типа. При дальнейшем повышении температуры все зерно постепенно переходит в вязкотекучее состояние и происходящие при этом процессы коалесценции сопровождаются структурными изменениями 3-го типа.

Перенос по механизму объемной диффузии обычно происходит при температурах выше $\sim 0,6 T_{пл}$, по механизму вязкого течения — при температурах, близких к $T_{пл}$, с учетом факторов, отмеченных выше при определении температурного диапазона начала спекания по механизму поверхностной диффузии.

9.6. ВЛИЯНИЕ ЖИДКОЙ ФАЗЫ НА ФОРМИРОВАНИЕ ТЕКСТУРЫ ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

В ряде случаев в реакционной среде при температуре реакции активный компонент находится в жидком состоянии, нанесенном на твердый оксид. К этой группе относятся такие важные катализаторы, как ванадиевые для окисления сернистого газа, фосфорная кислота на силикагеле для гидратации и полимеризации олефинов и др. Характер процессов формирования текстуры катализаторов такого рода отличается от рассмотренных в предыдущем разделе, здесь мы обсуждаем его отдельно на примере ванадиевых катализаторов для производства серной кислоты.

В настоящее время в мировой практике производства серной кислоты контактным способом используют исключительно ванадиевые катализаторы, представляющие собой нанесенные на кремнеземный носитель ванадиевые соединения, промотированные сульфатами щелочных металлов [43]. Отличительной особенностью таких катализаторов является то, что в условиях реакции, а также на стадиях предварительной термообработки при температурах выше 630 К активный компонент находится в расплавленном состоянии. Плавление активного компонента предопределяет как особенности реакции окисления SO_2 , так и генезис текстуры катализатора [43–47].

В генезисе структуры этого катализатора можно выделить два основных этапа: 1) формирование пористой структуры и поверхности на стадиях, предшествующих прокаливанию до появления расплава; 2) изменение этой структуры при термообработке и в условиях эксплуатации под влиянием расплава активного компонента.

На первом этапе текстура катализатора определяется текстурой исходного носителя, условиями введения активного компонента и условиями механической обработки и сушки. Например, в катализаторах, полученных смешением SiO_2 , V_2O_5 , сульфатов щелочных металлов и H_2SO_4 , общий объем и распределение крупных пор по радиусам регулируют интенсивностью механического воздействия смешивающих и формирующих устройств, влажностью пасты. Величина удельной поверхности на этом этапе определяется величиной поверхности носителя и характером локализации активных солей в носителе. Активный компонент, вводимый в виде раствора солей, при смешении и высушивании в основном располагается в крупных порах, и удельная поверхность катализатора аддитивна поверхностям носителя и активного компонента [45, 46]. Хорошо растворимые соединения проникают с жидкой фазой в тонкие поры и, осаждаваясь там при высушивании, обуславливают уменьшение величины поверхности по сравнению с аддитивными величинами. До начала плавления снижения дисперсности носителя не происходит, о чем свидетельствует неизменность удельной поверхности после экстракции активного компонента из высушенных катализаторов.

Существенное и необратимое изменение пористой структуры и поверхности происходит на втором этапе формирования, при плавлении активного компонента. Как показано многочисленными исследованиями [44–47], при этом возрастает средний радиус пор при практически неизменном общем объеме (рис. 9.19) [47] и уменьшении удельной поверхности катализатора (изменения 1-го типа). Причем во многих случаях после

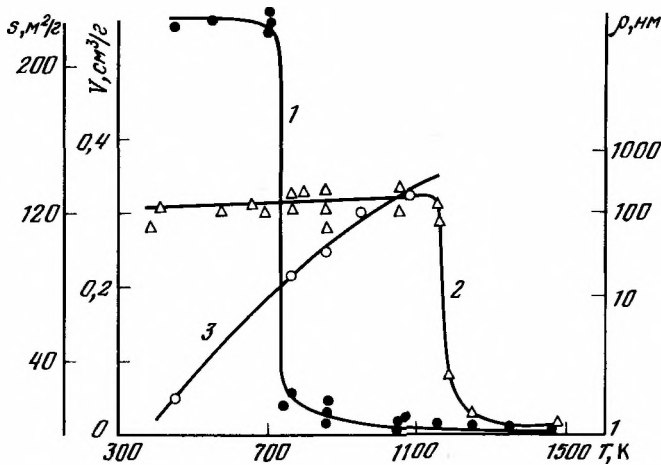


Рис. 9.19. Структурные характеристики ванадий-калий-сульфатного катализатора на алюмосиликатном носителе, прокаленном при разных температурах

1 — удельная поверхность s ; 2 — суммарный объем пор V ; 3 — средний радиус пор ρ

экстракции активного компонента поверхность носителя уже не достигает исходных величин (рис. 9.20). Следовательно, происходит не только заполнение расплавом тонких пор, но и существенное спекание носителя.

Трансформацию структуры при генезисе ванадиевых катализаторов можно представить рис. 9.21 [45]. Фрагмент *a* соответствует высушенному катализатору, в котором грубодисперсный активный компонент располагается в крупных порах у внешней поверхности агрегатов носителя. На фрагменте *б* отражено начало плавления активного компонента, при котором расплав, хорошо смачивающий носитель, под влиянием поверхностных и капиллярных сил распределяется по поверхности и перемещается в тонкие поры (направление перемещения показано ломаными линиями). При достаточно больших количествах активного компонента возможно образование целых областей — “доменов”, заполненных плавом и включающих один или несколько агрегатов носителя. Наличие менисков на границе раздела плава с газовой средой обуславливает возникновение капиллярных сил, стремящихся сблизить соседние частицы твердой фазы [45]. Направление действия сил, приводящих к деформации носителя, показано прямыми короткими стрелками. Перемещение плава в тонкие поры и перегруппировка глобул носителя под влиянием суммарного капиллярного давления приводят к экспериментально наблюдаемому снижению поверхности и увеличению среднего радиуса пор. Можно было ожидать, что степень изменения удельной поверхности и пористой структуры катализатора должна зависеть от текстуры используемого носителя. Это следует, например, из того, что величина суммарного капиллярного давления в заполненной жидкостью дисперсной системе описывается выражением

$$\Delta P_{\kappa} = \frac{1 - \epsilon}{\epsilon} \frac{U}{D_0} \sigma \cos \Theta, \quad (9.4)$$

где ϵ — пористость частиц носителя в домене; D_0 — размер частиц носителя; σ — поверхностное натяжение жидкой фазы; U — степень заполнения объема пор жидкой фазой; Θ — угол смачивания. Таким образом, величина суммарного капиллярного давления в домене, заполненном жидкостью, возрастает при уменьшении расстояния между глобулами, уменьшении их размера и зависит от степени заполнения объема пористого пространства U .

Наряду с перегруппировкой в присутствии расплава происходят процессы спекания частиц твердой фазы, в данном случае силикагеля, обусловленные переносом низкомолекулярных форм SiO_2 по поверхности носителя и объему плава с последующим осаждением в местах контактов частиц и на наиболее плотных участках структуры.

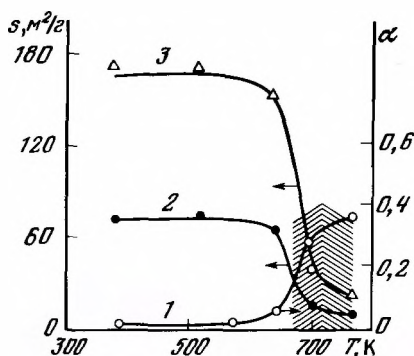
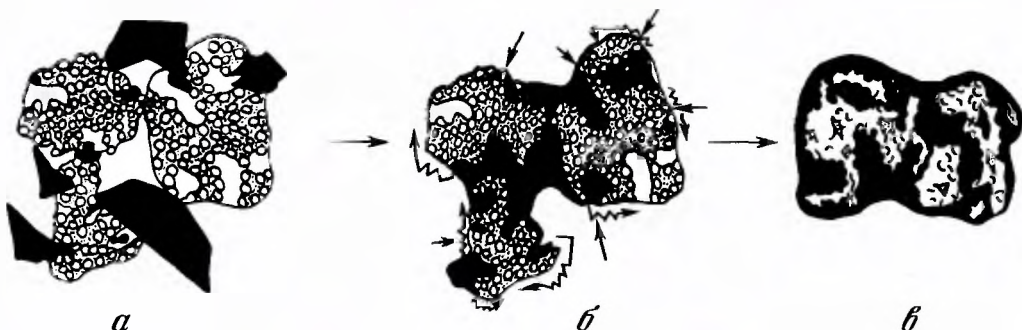


Рис. 9.20. Влияние температуры прокаливания на долю блокированной V_2O_5 (1), удельную поверхность прокаленного катализатора (2), удельную поверхность носителя после экстракции из прокаленного катализатора активного компонента (3) для ванадиевых катализаторов, синтезированных в различных условиях. Заштрихованная область соответствует плавлению активного компонента, установленному на основании дериватографии

Рис. 9.21. Схема перераспределения активного компонента и изменения структуры носителя при генезисе ванадиевых катализаторов



Легко допустить, что в результате этих процессов часть активного компонента, сосредоточенная в тонких порах и полостях с узкими горлами, полностью блокируется конденсирующейся фазой SiO_2 (фрагмент *в*). По аналогии с процессами гидротермального спекания [48] интенсивность процессов переноса SiO_2 на этой стадии возрастает с увеличением плотности упаковки глобул в исходных структурах, а также при переходе к полидисперсным системам, содержащим значительную долю мелких частиц, например низкомолекулярные поликремневые кислоты. Зависимость свойств сформированного катализатора от пористой структуры используемого носителя была экспериментально подтверждена в исследованиях, проведенных в последнее время в Институте катализа СО АН СССР [45, 49–51]. Типичные графики изменения поверхности катализатора показаны на рис. 9.20, где α — доля ванадиевых соединений, не экстрагируемых из прокаленного катализатора горячей серной кислотой, т.е. заблокированных из-за спекания носителя.

Оказалось, что при синтезе катализатора на основе нетермостойкого носителя 2-го типа уменьшение рН от 5 до 0,5 снижает степень спекания носителя в 3–4 раза, а долю блокированной пятиокиси ванадия α — с 0,4–0,5 до 0,1–0,15. В результате в широком температурном интервале наблюдается почти двукратное возрастание активности в кинетической области (рис. 9.22). Не обсуждая детально механизм этого явления, отметим, что основные причины состоят в понижении спекания кремнезема в кислой среде вследствие нейтрализации щелочных примесей и влиянии степени подкисления на распределение отдельных составляющих активного компонента в структуре носителя на стадии сушки [51]. Эти результаты позволяют установить взаимосвязь наблюдаемых изменений активности и структуры таких катализаторов.

В условиях термообработки и эксплуатации под действием капиллярных сил плава активных компонентов происходит снижение удельной поверхности катализатора s_k , увеличение среднего диаметра пор d_k при практически неизменном их объеме; спекание носителя сопровождается блокировкой активного компонента. В результате происходящих трансформаций распределение пор катализатора все более приобретает вид, характерный для однородно-пористых структур.

Средний размер заполненных плавом зон-доменов D_a в такой однородно-пористой

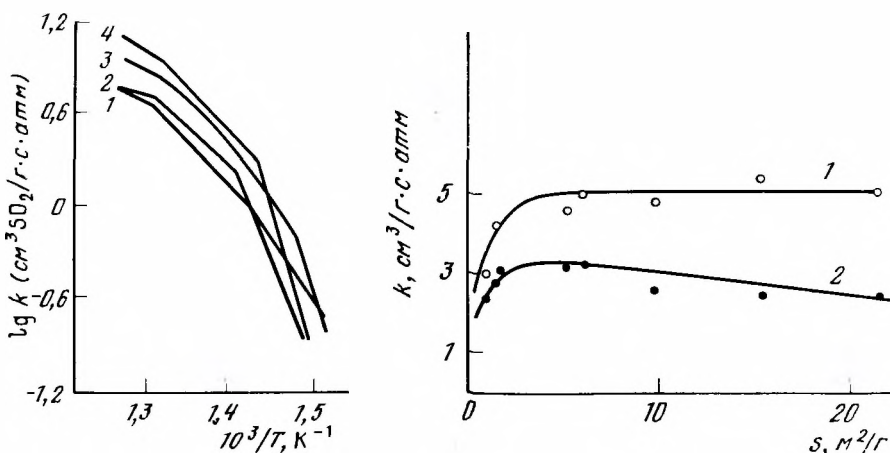


Рис. 9.22. Температурная зависимость активности ванадиевых катализаторов, синтезированных при pH 5 (1, 2) и 0,5 (3, 4)
 2, 4 – мольное отношение К : V = 2,5 : 1; 1, 3 – мольное отношение К : Na : V = 3 : 1 : 1

Рис. 9. 23. Изменение каталитической активности ванадиевого катализатора окисления SO₂ в SO₃ в зависимости от удельной поверхности
 1 – кинетическая; 2 – диффузионная область

структуре может быть оценен в соответствии с глобулярной моделью по уравнению [44]

$$\bar{D}_a = \frac{6}{\rho_k s_k} \quad \text{или} \quad \bar{D}_a = \frac{1}{0,6} \frac{(1 - \epsilon)}{\epsilon} \bar{d}_k,$$

где ρ_k – истинная плотность катализатора; ϵ – пористость.

Ранее при расчетах активности сернокислотных ванадиевых катализаторов использовалась [51] модель равномерного распределения плава по поверхности носителя в виде полимолекулярной пленки толщиной \bar{t} , которая оценивалась из соотношения

$$\bar{t} = x / (\rho_{акт} s_k),$$

где x – массовая доля активного компонента (в г/г катализатора); $\rho_{акт}$ – истинная плотность активного компонента. Реальное содержание активного компонента обычно превышает соответствующее в полимолекулярной пленке и скорее напоминает распределение капиллярно-сконденсированной жидкости в пористом теле [44]. При этом из сравнения выражений для \bar{t} и \bar{D}_a с учетом $\rho_k \approx \rho_{акт}$ следует, что

$$\bar{D}_a = 6\bar{t} / x.$$

На рис. 9.23 сопоставлены результаты расчета и измерения активности (в кинетической и диффузионной областях) образцов катализатора, отличающихся только температурой предварительной термообработки, изменявшейся в диапазоне 570–970 К [44]. В расчетах использован размер доменов D_a , объем и размер пор между ними, а также заполненный активным компонентом объем внутри агрегатов. Из графиков видно, что при малом размере доменов (большой величине s_k) скорость реакции лимитируется диффузией в порах между доменами, при снижении s_k размер доменов и соответственно пор между ними увеличивается, в результате наблюдается увеличение скорости в диффузионной области. При малой поверхности катализатора (большом размере доменов) скорость реакции лимитируется диффузией в объеме доменов, т. е. в объеме плава. Таким образом, наблюдаемые изменения активности катализатора как в диффузионной, так и в кинетической области тесно связаны со структурой катализатора, ее изменениями в процессе приготовления и эксплуатации.

Материал, приведенный в данной главе, подтверждает положение о значительном влиянии методов приготовления на свойства катализаторов постоянного химического

состава. Если даже обеспечено образование желаемого каталитически активного соединения, свойства катализатора, в частности каталитическая активность единицы объема и селективность, могут быть изменены в широких пределах путем вариации внутренней поверхности и пористой структуры. Из основных кинетических закономерностей заданной каталитической реакции можно достаточно надежно определить оптимальные значения этих величин. К настоящему времени для многих катализаторов рассмотрены закономерности и найдены приемы достижения оптимальной пористой структуры, величины внутренней поверхности, распределения активного компонента по поверхности носителя и других характеристик [5, 23]. Разнообразие методов приготовления затрудняет обобщение этих приемов, но основные подходы могут быть использованы достаточно широко.

ЛИТЕРАТУРА

1. Боресков Г.К. — В кн.: Пористая структура катализаторов и процессы переноса в гетерогенном катализе. Новосибирск: Наука, 1970, с. 5–15.
2. Боресков Г.К., Борисова М.С., Дзисько В.А. — Журн. физ. химии, 1954, т. 28, № 6, с. 1055–1056.
3. Ребиндер П.А., Щукин Е.Д., Марголис Л.Я. — В кн.: Научные основы подбора и приготовления катализаторов. Новосибирск: Наука, 1964, с. 21–27.
4. Боресков Г.К., Валькова Т.Г., Газарина В.А., Левицкий Э.А. — Докл. АН СССР, 1969, т. 189, № 5, с. 1031–1034.
5. Дзисько В.А., Карнаухов А.П., Тарасова Д.В. — В кн.: Физико-химические основы синтеза окисных катализаторов. Новосибирск: Наука, 1978, с. 20.
6. Айлер Р. Химия кремнезема. М.: Мир, 1982, ч. 1–2. 1127 с.
7. Буянов Р.А., Криворучко О.П., Рыжак И.А. — Кинетика и катализ, 1972, т. 13, № 2, с. 470–478.
8. Некоторые катализаторы и каталитические процессы Института катализа. Новосибирск: Ин-т катализа СО АН СССР, 1975, с. 3–7.
9. Фенелонов В.Б., Тарасова Д.В., Гаврилов В.Ю. — Кинетика и катализ, 1977, т. 18, № 2, с. 480–487.
10. Родионов А.В., Дуплякин В.К., Левинтер М.Е. — Журн. физ. химии, 1977, т. 51, № 4, с. 990–992.
11. Hegedus L.L., Summers J.C., Schlatter J.C., Baron K. — J. Catal., 1979, vol. 56, N 3, p. 321–335.
12. Neimark A.V., Kheifetz L.J., Fenelonov V.B. — Industr. and Eng. Chem. Prod. Res. and Develop., 1981, vol. 20, p. 439–450.
13. Дуплякин В.К., Фенелонов В.Б., Рихтер К. и др. — В кн.: Научные основы технологии катализаторов. Новосибирск, 1981, с. 137–173.
14. Старостина Т.Г., Пивоварова И.В., Цырульников П.Г., Поповский В.В. — Журн. прикл. химии, 1980, т. 53, № 5, с. 1004–1008.
15. Shyr J.S., Ernst W.R. — J. Catal., 1980, vol. 63, N 2, p. 425–432.
16. Benesi H.A., Curtis R.M., Studer H.P. — J. Catal., 1968, vol. 10, N 4, p. 328–335.
17. Пахомов Н.А., Буянов Р.А., Мороз Э.М. и др. — В кн.: Нанесенные металлические катализаторы превращения углеводородов. Новосибирск: Ин-т катализа СО АН СССР, 1978, ч. 2, с. 227–230.
18. Рындия Ю.А. Нанесенные металлические катализаторы, полученные с применением металлоорганических соединений: Дис... канд. хим. наук, Новосибирск: Ин-т катализа СО АН СССР, 1977. 188 с.
19. Кузнецов Б.Н. — В кн.: Нанесенные металлические катализаторы превращения углеводородов. Новосибирск: Ин-т катализа СО АН СССР, 1978, ч. 2, с. 43–66.
20. Дуплякин В.К. — В кн.: Нанесенные металлические катализаторы превращения углеводородов. Новосибирск: Ин-т катализа СО АН СССР, 1978, ч. 1, с. 74–89.
21. Ермаков Ю.И., Кузнецов Б.Н. — Кинетика и катализ, 1977, т. 18, № 5, с. 1167–1178.
22. Кацобашвили Я.Р., Кускова Ю.С., Левицкий Э.А., Романовский Б.В. — Хим. пром-сть, 1962, № 1, с. 26–30.
23. Дзисько В.А. Основы методов приготовления катализаторов. Новосибирск: Наука, 1983, 263 с.
24. Ничипоренко С.П., Круглицкий Н.Н., Панасевич А.А., Хилько В.В. — В кн.: Физико-химическая механика дисперсных систем. Киев: Наук. думка, 1974, с. 29–35.
25. Липочкин С.В., Иваненко С.В., Торочешников Н.С. и др. — Тр. МХТИ им Д.И. Менделеева, 1978, вып. 99, с. 77–80.
26. Дзисько В.А., Тарасова Д.В., Тихова А.С. и др. — Кинетика и катализ, 1968, т. 9, № 3, с. 668–675.
27. Дзисько В.А. — В кн.: Получение, структура и свойства сорбентов. Л.: Госхимиздат, 1959, с. 311–317.
28. Вилесов Н.Г., Скрипко В.Я., Ломазов В.Л., Танченко Т.М. Процессы гранулирования в промышленности. Киев: Техника, 1976. 191 с.
29. Канавец П.И., Казаков Е.И., Мелентьев П.Н., Черных В.И. — В кн.: Научные основы подбора и приготовления катализаторов. Новосибирск: Наука, 1964, с. 480–485.
30. Витюгин В.М., Ланцман И.Н., Мискарин А.К. — Изв. Том. политехн. ин-та, 1975, вып. 272, с. 207–211.
31. Суриков В.А., Илларионов В.В., Масленников Б.М., Чудова Л.А. — В кн.: Минеральные удобрения и серная кислота. М., 1977, с. 49–51. (Тр. НИУИФ; Вып. 230).
32. Казаков Е.В., Шполянский М.А., Кольман-Иванов Э.Э. — В кн.: Химия и технология азотных удобрений. М., 1973, с. 70–76. (Тр. ГИАП; Вып. 19).
33. Боресков Г.К., Дзисько В.А., Борисова М.С. — Журн. физ. химии, 1953, т. 27, № 8, с. 1176–1180.

34. Боресков Г.К., Дзисько В.А., Борисова М.С., Краснопольская В.Н. — Журн. физ. химии, 1952, т. 26, № 4, с. 492–499.
35. Боресков Г.К., Борисова М.С., Дзисько В.А. и др. — Докл. АН СССР, 1978, т. 62, № 5, с. 649–652.
36. Дзисько В.А., Самахов А.А., Фенелонов В.Б. — ЖВХО им. Д.И. Менделеева, 1977, № 5, с. 562–566.
37. Фенелонов В.Б. — В кн.: Научные основы приготовления катализаторов. Новосибирск: Ин-т катализа СО АН СССР, 1984, с. 130.
38. Фенелонов В.Б., Тарасова Д.В., Гаврилов В.Ю. — Изв. СО АН СССР. Сер. хим., 1978, вып. 4, № 9, с. 116–129.
39. Гезузин Я.Е. Физика спекания. М.: Наука, 1967. 360 с.
40. Карнауков А.П. Исследование геометрической структуры и сорбционных свойств дисперсных и пористых тел: Дис. ... д-ра хим. наук. Новосибирск: Ин-т катализа СО АН СССР, 1972.
41. Бажан О.В., Фенелонов В.Б., Тарасова Д.В., Кутова Г.Н. — Коллоид. журн., 1979, т. 41, № 6, с. 1043–1049.
42. Никитин Ю.С. Макропористые адсорбенты на основе кремнезема для газовой и жидкостной хроматографии молекул и полимеров: Дис. ... д-ра хим. наук. М.: МГУ, 1974.
43. Боресков Г.К. Катализ в производстве серной кислоты. М.: Госхимиздат, 1954. 348 с.
44. Гаврилов В.Ю., Фенелонов В.Б., Самахов А.А., Иванов А.А., Боресков Г.К. — Кинетика и катализ, 1978, т. 19, № 2, с. 428–434.
45. Симонова Л.Г., Дзисько В.А., Фенелонов В.Б., Боресков Г.К. — В кн.: Сернокислотный катализ: Материалы Междунар. шк. Новосибирск: Ин-т катализа СО АН СССР, 1982, с. 3–31.
46. Тарасова Д.В., Дзисько В.А., Балаганская В.П. — Кинетика и катализ, 1969, т. 10, № 2, с. 406–410.
47. Мухленов И.П., Добкина Е.И., Филиппова З.Г., Матвеева И.П. — Журн. прикл. химии, 1971, т. 44, № 3, с. 643–645.
48. Фенелонов В.Б., Тарасова Д.В., Гаврилов В.Ю. — Кинетика и катализ, 1978, т. 19, № 1, с. 222–227.
49. Симонова Л.Г., Фенелонов В.Б., Дзисько В.А. и др. — Кинетика и катализ, 1982, т. 23, № 2, с. 462–468.
50. Боресков Г.К., Дзисько В.А., Тарасова Д.В., Балаганская В.П. — Кинетика и катализ, 1970, т. 11, № 1, с. 181–186.
51. Симонова Л.Г., Дзисько В.А., Бараковских Т.В. — Кинетика и катализ, 1984, т. 25, № 6, с. 1450–1454.

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКТОРЫ ДЛЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ И СЖИГАНИЯ ТОПЛИВА

Каталитические реакторы — устройства, в которых осуществляются химические превращения под воздействием катализаторов, — являются в настоящее время основными аппаратами химической и нефтеперерабатывающей промышленности. Совершенство их конструкции в значительной степени определяет производственные показатели этих отраслей. Кроме того, развитие промышленности требует создания реакторов все большей единичной мощности. Современное состояние разработки реакторов для каталитических процессов отражено в ряде монографий [1–5].

В настоящей главе рассмотрены некоторые новые направления в области конструирования каталитических реакторов и их использования для осуществления наиболее распространенного химического процесса — сжигания топлива.

Одно из наиболее интересных направлений при разработке каталитических реакторов — исследования в области нестационарного катализа и использование этого явления для повышения эффективности проведения процесса.

Отклонения от стационарного состояния катализатора естественным образом проявляются при осуществлении процесса в псевдооживленном слое, когда частица катализатора перемещается по высоте слоя, или в неподвижном слое в искусственно создаваемых нестационарных полях концентраций.

В настоящее время, особенно среди химиков-технологов, широко распространено мнение, что осуществление непрерывных каталитических процессов в неизменных во времени условиях является залогом высокой эффективности технологических режимов. Однако довольно часто можно обеспечить оптимальные параметры процесса в нестационарных условиях. Стационарный процесс является лишь частным случаем бесконечно большого многообразия нестационарных режимов, которые возможно получить, например, периодически изменяя условия осуществления реакции. В нестационарных условиях возникают широкие возможности в формировании полей состояний катализатора, концентраций и температур внутри аппарата, при которых можно добиться более благоприятных, чем в стационарном состоянии, условий протекания процесса.

10.1. РЕАКТОРЫ С НЕПОДВИЖНЫМ СЛОЕМ КАТАЛИЗАТОРА

10.1.1. Стационарный режим

Для процессов гетерогенного катализа наиболее широко используются реакторы с неподвижным слоем твердого зернистого катализатора, работающие в стационарном режиме. Основные требования, предъявляемые к конструкции реактора, определяются необходимостью обеспечения оптимальных условий работы катализатора, а также высокой скорости реакции, максимальной селективности, возможности длительной непрерывной работы, малого гидравлического сопротивления и ряда других показателей.

Эффективность каталитических процессов в значительной степени зависит от конструкции каталитического реактора. Твердые катализаторы чаще всего применяются в форме зерен, неподвижно располагаемых в отдельных элементах реактора. Как уже было сказано, от формы и размера зерен зависят степень использования поверхности катализатора и гидравлическое сопротивление слоя. Увеличение размера зерна снижает гидравлическое сопротивление слоя, но одновременно уменьшает степень использования зерна за счет перехода в диффузионную область. Как правило, оптималь-

ный размер соответствует протеканию процесса в переходной области. Если желаемый продукт может испытывать дальнейшие превращения, то оптимальный размер смещается к границе кинетической области.

Гидравлическое сопротивление слоя катализатора очень сильно зависит от доли свободного объема (между зернами) в слое. Поэтому для процессов при давлении, не превышающем значительно атмосферного, целесообразно применять катализаторы в виде зерен с большим отношением наружной поверхности к объему катализатора и большим свободным объемом между зернами. Этим условиям удовлетворяют кольца с тонкими стенками, свернутые тонкие стержни, особой формы лепестки и т.п. Весьма эффективно применение регулярной насадки катализатора в форме плоских или цилиндрических элементов, расположенных параллельно направлению потока реакционной смеси с большим свободным сечением.

Для каталитических процессов при повышенных давлениях основное значение имеет интенсивность единицы реакционного объема, и для них целесообразно использовать плотную загрузку катализатора в форме сферических зерен.

Основной проблемой конструирования каталитических реакторов является реализация оптимального температурного режима. Оптимальные условия работы катализатора зависят главным образом от температуры и вытекают из закономерностей кинетики каталитического процесса. Кинетика собственно каталитической реакции должна определяться экспериментально, а влияние процессов переноса вещества и тепла учитывается методами математического моделирования. На основании полученных таким образом данных определяются оптимальный режим, принцип конструкции, основные размеры, устойчивость, параметрическая чувствительность и другие показатели, необходимые для конструирования реактора. В частности, если известна кинетика процесса, то его оптимальные температуры, зависящие от глубины превращения, легко находятся обычными методами оптимизации.

Так, для обратимых экзотермических процессов оптимальная температура снижается с ростом степени превращения:

$$T_{\text{опт}} = \frac{T_{\text{равн}}}{1 + (RT_{\text{равн}}/q) \ln(1 + q/E)}$$

Здесь $T_{\text{равн}}$ — равновесная температура, соответствующая заданной степени превращения; q — тепловой эффект реакции.

Для сложных реакций, как параллельных, так и консективных, выгоднее всего осуществлять процесс при всех степенях превращения при максимальной допустимой температуре, если энергия образования желаемого продукта (E_1) выше энергии активации побочного продукта (E_2). В противном случае, когда $E_1 < E_2$, при сложных параллельных реакциях оптимальная температура повышается с ростом степени превращения. На рис. 10.1 схематично изображены кривые оптимальных температур для различного типа процессов.

Реализация оптимального температурного режима требует соответствующего охлаждения или нагрева катализатора, что и должна обеспечивать конструкция реактора. При малых единичных мощностях реакторов эта задача успешно решается в трубчатых аппаратах с внутренним теплообменом. Тепло от катализатора, расположенного в трубках, передается исходному газу и далее охлаждающему агенту, протекающему в межтрубном пространстве. Варьируя размеры и форму труб и интенсивность теплообмена по высоте слоя, можно достаточно точно реализовать оптимальный температурный режим. Однако с увеличением мощности конструкция такого реактора становится громоздкой, число труб достигает десятков тысяч, и для установок высокой производительности трубчатый вариант становится крайне неудобным. Альтернативой является замена внутреннего теплообмена промежуточным. При этом в каждом слое катализатора реакция протекает адиабатически, а теплоотвод от реакционной смеси осуществляется в промежутках между слоями.

На рис. 10.2 изображен ход обратной экзотермической реакции окисления диоксида серы. Протекание такой реакции в каждом слое катализатора ограничивается достижением равновесия, что исключает опасность перегревов. Таким способом при наличии нескольких слоев процесс может быть приближен к оптимальному температурному режиму.

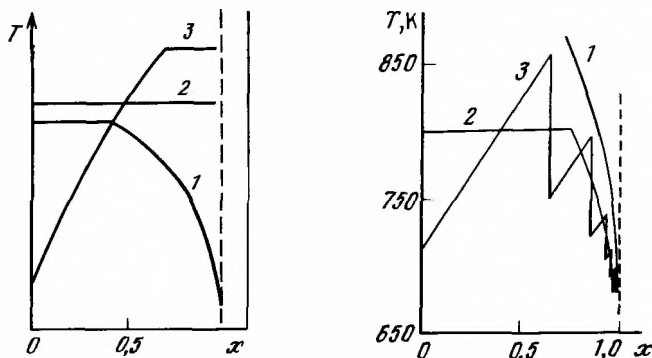


Рис. 10.1. Оптимальные температуры T каталитических реакций при различных степенях превращения x

1 — обратимые экзотермические реакции и сложные консекитивные процессы при энергии активации полезного продукта (E_1) и меньшей энергии активации побочного продукта (E_2); 2 — эндотермические реакции, сложные параллельные реакции и сложные консекитивные процессы при $E_1 > E_2$; 3 — сложные параллельные реакции при $E_1 < E_2$

Рис. 10.2. Ход обратимой реакции окисления диоксида серы

1 — равновесные температуры; 2 — оптимальные температуры; 3 — действительные температуры

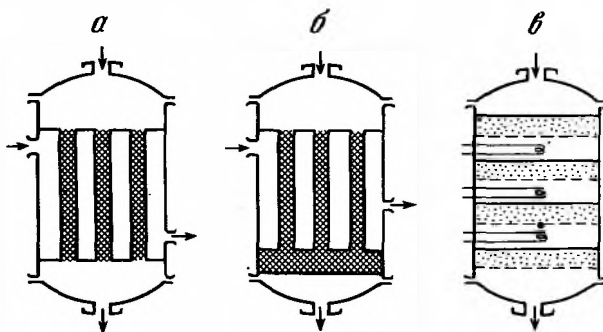


Рис. 10.3. Схемы реакторов для окисления метанола в формальдегид

а — трубчатый реактор; б — трубчатый реактор с адиабатической приставкой; в — полочный реактор

Во многих процессах охлаждение между слоями в теплообменниках заменяют добавлением холодного исходного газа. Это снижает скорость реакции, но позволяет уменьшить затрату металла на теплообменники.

Труднее создать реакторы с промежуточным теплообменом для необратимых реакций с большим тепловым эффектом. На рис. 10.3 приведена, в частности, схема полочного реактора с промежуточными теплообменниками для процесса окисления метанола в формальдегид на железо-молибденовом катализаторе [6].

Здесь трудность усугубляется возможностью возникновения при перегреве объемной цепной реакции полного сгорания формальдегида, что в определенных условиях может привести к взрыву. Регулирование температуры в конце слоя достигается изменением температуры входа в слой. Эффективность регулирования определяется параметрической чувствительностью процесса, в данном случае отношением изменения температуры на выходе к ее изменению на входе. Это отношение должно быть возможно меньшим.

Поскольку для экзотермических реакций температура в слое катализатора повышается, параметрическая чувствительность очень сильно зависит от энергии активации. Задачу уменьшения параметрической чувствительности удалось решить, переведя процесс в первых слоях катализатора во внутридиффузионный режим, тем самым снизив энергию активации. Переход во внутридиффузионную область был достигнут уве-

личением размера зерен катализатора. В результате удалось создать простую и надежную автоматическую систему регулирования температуры. Так, был спроектирован и сооружен опытно-промышленный реактор мощностью 60 тыс. т 37%-ного формалина в год и обоснована возможность создания каталитических реакторов описанного типа для необратимых экзотермических реакций любой мощности.

10.1.2. Нестационарный режим

Недостатками стационарных каталитических реакторов с промежуточным теплообменом являются сложность и металлоемкость их конструкции. От всего объема реактора на долю катализатора приходится менее 5%, а остальной объем занимают теплообменник, различные распределительные устройства и т.п.

Новые возможности открывает использование каталитических реакторов с нестационарным режимом.

Имеется большое число работ, показавших, что существуют определенные нестационарные режимы, значительно превосходящие по своей эффективности стационарные. Одним из возможных способов реализации нестационарного режима может быть переключение направления подачи реакционной смеси в слое катализатора [7, с. 426]. При этом способе катализатор выполняет не только свою основную функцию – ускорение реакции, но также и функцию регенератора тепла, что позволяет исключить поверхностный теплообмен и благодаря этому во многих случаях существенно упростить конструкцию реактора. Исследования [8–13] показали, что если слой катализатора вначале разогреть до достаточно высокой температуры для протекания химической реакции с заметной скоростью и направить в него реакционную смесь с низкой температурой, при которой реакция практически не идет, то через некоторый промежуток времени в слое установится тепловой фронт, движущийся в направлении движения смеси со скоростью, много меньшей скорости фильтрации. Одним из возможных способов удержания теплового фронта в слое катализатора является переключение направления подачи реакционной смеси в момент времени, когда фронт подходит к торцу слоя. При таком методе проведения каталитических процессов в слое катализатора создается зона высоких температур, колеблющаяся внутри него в соответствии с циклами переключения газа. Использование этого нестационарного метода проведения экзотермических каталитических реакций оказалось эффективным для обратимых процессов, таких, например, как окисление диоксида серы, синтез аммиака, каталитическое обезвреживание отходящих промышленных газов от оксида углерода и различных органических веществ и другие процессы.

Эффективность протекания каталитического процесса в искусственно создаваемых нестационарных условиях обусловлена тем, что в этом случае можно создавать большее, чем в стационарных условиях, многообразие полей состояний катализатора, температур и составов реакционной смеси [14, 15]. Именно поэтому в нестационарном режиме реактор часто оказывается в условиях более благоприятных, чем при работе в стационарном режиме. В нестационарном режиме имеют место большие, чем в стационарном, градиенты температур и концентраций на зерне катализатора и в слое. Сдвиг по времени между температурными и концентрационными полями может привести к возникновению колебательных переходных режимов и даже устойчивых предельных циклов. В нестационарном режиме возможны перегревы, значительно превышающие стационарные, а изменяющиеся во времени перепады температур между участками слоя катализатора могут быть намного больше или меньше адиабатического разогрева реакционной смеси. В нестационарных условиях, как уже обсуждалось, благодаря воздействию реакционной смеси часто возможно добиться такого состава и свойств катализатора, которые обеспечивают большие по сравнению со стационарной производительность и избирательность процесса.

В табл. 10.1 приведены некоторые работы, в которых показана эффективность перехода к искусственно создаваемым нестационарным условиям в каталитических реакторах по сравнению с традиционными стационарными способами. В качестве управлений, т.е. параметров, при помощи которых создаются нестационарные условия, в этих работах выбраны начальный состав, нагрузка, направление подачи реакционной смеси. Разработке теории осуществления химических реакций в нестационарных условиях посвящен ряд исследований, в которых выигрыш в скорости или избира-

Таблица 10.1

Примеры процессов, осуществляемых в нестационарных условиях

Процесс	Способ управления процессом	Эффект	Литература
Окисление сернистого ангидрида на ванадиевом катализаторе	Состав исходной смеси	Увеличение степени превращения	[16, 17]
Полимеризация олефинов на катализаторе Циглера—Натта	Концентрация водорода	Изменение распределения молекулярных масс	[18]
Полимеризация стирола	Концентрация стирола и инициатора	Увеличение выхода	[19]
Получение этилацетата в стационарном слое катализатора	Концентрация уксусной кислоты	Уменьшение дезактивации катализатора	[20]
Гидрирование этилена на платино-алюминиевом катализаторе	Объемная скорость исходной смеси	Увеличение производительности	[21–23]
Окисление этилена на катализаторе серебро на носителе	Состав исходной смеси	Увеличение селективности	[24]
Хлорирование <i>n</i> -декана в двухфазном адиабатическом реакторе с мешалкой	Концентрация <i>n</i> -декана	Изменение селективности	[25]
Дегидрирование этанола в слое катализатора	Температура хладагента	Увеличение скорости химического превращения	[26, 27]
Жидкофазное гидрирование α -метилстирола на палладиевом катализаторе	Объемная скорость исходной смеси	Увеличение производительности	[28]
Окисление бутана, циклогексана на платиновом катализаторе в виде сеток	Состав исходной смеси	Изменение селективности	[29, 30]
Окисление сернистого ангидрида на ванадиевом катализаторе	Переключение направления подачи реакционной смеси в слое	Снижение удельных капитальных затрат, возможность переработки газов с переменной и низкой начальной концентрациями	[31]
Каталитическое обезвреживание отходящих газов промышленных производств от CO и органических веществ	То же	То же	[32, 33]
Синтез аммиака на железном катализаторе	"	"	[34]
Окисление сернистого ангидрида на ванадиевом катализаторе	Температура исходной смеси	"	[35, 36]

тельности определяется формой кинетических закономерностей реакции [37, 38]. В случае параллельных реакций, отличающихся порядком или величиной энергии активации, селективность может быть увеличена в реакторах полного смешения при осуществлении принудительных колебаний концентрации исходного вещества или температуры. К нестационарным можно отнести и хроматографический метод осуществления каталитических процессов в неподвижном слое катализатора [39–42]. Периодически изменяющиеся нагрузка, состав и температура в зоне контакта, когда реакция и адсорбция чередуются с десорбцией продуктов реакции, позволяют достичь высоких выходов целевых продуктов. В промышленности хроматографические методы пока не реализованы из-за чрезвычайно малой производительности катализатора в таких процессах и затруднений в создании условий, близких к оптимальным.

Тепловой фронт. Выполненные исследования [43–45] позволили определить условия возникновения и основные свойства фронта в неподвижном слое катализатора при протекании экзотермической реакции. Так, оказалось, что фронт реакции существует при таких низких температурах исходной реакционной смеси, при которых скорость химического превращения пренебрежимо мала; разность между максимальной температурой во фронте и начальной температурой может во много раз превосходить величину адиабатического разогрева смеси; скорость движения теплового фронта намного меньше скорости движения реакционной смеси (фильтрации); за областью максимальных температур образуется падающий по длине слоя профиль температур;

катализатор, будучи в области движущегося фронта реакций, находится в нестационарном состоянии. Эти необычные для стационарных режимов свойства фронта позволяют утверждать, что осуществление гетерогенных каталитических процессов в условиях формирования и движения фронта часто может быть более эффективным, чем в стационарных условиях.

Остановимся подробнее на основных свойствах теплового фронта в неподвижном слое катализатора. Если в нестационарном режиме внутри зерна имеют место незначительные градиенты температур и процессы на внутренней поверхности катализатора квазистационарны, то при протекании одной реакции математическое описание процессов в неподвижном слое можно представить следующей системой дифференциальных уравнений:

$$\begin{aligned} \gamma \frac{\partial \Theta}{\partial t} &= \lambda \frac{\partial^2 \Theta}{\partial \tau^2} = \alpha (\Theta - \Theta_1) + \Delta \Theta_{\text{ад}} r(\Theta, \gamma); \\ \epsilon \frac{\partial \Theta_1}{\partial t} &= -\frac{\partial \Theta_1}{\partial \tau} + \alpha (\Theta - \Theta_1); \\ \epsilon \frac{\partial x}{\partial t} &= -\frac{\partial x}{\partial \tau} + \beta (\gamma - x); \\ \epsilon_1 \frac{\partial \gamma}{\partial t} &= -\beta (\gamma - x) + \frac{1}{\alpha} r(\Theta, \gamma), \end{aligned} \quad (10.1)$$

где $\gamma = c_V/c_P$; $\alpha = \alpha_0 s_V/c_P$; $\Theta = (T - T_0)E/RT_0^2$; $\Theta_1 = (T_1 - T_0)E/RT_0^2$; $\beta = \beta_0 s_V$; $\lambda = \lambda''/c_P u^2$; $\Delta \Theta_{\text{ад}} = \Delta T_{\text{ад}} E/RT_0^2$; $\epsilon_1 = (\epsilon_3 + \nu)(1 - \epsilon)$; $\tau = 1/u$; α_0, β_0 — коэффициенты тепло- и массопереноса с наружной поверхности зерна катализатора к потоку газа; ϵ, ϵ_3 — пористость слоя и зерна катализатора; τ — условное время контакта; T_0, T_1, T — температура опорная, реакционной смеси и зерен катализатора; $\Delta T_{\text{ад}}$ — адиабатический разогрев реакционной смеси при полном превращении; x, γ — степени превращения в потоке и внутри зерна катализатора; c_V — теплоемкость катализатора; c_P — теплоемкость реагирующей смеси; s_V — удельная наружная поверхность зерен катализатора, отнесенная к объему слоя; u — линейная скорость газа; ν — отношение количества вещества, которое может быть адсорбировано на поверхности, к количеству вещества в свободном объеме зерна.

На рис. 10.4 приводится рассчитанный по уравнению (10.1) пример формирования и движения фронта реакции при входной температуре исходной реакционной смеси $T_{\text{вх}} = 300$ К. Безразмерное значение этой температуры $\Theta_{\text{вх}} = (T_{\text{вх}} - T_0)E/RT_0^2 = -7,5$. В этом примере скорость химического превращения $w = kK_0 \exp(-E/RT)(1 - \gamma)$ при $T = T_{\text{вх}}$ пренебрежимо мала. Пусть к моменту времени, соответствующему $t = 0$, слой катализатора разогрев до температуры, соответствующей $\Theta = 1$. При этой температуре константа скорости реакции $k = K_0 \exp(-E/RT) = 10 \text{ с}^{-1}$. В момент времени $t = 0$ в слой начинает поступать реакционная смесь с температурой $\Theta_{\text{вх}} = -7,5$. К моменту времени $t = t_3$ тепловой фронт уже сформировался. В области максимальных температур степень превращения достигает равновесных значений. Низкие входные температуры обеспечивают непрерывное охлаждение слоя и продвижение теплового фронта по ходу газа, а выделяющееся тепло в области максимальных температур поддерживает максимальные температуры неизменными. Через интервал времени, соответствующий моменту t_4 , форма и скорость движения теплового фронта стабилизируются.

Форма и скорость движения образовавшихся теплового и концентрационного фронтов не зависят от начальных условий, а определяются исключительно параметрами системы и зависимостью скорости химической реакции от температуры и состава, величиной адиабатического разогрева, коэффициентами переноса вещества и тепла внутри пористого зерна катализатора и в слое, температурой и составом исходной реакционной смеси.

Разность максимальной и входной температур может быть значительно больше адиабатического разогрева реакции при полной или равновесной степени превращения. Величина этой разности создается выбором линейной скорости смеси, размером зерен катализатора. Таким образом, открывается возможность осуществить хими-

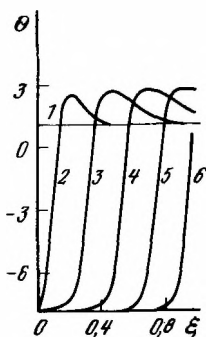


Рис. 10.4. Профили безразмерных температур Θ по длине слоя катализатора в различные моменты времени (1–6)

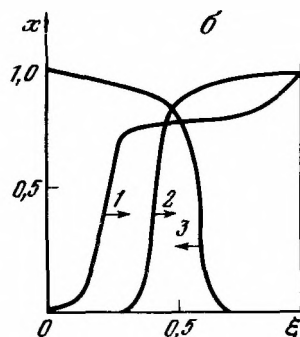
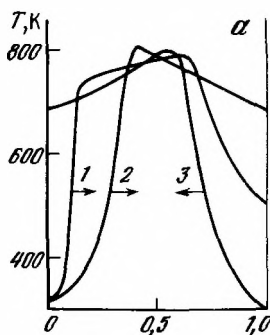


Рис. 10.5. Профили температуры T (а) и степени превращения x (б) по длине слоя катализатора ξ в различные моменты времени (1–3) при работе в режиме переключения направления подачи реакционной смеси

Стрелки указывают направление фильтрации реакционной смеси

ческую реакцию с малыми концентрациями реагирующего компонента при низкой входной температуре реакционной смеси.

Удалось получить и количественные оценки основных характеристик фронта. Так, величина максимальной температуры может быть оценена по формуле

$$\Theta_{\max} \approx \ln \frac{\Delta\Theta_{\text{ад}} x_{\text{равн}}}{k(\Theta_0) \left[\lambda + \frac{1}{\alpha} \left(1 - \frac{\Delta\Theta_{\text{ад}} x_{\text{равн}}}{\Theta_{\max} - \Theta_{\text{вх}}} \right) \right]} \quad (10.2)$$

Скорость продвижения теплового фронта V_T по слою катализатора определяется следующим выражением:

$$V_T = u \frac{1 - \Delta\Theta_{\text{ад}} x_{\text{равн}} / (\Theta_{\max} - \Theta_{\text{вх}})}{\gamma + \epsilon [1 - \Delta\Theta_{\text{ад}} x_{\text{равн}} / (\Theta_{\max} - \Theta_{\text{вх}})]} \quad (10.3)$$

Как видно из выражения (10.3), в результате большой величины отношения теплоемкости слоя катализатора и реакционной смеси скорость перемещения теплового фронта много меньше скорости фильтрации реакционной смеси. С увеличением адиабатического разогрева величина V_T уменьшается. Увеличение скорости фильтрации приводит к повышению максимальной температуры, так как при этом увеличиваются коэффициенты обмена между наружной поверхностью зерна и реакционной смесью, а также уменьшается влияние продольной теплопроводности слоя катализатора.

Интересно отметить, что с уменьшением активности катализатора максимальная температура в слое повышается. Это происходит из-за того, что во фронте с меньшей активностью химическое превращение протекает при более высоких температурах. Такое свойство фронта обеспечивает хорошую самоуправляемость процесса: при дезактивации катализатора наблюдаемая скорость химического превращения во фронте практически не изменяется в результате повышения температуры, но несколько увеличивается ширина зоны реакции.

Возможность осуществлять процесс во фронте с требуемой температурой, так что $T_{\max} > T_{\text{вх}} + \Delta T_{\text{ад}} x_p$, является принципиальным отличием гомогенной [46] и гетерогенной систем. В первом случае инерционность тепловых и концентрационных полей одинакова, во втором — инерционность теплового поля из-за наличия твердого катализатора гораздо больше инерционности концентрационного поля. Это обуславливает возможность быстрой подачи реагирующих компонентов — теплового источника — в медленно перемещающееся тепловое поле, что и обеспечивает высокие температуры во фронте.

Уменьшение скорости перемещения фронта по сравнению со скоростью фильтрации в основном определяется отношением теплоемкостей слоя катализатора и реакционной смеси и достигает трех порядков. При значительных тепловых эффектах скорость движения фронта становится еще меньше и может даже стать отрицательной. Для большинства промышленных процессов условное время контакта реакционной смеси с катализатором составляет несколько секунд. В таких условиях время прохождения фронта через слой может быть значительным.

Экспериментальные и рассчитанные основные характеристики тепловых фронтов подтверждают приведенные выше результаты, полученные на основании качественных исследований математических моделей нестационарных процессов в слое катализатора.

Изменение направлений подачи реагирующей смеси. При периодическом переключении направления подачи реакционной смеси с низкой входной температурой в слой катализатора последний выполняет не только свою основную функцию — ускорение реакции, но также и функцию регенератора тепла, так как позволяет исключить внешний рекуперативный теплообмен и благодаря этому во многих случаях существенно упростить конструкцию реактора [8–10].

Как уже отмечалось, для заданных кинетических закономерностей и тепловых характеристик процесса в слое возможно достичь высоких максимальных температур на относительно небольшой длине слоя катализатора. Это обеспечивается, например, увеличением скорости фильтрации U . Однако увеличение U приводит к росту гидравлического сопротивления слоя ΔP . Оценки показывают, что для используемых на практике размеров зерен и ограничений на величину ΔP порядка 10^3 – 10^4 Па во фронте можно обеспечить перепад температур порядка нескольких сотен градусов на длине слоя катализатора, соответствующий времени контакта ~ 1 с при величине адиабатического разогрева около 10° .

В результате нескольких переключений направлений подачи смеси в слое устанавливается периодически повторяющийся автотермический (в среднем за период) режим: сумма количества тепла, пришедшего с исходной смесью в течение цикла и количества тепла, выделенного в течение этого цикла, равна количеству тепла, отведенного из слоя выходящей смесью.

На рис. 10.5 приведены изменения температур T и степеней превращения x по длине слоя катализатора ξ при протекании обратимой экзотермической реакции. Эти профили соответствуют середине циклического режима. В стационарно работающем слое катализатора температура повышается с ростом степени превращения, а оптимальный режим обратимой экзотермической реакции требует понижения температуры. Как видно из рис. 10.5, в нестационарных условиях профили температур на участках, прилегающих к выходу из слоя катализатора, падают с ростом степени превращения. Соответствующим выбором температуры переключения, линейной скорости, размера зерна катализатора, температуры на входе можно добиться хорошего приближения к теоретическому оптимальному режиму и, как следствие, получить высокую степень превращения в одном слое. На практике многие обратимые экзотермические процессы, например окисление диоксида серы в производстве серной кислоты, синтез аммиака, синтез метанола, осуществляются в последовательно расположенных адиабатических слоях катализатора с промежуточным отводом тепла или байпасами холодного газа. Для таких процессов можно рекомендовать использовать в промышленности предложенный нестационарный способ. Принципиальная технологическая схема такого реактора приведена на рис. 10.6. В течение первого полупериода закрытыми оказываются клапаны $2'$, а открытыми — клапаны 2. Реакционная смесь проходит через реактор в направлении, указанном стрелками. В течение второго полупериода клапаны $2'$ открыты, а клапаны 2 закрыты. Газ течет в противоположном направлении.

На рис. 10.7 приведены экспериментальные данные о работе в режиме переключения направления подачи смеси при окислении диоксида серы на ванадиевом катализаторе при различных начальных составах свежего газа [11]. При концентрации SO_2 7,8% вначале в реактор подавали разогретую до 670 К реакционную смесь и был получен стационарный профиль (кривая 1 на рис. 10.7,а). В момент времени t_1 производили переключение направления подачи смеси, а входную температуру снижали до 470 К. В дальнейшем эта температура оставалась неизменной. Кривые 2 и 3 на рис. 10.7,а соответствуют температурным профилям в момент времени $t_2 = 60$ мин и $t_3 = 120$ мин. Через 120 мин от момента подачи холодного газа производилось следующее переключение.

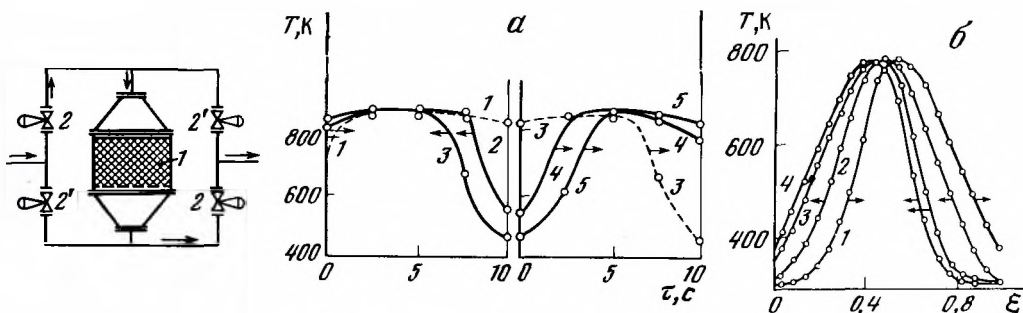


Рис. 10.6. Принципиальная схема реактора, работающего в режиме переключения направления подачи реакционной смеси

1 — слой катализатора; 2, 2' — клапаны

Рис. 10.7. Экспериментальные профили температур T , полученные при работе в режиме периодического переключения направления подачи реакционной смеси процесса окисления SO_2 при начальной концентрации SO_2 7,8 (а) и 1,7% (б) в различные моменты времени (1–5)

Стрелки указывают направление движения тепловой волны

Профили, полученные при $t_4 = 180$ мин и $t_5 = 240$ мин, показаны кривыми 4 и 5. После переключения в момент времени t_3 происходило постепенное понижение температуры в нижней части слоя, а охлажденные ранее верхние участки разогревались. Следующее переключение делали при $t_5 = 240$ мин.

Через 8 ч после начала работы в нестационарном режиме в течение последующих сотен часов проведения эксперимента поля температур в слое катализатора стали иметь повторяющийся характер, близкий к профилям, изображенным на рис. 10.7,а. Максимальная температура в слое 850 К, а средняя за цикл степень превращения 95%. На рис. 10.7,б изображены профили температур в циклическом режиме при входной концентрации 1,7% и начальной температуре свежей смеси 300 К после 100 ч работы в нестационарных условиях. Кривые 1–3 показывают профили в начале переключения, через 15 мин и через 25 мин соответственно. Общая продолжительность цикла равна 50 мин.

В современном реакторе для производства серной кислоты на долю катализатора приходится всего 4–6% объема аппарата. Реактор содержит четыре-пять слоев катализатора, имеет теплообменную аппаратуру с удельной поверхностью 20–40 м² на 1 т/сут серной кислоты. При этом масса металла составляет 1,2–2 т на 1 т/сут производимой кислоты. Способ получения серной кислоты в нестационарном режиме сокращает массу металла в 10 раз, исключает необходимость в установке теплообменной аппаратуры, значительно упрощает конструкцию реактора. Доля катализатора от объема аппарата в этом случае становится равной ~30%.

В нестационарном режиме оказалось возможным перерабатывать слабokonцентрированные газы, отходящие из предприятий цветной металлургии. Кроме эффекта очистки окружающей среды от диоксида серы, исчисляемого десятками миллионов м³/ч отходящих газов, можно получать миллионы т/год серной кислоты без затрат на серосодержащее сырье. При этом оказывается решенной основная проблема, определяющая рентабельность процессов производства серной кислоты из слабых газов — расход энергии для подогрева исходных газов. При нестационарном способе получения серной кислоты не требуется никаких затрат энергии на подогрев и возможна переработка газов с переменной начальной концентрацией. Можно также добавить, что в случае нестационарного режима отпала необходимость в установке дорогих теплообменных устройств. Вот почему новый процесс получения серной кислоты становится высокoэкономичным.

В настоящее время на ряде заводов по производству цветных металлов уже работает промышленный цех по производству серной кислоты, в котором установлен реактор, перерабатывающий конверторные газы с переменной начальной концентрацией диоксида серы 0,5–4,5%. Начальная температура входящих в реактор газов 330 К.

Весьма перспективными могут оказаться нестационарные способы синтеза аммиака [34], осуществляемого в промышленности под высоким давлением. Повышение

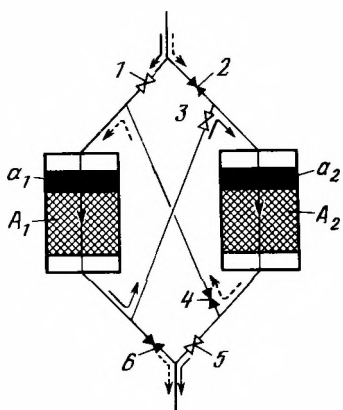


Рис. 10.8. Принципиальная технологическая схема реактора, работающего в режиме непрерывно перемещающейся по замкнутому контуру тепловой волны

1-6 — задвижки; A_1, A_2 — адиабатические слои катализатора; a_1, a_2 — тепловые волны в слое катализатора

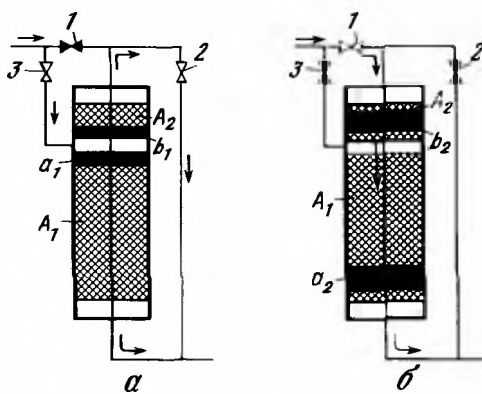


Рис. 10.9. Принципиальная технологическая схема реактора, работающего при переменной температуре исходной реакционной смеси

1-3 — задвижки; A_1, A_2 — слои катализатора; a, b — тепловые волны. a — клапан 1 закрыт, клапаны 2 и 3 открыты; b — необорот

эффективности этого процесса по сравнению со стационарными обусловлено снижением капитальных затрат, увеличением производительности единицы реакционного объема, повышением степени превращения благодаря хорошему приближению к теоретическим оптимальным режимам. Разработанный способ может найти широкое применение на практике для обезвреживания разбавленных органических выбросов и CO [32, 33]. Такие выбросы, как правило, обезвреживаются в реакторах с неподвижным слоем катализатора и внешним рекуперативным теплообменником. При адиабатических разогревах смеси до 150 К и более процесс по такому стационарному методу ведут автотермично. При более низких разогревах в систему каким-либо способом вводят значительное количество тепла. Работа по нестационарному способу при периодическом изменении направления подачи реакционной смеси не требует дополнительного подвода тепла даже при $\Delta T_{ад} \sim 10^\circ$ и, кроме того, позволяет отказаться от внешних теплообменников. С целью сокращения количества катализатора в торцевые участки слоя можно загрузить инертную насадку, которая будет выполнять роль регенеративных теплообменников.

На рис. 10.8 изображена другая принципиальная схема осуществления экзотермического процесса в искусственно создаваемом нестационарном режиме при низких начальных температурах исходной реакционной смеси [36]. По этой схеме подачу смеси в слой катализатора ведут в одном направлении. В катализаторе, разделенном на две одинаковые части: A_1 и A_2 , тепловой фронт реакции периодически перемещается из положения a_1 в a_2 и далее по схеме $a_2 - a_1 - a_2 - a_1 - a_2 - a_1$ и т.д. Перемещение теплового фронта a_1 в положение a_2 и наоборот осуществляют с помощью переменного переключения задвижек 1-6. При этом прореагировавшую реакцию смесь выводят из слоя катализатора в направлении, показанном стрелками. Технологическая схема, приведенная на рис. 10.8, отличается от схемы с переключением направления подачи смеси (см. рис. 10.6) тем, что она не требует быстросрабатывающих клапанов, хотя при этом необходимо загружать несколько большее количество катализатора.

При низкой начальной температуре исходной смеси переменную температуру на входе в слой можно создавать при работе по схеме, приведенной на рис. 10.9 [35]. По этой схеме подачу исходной реакционной смеси в слой катализатора, состоящий из двух неравных частей A_1 и A_2 , ведут периодически по двум направлениям. Слой A_2 служит "запалом" основного слоя A_1 , на входе в который температура смеси периодически меняется. На катализатор A_1 и A_2 , предварительно нагретый перед пуском реактора, подают исходную реакционную смесь с низкой начальной температурой в направлении,

показанном на рисунке стрелками. При этом в каждой части слоя A_1 и A_2 возникают два тепловых фронта: a_1 и b_1 , которые начинают перемещаться в противоположных направлениях. При последовательном переключении задвижек 1, 2 и 3 производится периодическое инициирование и затухание теплового фронта a_1 , что обеспечивает непрерывный выход прореагировавшей реакционной смеси из слоя катализатора.

Изменение условий на входе в реактор. Рассмотрим нестационарный способ осуществления гетерогенных каталитических процессов, при котором воздействия организуются путем периодического изменения входной температуры реакционной смеси [47–50]. При осуществлении такого процесса основную роль играют два фактора. Первый из них определяет влияние периодического изменения входных параметров на среднюю во времени эффективность катализатора в каком-нибудь сечении слоя. Информацию об этом можно получить, изучая зависимость средней за период скорости химического превращения от температуры и состава. Второй фактор относится к прохождению

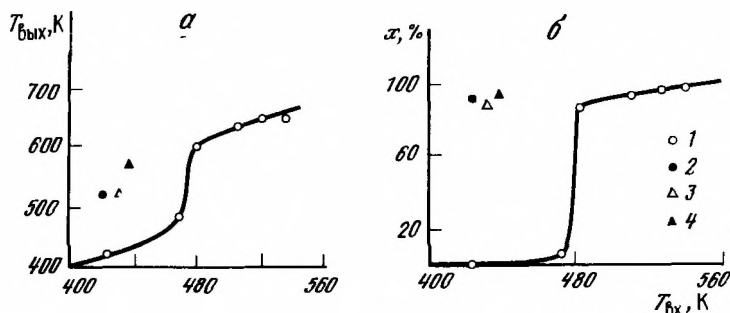


Рис. 10.10. Зависимость температуры (а) и степени превращения (б) от средней температуры на входе в слой катализатора в стационарных (1) и нестационарных (2–4) условиях

2 – $T_{\max} - T_{\min} = 230^\circ$, $\tau_{\min} = 3600$ с, $\tau_{\max} = 1800$ с; 3 – $T_{\max} - T_{\min} = 230^\circ$, $\tau_{\min} = 2400$ с, $\tau_{\max} = 1200$ с; 4 – $T_{\max} - T_{\min} = 255^\circ$, $\tau_{\min} = 3000$ с, $\tau_{\max} = 1500$ с. T_{\max} , T_{\min} – максимальная и минимальная входные температуры; τ_{\max} , τ_{\min} – продолжительность выдержки максимальной и минимальной температуры

периодического возмущения по длине слоя в целом, которое определяется кинетическими и тепловыми характеристиками процесса и динамическими свойствами всего слоя катализатора.

Из теории оптимальных циклических режимов [51, 52] следует, что при выпуклой зависимости скорости химического превращения от температуры любое периодическое изменение температуры катализатора приводит к увеличению его производительности, причем выигрыш тем выше, чем больше амплитуда колебаний. Зависимость скорости обратимой экзотермической реакции от температуры имеет экстремальный характер. При малых степенях превращения, т.е. на начальных участках слоя, имеет место выпуклая зависимость скорости химического превращения, и поэтому вынужденное колебание температуры приведет к увеличению производительности катализатора в среднем за цикл. В то же время следует предотвратить противоположный эффект в части слоя, прилегающей к выходу реакционной смеси из зоны контакта. Для этого необходимо выбрать такой период изменения температуры исходной смеси, при котором за счет межфазного и продольного переноса тепла температурные колебания практически затухают на участках, прилегающих к выходу из слоя.

Эффект увеличения производительности в начальном участке слоя катализатора дает возможность работать при средней температуре исходной смеси, соответствующей в стационарном режиме очень малой скорости химического превращения. Получающаяся в нестационарных условиях средняя температура в прилегающей к выходу части слоя катализатора оказывается ниже, чем в стационарном режиме, а это сдвигает равновесие в область более высоких степеней превращения и приводит к повышению эффективности слоя в целом. Опираясь на приведенные физические соображения, можно предполагать, что оптимальным является кусочно-постоянное изменение входной температуры, достигающее максимально и минимально возможных по технологическим ограничениям значений. Для обеспечения оптимальных условий необходимо создать такой пе-

риод изменения температуры, который гарантировал бы хорошее демпфирование колебаний в части слоя, прилегающей к выходу реакционной смеси из зоны контакта. Тогда становится возможным понизить среднюю температуру на входе и, следовательно, повысить среднюю за цикл степень превращения в целом.

На рис. 10.10 приведены экспериментальные зависимости температуры и степени превращения на выходе из слоя от средней температуры реакционной смеси для процесса окисления 0,12% бутана на катализаторе хромит меди, нанесенном на оксид алюминия. Время пребывания реакционной смеси в зоне реакции равно 4 с, скорость фильтрации 0,4 м/с. Как видно из рисунка, в нестационарном режиме удается получить практически полную степень превращения при средних входных температурах $T_{вх} = 430$ К, а в стационарном режиме этого удается добиться при температуре на входе 520 К. Таким образом, средняя температура на выходе из слоя в нестационарном режиме $T_{вых}$ на 90° ниже температуры на выходе в стационарном режиме. Если бы процесс был обратимым, то это привело бы к значительному увеличению степени превращения за счет лучшего приближения к оптимальным температурным условиям. Обсужденный способ, по-видимому, представляет интерес и для сложных реакций, причем таким образом возможно одновременно повысить как производительность, так и избирательность гетерогенного каталитического процесса.

10.2. РЕАКТОРЫ С КИПАЩИМ СЛОЕМ КАТАЛИЗАТОРА

10.2.1. Реакторы для каталитических процессов

Реакторы с кипящим слоем катализатора нашли широкое применение для каталитического крекинга, дегидрирования, частично для парциального окисления. В этих случаях применяются мелкозернистые катализаторы, взвешенные в потоке реакционной смеси (рис. 10.11). Преимущества реакторов такого типа обусловлены повышенной величиной коэффициента теплоотдачи, снижающей необходимую поверхность теплообмена, высокой эффективной теплопроводностью слоя и уменьшением вредного влияния внутренней диффузии благодаря меньшему размеру зерен катализатора. Трудности вызывают повышенные требования к механической прочности катализатора и необходимость дополнительных устройств для отделения катализаторной пыли, выносимой из реактора. Основной недостаток реакторов с взвешенным слоем катализатора заключается в интенсивном перемешивании реакционной смеси вдоль реактора, в результате чего ее состав во всем реакторе близок к конечному составу на выходе из аппарата. Кроме того, в потоке образуются так называемые пузыри, т.е. объемы с пониженной концентрацией катализатора, что приводит к проскокам через слой катализатора не полностью прореагировавшей смеси, а также существенно снижает скорость реакции и селективность в отношении промежуточных продуктов.

Этот недостаток можно смягчить, повысив интенсивность обмена между пузырями и областями с большей плотностью катализатора. Для повышения межфазного обмена, уменьшения размеров пузырей, наполнения объема пузырей частицами катализатора могут быть использованы специальные малообъемные насадки, разработанные в Институте катализа СО АН СССР и Институте тепломассообмена АН БССР [53]. С использованием малообъемных насадок удается увеличить межфазный массообмен в 10–30 раз, что оказывается достаточным для высокоэффективного осуществления целого ряда каталитических процессов: окисления нафталина во фталевый ангидрид, окислительного аммонолиза пропилена, синтеза акриловой кислоты и др.

Вследствие большого межфазного обмена в ходе экзотермической реакции основная часть тепла выделяется в нижней части слоя, поэтому даже в условиях большой эффективной теплопроводности, которой характеризуется псевдооживленный слой, стационарные режимы могут быть существенно неизотермичными. Этот факт, обнаруженный вначале с помощью математического моделирования, впоследствии был неоднократно подтвержден экспериментально. Возможность реализовать каталитический процесс с сильно падающим температурным профилем при подаче холодной исходной смеси представляет несомненный интерес для осуществления процессов сжигания топлива в кипящем слое.

Математическая модель для описания протекания экзотермической реакции в кипя-

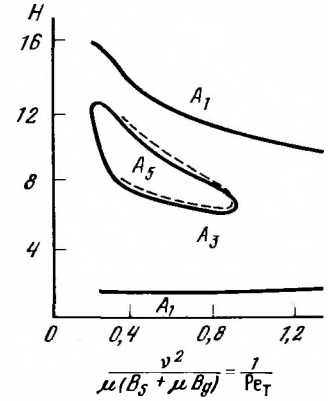
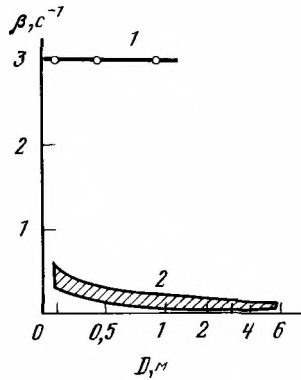
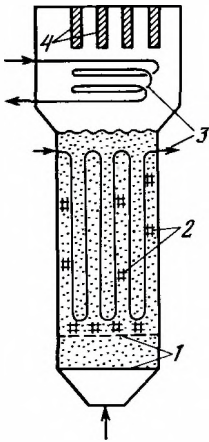


Рис. 10.11. Схема каталитического реактора с псевдооживленным слоем катализатора
1 - решетки; 2 - насадки; 3 - теплообменники; 4 - фильтры

Рис. 10.12. Коэффициенты межфазного обмена в кипящем слое в аппаратах различного диаметра
1 - организованный кипящий слой; 2 - свободнокипящий слой

Рис. 10.13. Области неединственности режимов в кипящем слое
В каждой области A_j существует j стационарных режимов ($j = 1, 3, 5$)

щем слое состоит из уравнений переноса массы и тепла. Перенос массы в организованном псевдооживленном слое хорошо описывается так называемой двухфазной моделью, отражающей потоки идеального вытеснения в плотной и разреженной частях слоя с интенсивным массообменом между ними. Перенос тепла, как показали экспериментальные и теоретические исследования, описывается моделью циркуляции частиц (вверх с пузырьками и вниз в составе плотной фазы) с поперечным обменом частицами.

В итоге получены следующие уравнения [54] :

$$\begin{aligned}
 (\epsilon f_b + 1 - f_d) \frac{\partial y_b}{\partial \tau} + \frac{\partial y_b}{\partial \xi} &= -k_b f (\bar{y}_b) - B (y_b - y_d), \\
 [(\epsilon f_b + 1 - f_d) m_c + f_b (1 - \epsilon)] \frac{\partial \Theta_b}{\partial \tau} + (m_c + \nu) \frac{\partial \Theta_b}{\partial \xi} &= \\
 = k_b f (\bar{y}_b) \Delta \Theta_{ад} m_c - \tilde{B}_s (\Theta_b - \Theta_d) - H_b m_c (\Theta_b - \Theta_x), \\
 \epsilon f_d \frac{\partial y_d}{\partial \tau} &= -K \alpha f (\bar{y}_d) - (y_d - y_b), \\
 [\epsilon f_d m_c + f_d (1 - \epsilon)] \frac{\partial \Theta_d}{\partial \tau} + \nu \frac{\partial \Theta_d}{\partial \xi} &= \\
 = k_d f (\bar{y}_d) \Delta \Theta_{ад} m_c - \tilde{B}_s (\Theta_d - \Theta_b) - H_d m_c (\Theta_d - \Theta_x); \\
 \xi = 0: y_b = y_b^0, m_c \Theta_{bx} + \nu \Theta_d &= (m_c + \nu) \Theta_b; \\
 \xi = 1: \Theta_b = \Theta_d.
 \end{aligned} \tag{10.4}$$

Здесь использованы безразмерные параметры: $K = k(\tau_0) \tau$ - кинетический критерий; $B = \beta \tau$; $\tilde{B}_s = m_c B + B_s \tau$ - критерии массо- и теплообмена; $H = \alpha A \tau / f c_p$ - критерий теплоотдачи холодильнику; $b = R T_0 / E$ - критерий Аррениуса;

$$k_b = \frac{f_b}{f} K \exp\left(\frac{\Theta_b}{b(1 + \Theta_b)}\right); \quad k_d = \frac{f_d}{f} K \exp\left(\frac{\Theta_d}{b(1 + \Theta_d)}\right);$$

$\nu = u_s / u$; $m_c = c_b / c_s$; $\Delta \Theta_{ад} = c_0 (-\Delta H) / (\tau_0 c_p)$ - критерий тепловыделения. Остальные

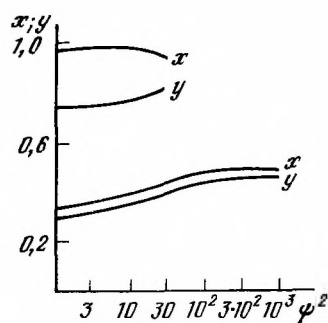
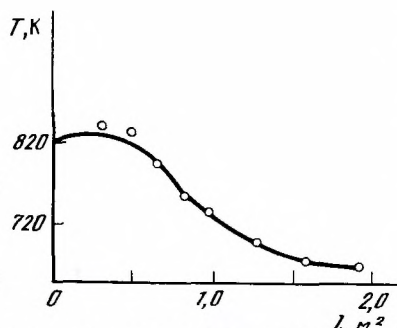
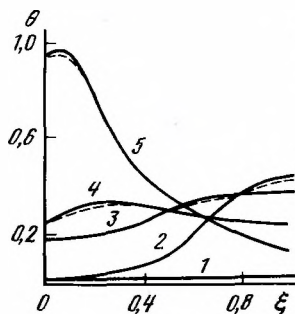


Рис. 10.14. Множественность стационарных режимов (1–5) в кипящем слое
Температурные профили по высоте слоя ($H = 7,6$; $B_s = 4,8$; $1/Pe_T = 0,55$; $\Delta\Theta_{ад} = 3$)

Рис. 10.15. Изменение температур по длине кипящего слоя

Кривая – расчет; точки – эксперимент

Рис. 10.16. Неединственность стационарных режимов для реакции на катализаторе, изменяющем свойства под воздействием реакционной среды в кипящем слое

обозначения: A – удельная поверхность теплообмена, m^{-1} ; c_p, c_s – теплоемкости газа и частиц, $kJ/m^3 \cdot \text{град}$; y – относительная концентрация; f_b, f_d – доли сечения, занятые разреженной или плотной фазой; τ – условное время контакта, s ; u, u_s – скорости газа и частиц соответственно, m/s ; α – коэффициент теплоотдачи, $kJ/m^2 \cdot s \cdot \text{град}$; β, β_s – коэффициенты обмена по газам и частицам соответственно. Индексы: b – разреженная фаза; d – плотная фаза.

Наиболее важные параметры модели – коэффициенты массообмена и обмена частицами между плотной и разреженной фазами [54, 55]. На рис. 10.12 приведен график зависимости коэффициента межфазного обмена от диаметра аппарата для организованного и свободнокипящего псевдооживленного слоев. Видно, что в организованном слое коэффициент массообмена в 10–30 раз выше, чем в свободнокипящем слое; он сохраняется при масштабном переходе, что очень важно [54].

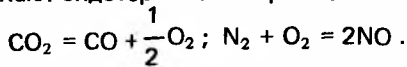
Результаты математического моделирования сильноэзотермических процессов в организованном псевдооживленном слое показали, что существует достаточно широкая область параметров, включающая значения, характерные для промышленности, в которой имеет место неединственность стационарного решения [56].

На рис. 10.13 в координатах “интенсивность циркуляции частиц – интенсивность теплоотвода” приведены границы областей с числом стационарных режимов 1, 3 или 5. На рис. 10.14 приведены профили температур в области неединственности: наряду с почти изотермическим режимом существуют режимы с падающим и восходящим профилями температур. Все эти режимы могут иметь практическую ценность. Так, например, для каталитических генераторов тепла, рассматриваемых в этой главе, оптимальным является режим 5: исходная смесь при комнатной температуре подается в слой и покидает его при температуре, близкой к температуре холодильника. Это позволяет снизить потери тепла с выходящим из слоя газом. На рис. 10.15 приведены расчетный и экспериментально замеренный профили температур в каталитическом генераторе тепла при сжигании газового топлива. Адиабатический разогрев исходной смеси 2300° .

Детальный анализ математической модели [57] показал, что не все стационарные режимы устойчивы. Так, на рис. 10.14 режимы 1 и 5 устойчивы, а режимы 2–4 неустойчивы. Часто оказывается, что именно неустойчивый режим представляет ценность. Стабилизация такого режима без труда достигается регулированием уровня давления жидкости в холодильнике.

Псевдооживленный слой характеризуется еще одной особенностью, открывающей перспективы высокоэффективного проведения процессов. В гл. 8 уже говорилось, что под воздействием реакционной смеси катализатор изменяет свои свойства, причем время подстройки катализатора к новому составу газа может быть существенным. В кипящем слое частицы катализатора непрерывно перемещаются по высоте слоя, т. е. вдоль изменяющегося профиля концентраций реагентов. Это означает, что катализатор

неполнота сжигания топлива. Кроме того, при высоких температурах в пламени протекают эндотермические реакции



В результате этих реакций теряется часть тепла и образуются токсичные оксиды углерода и азота. Таким образом, второй крупнейший недостаток факельных печей — образование вредных для окружающей среды веществ: оксида углерода, оксидов азота и серы, а также органических продуктов неполного сгорания, являющихся канцерогенами. Топливо-энергетический комплекс сегодня, несомненно, самый главный источник загрязнения воздушной среды, во много раз превосходящий по объему токсичных выбросов другие источники. Обезвреживание топочных газов сопряжено с большими трудностями, и затраты на это резко возрастают с ростом объема сжигания неочищенных и низкосортных топлив и ужесточением природоохранных требований. Поэтому совершенствование процесса горения должно иметь в качестве одной из главных целей создание экологически чистой технологии сжигания топлив. Экологически чистым, экономичным и наиболее удовлетворяющим потребности энергоемких технологических процессов является каталитический способ сжигания топлив [60].

Каталитическое сжигание принципиально отличается от горения в традиционном понимании, так как топливо окисляется на поверхности твердых катализаторов без образования пламени. Работы по использованию каталитического сжигания газообразных и жидких топлив для бытовых, энергетических и технологических нужд развиваются в нескольких направлениях. Создаются малогабаритные каталитические источники тепла для обогрева жилых помещений и транспортных средств [61]. В каталитических обогревателях и печах конвективно-диффузионного типа [62–66] используется неподвижный слой катализатора, состоящий преимущественно из благородных металлов, нанесенных на волокнистый, пористый или сотообразный носитель. Весьма привлекательным является использование катализаторов для интенсификации горения топлив в камерах сгорания газовых турбин [67–69]. Значительную эффективность можно ожидать при каталитическом сжигании газов с низкой температурой сгорания, попутного нефтяного газа и отходящих технологических газов разных производств [70, 71].

Преимущества каталитического сжигания топлив несомненны, однако разработки последних лет выявили определенные трудности и ограничения при использовании устройств со стационарным слоем катализатора в виде сотовых структур или блоков. Каталитическая реакция сжигания в таких структурах характеризуется большим адиабатическим разогревом и наличием у блоков ряда уникальных свойств. Использование металлов платиновой группы в качестве активного компонента приводит к дальнейшему удорожанию каталитических устройств. Платина и палладий подвержены воздействию каталитических ядов, и в настоящее время на основании описанных в литературе испытаний пилотных установок со стационарным слоем можно заключить о возможности сжигания только газообразного топлива, не содержащего каталитических ядов [71]. Жидкое топливо, полученное гидрогенизацией угля, или мазут, содержащее каталитические яды, неприменимо для сжигания в описанных установках. Надежно не решена также проблема снижения концентрации оксидов азота при сжигании азотсодержащих топлив на катализаторах платиновой группы. Отмечаются другие трудности по конструированию устройств большой единичной мощности, изготовления катализаторов в виде блоков, нанесения активного компонента и устойчивого проведения самого процесса сжигания.

В целом каталитическое сжигание в устройствах со стационарным слоем катализатора осуществлено в ограниченных масштабах в виде нагревательных панелей, обогревателей и грелок [72]. По-видимому, это направление со стационарным слоем катализатора не может оказать существенного влияния на совершенствование технологии энергоемких отраслей промышленности.

Перспективным является сжигание топлив в кипящем слое каталитически активных дисперсных частиц [73–77]. Наибольшей эффективностью использования преимуществ каталитического сжигания обладают каталитические генераторы тепла [78, 79]. Сжигание топлив в таких генераторах основано на сочетании четырех принципов: применение катализаторов полного окисления; использование псевдооживленного слоя частиц

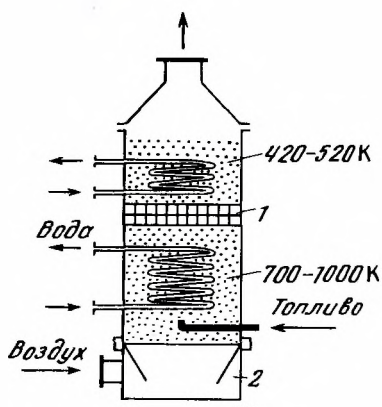


Рис. 10.17. Принципиальная схема неизотермического каталитического генератора тепла
1 — секционирующая решетка; 2 — распределительное устройство

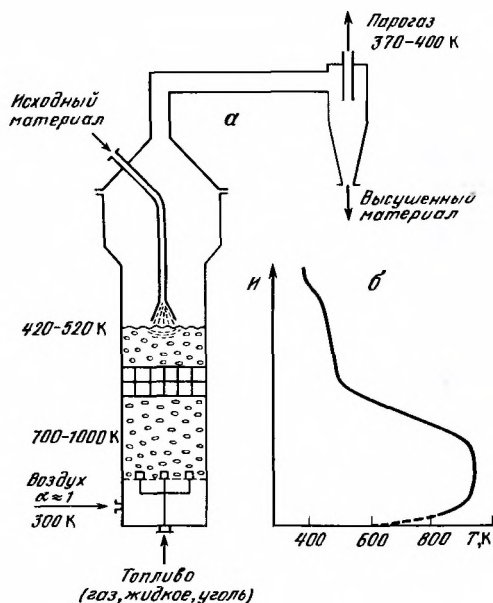


Рис. 10.18. Принципиальная схема каталитического генератора тепла для сушки и термообработки дисперсных материалов (а) и профиль температур по высоте слоя (б)

катализатора; сжигание смесей топлива и воздуха, близки к стехиометрии; совмещение тепловыделения и теплоотвода в едином слое катализатора.

Как и любой аппарат кипящего слоя, каталитический генератор тепла представляет собой пустотелый сосуд, в нижнем сечении которого находится воздухораспределительная решетка (рис. 10.17). Псевдооживленный слой образуется при восходящем движении смеси воздуха с топливом, а также продуктов сгорания через слой сферических частиц катализатора. Полезный отвод тепла из генератора может осуществляться либо через поверхность теплообмена, омываемую псевдооживленным слоем катализатора, либо путем прямого контакта катализатора с рабочим телом. В рабочей зоне горения поддерживается температура 700–1000 К, достаточная для полного окисления топлива в присутствии катализатора, а температура на выходе может быть понижена до 450 К путем использования специально разработанных неизотермических насадок.

Использование псевдооживленного слоя позволяет повысить эффективность процессов сжигания топлива и передачи тепла рабочему телу. За счет высокого значения коэффициентов теплопередачи и теплоотдачи от псевдооживленного слоя к рабочему телу достигается высокая равномерность температур по слою, исключается опасность локальных перегревов, уменьшаются теплообменные поверхности и рабочие объемы аппаратов, облегчается поддержание стабильных режимов технологических процессов. Кроме того, за счет подвижности псевдооживленного слоя оказывается возможным фильтровать сквозь слой в транспортном режиме дисперсные твердые частицы и вести непрерывную подачу в аппарат и выгрузку из него катализатора и обрабатываемых продуктов, на чем основан ряд важных практических приложений (пример такого приложения показан на рис. 10.18). Все это определяет сравнительную простоту аппаратов и возможность их автоматизации.

Необходимым элементом каталитического генератора тепла является секционирующая решетка с определенным живым сечением и диаметром отверстий. Секционирующая решетка ограничивает циркуляцию частиц катализатора, следовательно, и теплопроводность слоя. Она выполняет роль неизотермической насадки и разделяет аппарат по высоте на две изотермические зоны: нижнюю с температурой, необходимой для

полного окисления топлива (700–1000 К), и верхнюю с температурой, определяемой условиями нагрева рабочего тела [78, 79]. Можно путем регулирования геометрических параметров самой насадки и теплосъема в верхней зоне аппарата снизить температуру отходящих газов до 420–450 К.

Катализаторы в каталических генераторах тепла в условиях эксплуатации подвергаются химическому, термическому и механическому воздействиям. Под химическим воздействием подразумевается воздействие реакционной смеси топлива с воздухом, близкой к стехиометрической. Такое воздействие может привести к восстановлению и фазовым превращениям активного компонента, а также к отложению продуктов уплотнения или кокса на поверхности катализатора вследствие минимального избытка кислорода, являющегося окислителем. С другой стороны, химическое воздействие включает отравляющее воздействие серы, азота, щелочных металлов и других элементов, присутствующих в составе неочищенных топлив (например, сернистых мазутов).

Термическое воздействие обусловлено как продолжительной эксплуатацией катализатора в области температур 700–1000 К, так и возможными кратковременными перегревами отдельных частиц катализатора до 1300–1400 К. Кратковременные перегревы могут происходить из-за неравномерного распределения топлива над газораспределительной решеткой, вследствие этого возможно попадание определенного количества топлива (жидкого) на отдельные гранулы катализатора и его окисление со значительным локальным выделением тепла на данной грануле.

Механическое воздействие обусловлено эксплуатацией в режиме кипящего слоя. С одной стороны, возможно поверхностное истирание гранул катализатора, с другой – раскалывание и разрушение в результате соударений гранул как между собой (особенно при восходящем движении газовых пузырей), так и о поверхность насадок теплообменных труб.

Совершенно очевидно, что все три фактора находятся в тесной взаимосвязи, каждый из них дополняет и, возможно, усиливает воздействие других факторов. В целом эти факторы оказывают отрицательное воздействие на катализатор и могут приводить к его дезактивации и механическому разрушению. В силу изложенной специфики каталитических генераторов тепла к катализаторам предъявляются особые требования.

В настоящее время в опытных и опытно-промышленных каталитических генераторах тепла используются оксидные катализаторы на основе хромитов переходных металлов и некоторых индивидуальных оксидов. Катализаторы готовят нанесением активного компонента на сферические (2–2,5 мм) и мелкосферические (0,4–1,0 мм) гранулы оксида алюминия. Достигается полнота сгорания топливно-воздушных смесей при минимальном избытке воздуха, т.е. сокращаются потери тепла с отходящими газами за счет неполноты горения.

Социальный эффект, получаемый в результате значительного снижения токсичных компонентов в дымовых газах, является не менее важным результатом применения каталитических генераторов тепла, чем экономический. При сжигании дизельного топлива и мазута на пилотных установках мощностью до 0,3 Гкал/ч концентрация СО в дымовых газах не превышала $10^{-2}\%$. Сера, содержащаяся в составе топлив, в условиях минимального избытка воздуха в основном окисляется до SO_2 . Имеющийся опыт по удалению сернистых соединений показал возможность снижения количества SO_2 в дымовых газах в 10 раз и более (до 0,01 % SO_2) при содержании серы 2 % в сжигаемом топливе [75].

При сжигании топлив в каталитических генераторах тепла наибольший экологический эффект достигается по снижению концентрации оксидов азота, которые образуются как из воздуха (термические NO_x), так и в результате окисления связанного азота, входящего в состав азотсодержащих соединений топлива (топливные NO_x). Концентрация термических оксидов азота экспоненциально зависит от температуры [80], и термические NO_x в значительных количествах образуются в условиях высоких температур факельного сжигания [81]. При сжигании топлив в каталитических генераторах тепла температура процесса стабильного горения в слое катализатора не превышает 700–1000 К, тем самым концентрация термических NO_x снижается до 5–10 частей на миллион. Эти данные получены при сжигании дизельного и печного топлив на пилотных установках мощностью 0,4–1,2 ГДж/ч и находятся в согласии с теоретически предсказуемыми значениями.

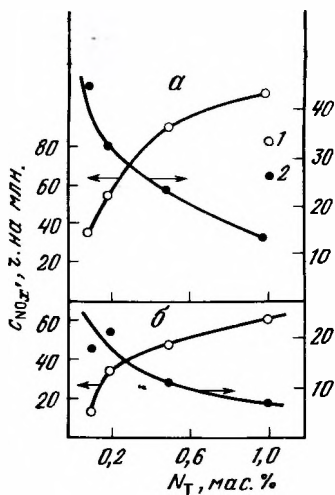


Рис. 10.19. Зависимость концентрации NO_x в отходящих газах (1) и степени превращения связанного азота в NO_x (2) от содержания азота в топливе при сжигании смесей изопропанола с пиридином на катализаторе $30\% \text{CuCr}_2\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при $\alpha = 2$, 6 и температуре 860 (а) и 700 К (б)

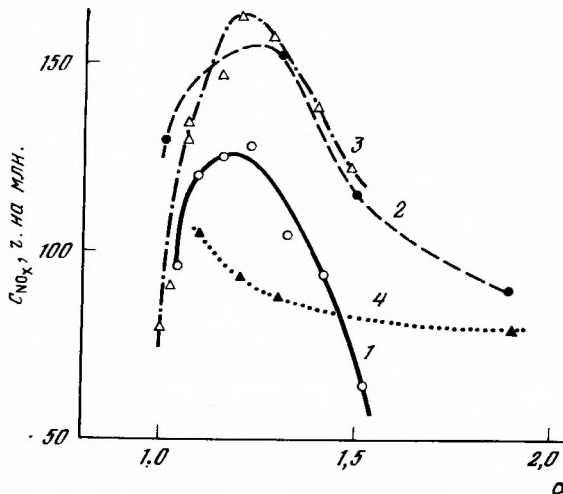


Рис. 10.20. Зависимость концентрации оксидов азота от коэффициента избытка воздуха при сжигании топлив с добавками азотсодержащих соединений

Количество добавок взято из расчета содержания 1 мас.% азота в смеси. 1 — мазут + пиридин; 2 — изопропанол + пиридин; 3 — мазут + NH_4NO_3 ; 4 — дизельное топливо + циклогексиламин

При факельном сжигании угля и мазута количество топливных оксидов азота может превышать количество термических NO_x [82]. В зависимости от условий сжигания азотсодержащие соединения нефти и угля — производные пиридина, хинолина, амиды, нитрилы, производные пиррола, индола, карбазола — окисляются с образованием HCN , N_2 , N_2O и NO_x , причем селективность превращения связанного азота в NO_x может достигать 40–100% [83, 84]. При сжигании топлив на поверхности твердых катализаторов механизм окислительных превращений азотсодержащих соединений отличается от механизма газофазных радикальных превращений этих соединений в пламени. Различие проявляется как в кинетических зависимостях процессов, так и в составе продуктов превращения связанного азота [85]. При сжигании топочных мазутов на пилотной установке 0,4 ГДж/ч количество оксидов азота в дымовых газах находилось в интервале 50–150 частей на миллион. Такие же низкие концентрации NO_x наблюдаются в опытах по сжиганию топливных смесей, содержащих до 1% азота в виде пиридина или других соединений. Для широкого набора испытанных оксидных катализаторов степень превращения связанного азота топлива в оксиды азота составляла не более 5–10%, в то же время для платинового катализатора степень превращения достигает 40–50% [65], т.е. оксидные системы оказываются предпочтительными по сравнению с нанесенными платиновыми.

В целом образование оксидов азота существенно зависит от рабочих параметров процесса каталитического сжигания: содержания азота в топливе, температуры слоя катализатора, нагрузки по топливу на катализатор, коэффициента избытка воздуха. При увеличении содержания азота в топливе концентрация NO_x возрастает, но степень превращения азота в оксиды азота уменьшается (рис. 10.19). В области 850–1100 К наблюдается линейная зависимость концентрации NO_x от температуры. В составе оксидов азота, образующихся при сжигании азотсодержащих топлив в этом интервале температур в каталитическом генераторе тепла, преобладает NO , концентрация NO_2 обычно не превышает 5–10% от суммарной концентрации NO_x . Кривые зависимости концентрации NO_x в дымовых газах от коэффициента избытка воздуха α имеют максимум при $\alpha = 1,2 \div 1,3$, и при приближении α к единице концентрация NO_x уменьшается до 50 частей на миллион [86–88] (рис. 10.20). Таким образом, количество топливных NO_x в несколько раз меньше наблюдаемого при факельном сжигании и значительно

ниже норм на содержание NO_x в дымовых газах, установленных в разных странах [87].

В последние годы расширяется использование катализаторов для сжигания различных топлив. Благодаря своим преимуществам каталитическое сжигание в ближайшем будущем получит промышленное применение в создании каталитических нагревателей, котлов и турбин. Ускоренное развитие получают технологические процессы на основе каталитических генераторов тепла.

В настоящее время создаются аппараты для таких технологических процессов, где может быть достигнута наибольшая экономическая эффективность от применения каталитических генераторов тепла и есть перспективы их широкого промышленного использования. Такими процессами являются: нагрев и испарение жидкостей [73], сушка порошковых материалов и угля [78, 79], адсорбционно-контактная сушка термолабильных продуктов химических производств и сельского хозяйства с регенерацией адсорбента в этих генераторах тепла [89], термическое диспергирование и активация твердых материалов [90], каталитическое обезвреживание содержащих органические вещества бессолевого стока [91], каталитическое обезвреживание высококонцентрированных газовых выбросов с утилизацией тепла, сжигание низкокалорийных ископаемых топлив, переработка бурых углей с одновременным получением полуккокса и синтез-газа.

Продолжающееся в настоящее время интенсивное развитие промышленности требует создания эффективных контактных аппаратов, работающих в условиях, близких к оптимальным. Из традиционных реакторов перспективными в этом отношении являются аппараты с адиабатическими слоями катализатора. В них могут быть осуществлены многие процессы парциального окисления, которые в настоящее время проводятся в трубчатых реакторах. Несомненный интерес для практики представляют аппараты, работающие в искусственно создаваемых нестационарных условиях. В таких реакторах возможно значительно увеличить избирательность и производительность для многих процессов, снизить энергетические затраты, упростить конструкцию.

Реакторы с псевдооживленным слоем катализатора выгодно использовать для высокоэкзотермических процессов, к которым относится каталитическое сжигание топлива. Переход от обычного факельного сжигания топлива к каталитическому позволяет существенно повысить экономичность тепловых установок небольшой мощности.

Организованный кипящий слой открывает возможность осуществления реакций парциального окисления углеводородов с высокой селективностью и при больших концентрациях, что увеличивает мощность аппаратов. Использование кипящего слоя для регулирования нестационарных состояний катализатора намечает пути значительно повышения эффективности каталитических процессов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Боресков Г.К. Катализ в производстве серной кислоты. М.; Л.: Госхимиздат, 1954. 348 с.
2. Слинко М.Г. Моделирование химических реакторов. Новосибирск: Наука, 1966. 96 с.
3. Кафаров В.В. Методы кибернетики в химии и химической технологии. М.: Химия, 1971. 495 с.
4. Арис Р. Анализ процессов в химических реакторах. Л.: Химия, 1967. 328 с.
5. Froment G.F., Bischoff K.V. Chemical reactor analysis and design. N.Y.: Wiley, 1979. 765 p.
6. А.с. 448705 (СССР)/Боресков Г.К., Слинко М.Г., Матрос Ю.Ш. и др.; Оpubл. в Б.И., 1978, № 25.
7. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1967. 492 с.
8. Боресков Г.К., Матрос Ю.Ш., Киселев О.В., Бунимович Г.А. — Докл. АН СССР, 1977, т. 237, № 1, с. 160–163.
9. Матрос Ю.Ш. — ЖВХО им. Д.И. Менделеева, 1977, т. 22, № 5, с. 576–580.
10. Матрос Ю.Ш. — В кн.: Нестационарные процессы в катализе. Новосибирск: Ин-т катализа СО АН СССР, 1979, ч. 1, с. 9–20.
11. Боресков Г.К., Бунимович Г.А., Матрос Ю.Ш., Иванов А.А. — Кинетика и катализ, 1982, т. 23, № 2, с. 402–406.
12. Боресков Г.К. — Вестн. АН СССР, 1980, № 12, с. 46–54.
13. Матрос Ю.Ш. — В кн.: Актуальные проблемы прикладной математики и математического моделирования. Новосибирск: Наука, 1982, с. 158–166.
14. Матрос Ю.Ш. — В кн.: Катализаторы и каталитические процессы. Новосибирск: Ин-т катализа СО АН СССР, 1977, с. 111–134.
15. Матрос Ю.Ш. — Кинетика и катализ, 1981, т. 22, № 2, с. 219–226.
16. Unni M.P., Hudgins R.R., Silveston P.L. —

- Canad. J. Chem. Eng., 1973, vol. 51, N 6, p. 623–629.
17. *Briggs J.P., Hudgins R.R., Silveston P.L.* — In: 5th Canad. symp. on catal. Calgary, 1977, p. 118–128.
 18. *Claybaugh B.E., Griffin J.R., Watson A.T.* Pat. 3472829 (US), 1969.
 19. *Crone G., Renken A.* — Chem.-Ing.-Techn., 1979, Bd. 51, N 1, S. 42–43.
 20. *Leupold E.I., Renken A.* — Chem.-Ing.-Techn., 1977, Bd. 49, N 8, S. 667.
 21. *Renken A., Muller M., Helmrich H.* — Chem.-Ing.-Techn., 1975, Bd. 47, N 24, S. 1029.
 22. *Baiker A., Richarz W.* — Chimia, 1976, Bd. 30, N 11, S. 502–508.
 23. *Helmrich H., Renken A., Schugerl K.* — Chem.-Ing.-Techn., 1974, Bd. 46, N 15, S. 647.
 24. *Renken A., Muller M., Wandrey C.* — In: 16th Europ. symp. chem. react. eng. Frankfurt a.M., 1976, vol. 1, p. 107–116.
 25. *Ding J.S.I., Sharma S., Luss D.* — Industr. and Eng. Chem. Fundam., 1974, vol. 13, N 1, p. 76–82.
 26. *Denis G.H., Kabel R.L.* — Chem. Eng. Sci., 1970, vol. 25, N 6, p. 1057–1071.
 27. *Denis G.H., Kabel R.L.* — AIChE J., 1970, vol. 16, N 6, p. 972–978.
 28. *Biskis E., Smith J.M.* — AIChE J., 1963, vol. 9, N 5, p. 677–680.
 29. *Wandrey C., Renken A.* — Chem.-Ing.-Techn., 1973, Bd. 45, N 12, S. 854–859.
 30. *Wandrey C., Renken A.* — Chem. Eng. Sci., 1977, vol. 32, N 4, p. 448–451.
 31. А.с. 994400 (СССР)/Боресков Г.К., Матрос Ю.Ш., Волков В.Ю., Иванов А.А.; Опубл. в Б.И., 1983, № 5.
 32. А.с. 849594 (СССР)/Боресков Г.К., Матрос Ю.Ш., Луговой В.М.; Опубл. в Б.И., 1982, № 14.
 33. А.с. 882056 (СССР)/Боресков Г.К., Матрос Ю.Ш., Лахмостов В.С. и др.; Опубл. в Б.И., 1982, № 42.
 34. А.с. 865796 (СССР)/Боресков Г.К., Жаворонков Н.Ш., Чехов О.С. и др.; Опубл. в Б.И., 1981, № 35.
 35. А.с. 1002233 (СССР)/Боресков Г.К., Лахмостов В.С., Матрос Ю.Ш.; Опубл. в Б.И., 1983, № 9, с. 68.
 36. А.с. 811551 (СССР)/Боресков Г.К., Лахмостов В.С., Матрос Ю.Ш.; Опубл. в Б.И., 1982, № 46.
 37. *Horn F.J.M., Lin R.C.* — Industr. and Eng. Chem. Process Des. and Develop., 1967, vol. 6, N 1, p. 21–30.
 38. *Ray W.H.* — Industr. and Eng. Chem. Proc. Des. and Develop., 1968, vol. 7, N 3, p. 422–426.
 39. *Розинский С.З., Яновский М.И., Газиев Г.А.* — Докл. АН СССР, 1961, т. 140, № 5, с. 1125.
 40. *Schweich D., Villermaux J.* — Industr. and Eng. Chem. Fundam., 1978, vol. 17, N 1, p. 1–7.
 41. *Viswanathan S., Aris R.* — In: Chemical reaction engineering-2. Wash. (D.C.), 1974, p. 191–204.
 42. *Unger B.D., Rinker R.G.* — Industr. and Eng. Chem. Fundam., 1976, vol. 15, N 3, p. 225.
 43. *Боресков Г.К., Куселев О.В., Матрос Ю.Ш.* — Докл. АН СССР, 1979, т. 248, № 2, с. 406–408.
 44. *Боресков Г.К., Матрос Ю.Ш., Куселев О.В.* — Кинетика и катализ, 1979, т. 20, № 3, с. 773–780.
 45. *Куселев О.В., Матрос Ю.Ш.* — Физика горения и взрыва, 1980, № 2, с. 25–30.
 46. *Зельдович Я.Б.* — Журн. физ. химии, 1948, т. 22, № 1, с. 27–48.
 47. *Валко П., Матрос Ю.Ш.* — В кн.: Динамические режимы в химии и химической технологии. Новосибирск: Ин-т катализа АН СССР, 1979, с. 83–90.
 48. *Валко П., Матрос Ю.Ш.* — Докл. АН СССР, 1979, т. 248, № 4, с. 912–915.
 49. *Valko P., Matros Yu.Sh.* — EFCE Publ. Ser., 1980, vol. 2, N 10, p. 1191–1204.
 50. *Валко П., Матрос Ю.Ш.* — Теорет. основы хим. технологии, 1982, т. 16, № 1, с. 33–37.
 51. *Guardabassi G., Lokatelli A., Rinaldi S.* — J. Optimiz. Theory and Appl., 1974, vol. 14, N 1, p. 1–20.
 52. *Цирлин А.М., Балакирев В.С., Дудников Е.Г.* Вариационные методы оптимизации управляемых объектов. М.: Энергия, 1976. 448 с.
 53. А.с. 331601 (СССР)/Боресков Г.К., Слинко М.Г., Шеплев В.С. и др.; Опубл. в Б.И., 1978, № 33.
 54. *Шеплев В.С., Мецерьяков В.Д.* — В кн.: Математическое моделирование химических реакторов. Новосибирск: Наука, 1984, с. 44–66.
 55. *Мецерьяков В.Д., Шеплев В.С., Доронин В.П.* — В кн.: 3-й Фр.-сов. сем. по мат. моделированию каталит. процессов и реакторов, Виллербан, 1976: Лекции и докл. Нанси, 1976, с. 260–270.
 56. *Sheplev V.S., Luss D.* — Chem. Eng. Sci., 1979, vol. 34, p. 515–520.
 57. *Шеплев В.С., Доронин В.П., Иванов Е.А., Мецерьяков В.Д.* — В кн.: Применение математических методов и ЭВМ в каталитических исследованиях. Новосибирск: Ин-т катализа СО АН СССР, 1979, с. 115–121.
 58. *Покровская С.А., Слинко М.Г., Шеплев В.С.* — Докл. АН СССР, 1975, т. 221, № 1, с. 157–160.
 59. *Шеплев В.С., Андрушкевич Т.В., Покровская С.А.* — В кн.: Катализаторы и каталитические процессы. Новосибирск: Ин-т катализа СО АН СССР, 1977, с. 171–182.
 60. *Боресков Г.К.* — Вестн. АН СССР, 1980, № 12, с. 46–54.
 61. *Каденци Б.М., Сакеев В.И., Коробской Б.С.* — В кн.: Глубокое каталитическое окисление углеводородов. М.: Наука, 1981, с. 168–184. (Проблемы кинетики и катализа; Т. 18).
 62. *Sicardi S., Specchia V., Ferrero F., Gianetto A.* — Riv. combust., 1980, vol. 34, N 1, p. 32–40.
 63. *Trimm D.L., Lam G.* — Chem. Eng. Sci., 1980, vol. 35, N 6, p. 1405–1413; N 8, p. 1731–1739.
 64. *Sadamori H.* — J. Fuel Soc. Jap., vol. 58, N 2, p. 422.
 65. *Prasad R., Kennedy L.A., Ruckenstein Z.* — Combust. Sci. and Technol., 1982, vol. 27, N 1/2, p. 45–54; N 5/6, p. 171–280; 1983, vol. 30, N 1/2, p. 59–88.
 66. *Bruno C., Walsh P.M., Santavicca D.A.* et al. — Combust. Sci. and Technol., 1983, vol. 31, N 1/2, p. 43–74.
 67. *Enga B.E., Thompson D.T.* — Platinum Metals Rev., 1979, vol. 23, N 4, p. 134–141.
 68. *Flangan P., Norster G.R., Carruba R.V.* — J. Energy, 1979, vol. 3, p. 76–81.

69. *Sadanota M., Navada N., Imagawa M.* et al. — *Industr. and Eng. Chem.*, 1981, vol. 21, N 2, p. 303—310.
70. *Madgavkar A.M., Swift H.E.* — *Industr. and Eng. Chem. Prod. Res. and Develop.*, 1981, vol. 20, N 4, p. 628—648.
71. *Tucci E.K.* — *Hydrocarbon Process.*, 1982, vol. 61, N 3, p. 104—110.
72. *Trimm D.L.* — *Appl. Catal.*, 1983, vol. 7, N 3, p. 249—282.
73. Пат. 1161722, 1958 (Франция).
74. Пат. 3119378, 1964 (США).
75. Пат. 2842102, 1958 (США).
76. Пат. 785398, 1957 (Великобритания).
77. Пат. 792682, 1958 (Великобритания).
78. А. с. 948206 (СССР) /Левицкий Э.А., Коротких В.Н.; Оpubл. в Б.И., 1982, № 19.
79. А.с. 1083043 (СССР) /Алипов Н.П., Вежан Г.И.; Оpubл. в Б.И., 1984, № 12.
80. *Зельдович Я.Б., Садовникоз П.Я., Франк-Каменецкий Д.А.* Окисление азота при горении. М.: Наука, 1974. 145 с.
81. *Sigal И.Я.* Защита воздушного бассейна при сжигании топлива. Л.: Недра, 1977. 294 с.
82. *Pershing D.W., Martin G.V., Berkau E.E.* — *AIChE Symp. Ser.*, 1975, vol. 71, N 148, p. 19—29.
83. *Siegmund C.W., Turner D.W.* — *Trans. ASME*, 1974, vol. A 96, p. 1—6.
84. *Тумановский А.Г., Тульский В.Ф., Липштейн Р.А.* — *Теплоэнергетика*, 1983, № 2, с. 53—56.
85. *Ismagilov Z.R., Kerzhensev M.A., Besedin V.I., Susharina T.L.* — *React. Kinet. and Catal. Lett.*, 1983, vol. 23, N 1/2, p. 43—49.
86. *Исмагилов З.Р., Керженцев М.А., Ушаков В.А.* и др. — В кн.: 7-й Сов.-яп. сем. по катализу, Иркутск, 1—7 июля 1983: Сб. докл. Новосибирск, 1983, с. 226—231.
87. *Уорк К., Уорнер С.* Загрязнение воздуха. Источники и контроль. М.: Мир, 1980. 544 с.
88. *Исмагилов З.Р., Симонов А.Д., Керженцев М.А.* и др. — В кн.: Проблемы тепло- и массообмена в современной технологии сжигания и газификации твердого топлива: Материалы Междунар. шк.-сем. Минск, 1984, ч. 1, с. 131—142.
89. А.с. 1038759 (СССР) /Левицкий Э.А., Коротких В.Н., Никоро Ю.В., Малмыгин А.И. Оpubл. в Б.И., 1983, № 32.
90. Пат. 4166100 (США), 1979.
91. *Гликин М.А., Оечаренко В.Е., Савицкая Л.И., Левицкий Э.А.* — В кн.: Каталитические процессы и катализаторы: Межвуз. сб. науч. тр. Л.: ЛТИ, 1982, с. 46—52.

В заключение следует вернуться к вопросу о состоянии теории катализа, в частности гетерогенного катализа.

В этом отношении часто высказываются пессимистические взгляды. Так, американский ученый Хенней, специалист в области химии твердого тела, отмечает, что "немногие из проблем химии изучались столь же длительно и интенсивно, но без особого успеха, как проблема катализа". Полагаю, что это не так. Пессимизм и оптимизм в оценке прогресса теории катализа зависят от формулировки задачи. Пессимисты считают, что теория должна дать рецепты, программы нахождения катализаторов для определенных заданных реакций, для чего надо открыть некую таинственную особенность этого явления. Это неверно. Сущность явлений катализа, и в частности гетерогенного, лежит в промежуточном химическом взаимодействии с веществами — участниками реакции, которое облегчает компенсацию энергии разрыва старых связей и снижает благодаря этому энергетический барьер. Это взаимодействие разнообразно и сложно, но современные методы — электронной спектроскопии, радиоспектроскопии, оптические и др. — позволяют достаточно глубоко в нем разобраться.

Однако область катализа настолько широка, как в части катализируемых реакций, так и используемых катализаторов, что об общих рецептах ставить вопрос невозможно. Частные же закономерности для отдельных групп реакций и катализаторов развиваются успешно и широко используются при решении практических задач. Таким образом, теория располагает правильным и плодотворным общим химическим подходом, а также экспериментальными и расчетными методами решения частных проблем, которые успешно используются.

Быстро возникают новые области для научных исследований: закрепленные комплексы с разнообразными лигандами, химия гомо- и гетерокластеров, полифункциональные катализаторы на основе цеолитов, много других новых систем и реакций.

Открытие воздействия реакционной системы на твердые катализаторы чрезвычайно расширяет области исследования, значительно более сложной становится изучение кинетики. Возникновение всех этих проблем — следствие роста, углубленного развития всех направлений, громадных успехов практического использования катализа. Развитие теории за последнее время можно оценить как быстрое и плодотворное.

Катализ далек от исчерпания своих возможностей. Не сомневаюсь, что на его основе будут осуществлены коренные усовершенствования в ряде отраслей промышленности: химической, минеральных удобрений, нефтепереработки, углехимической, газовой, энергетической и многих других. Уверен, что ценный вклад в эти достижения внесут исследования механизма катализа.

Предисловие	3
<i>Глава 1</i>	
Значение явлений катализа	5
1.1. Основные особенности катализа	5
1.2. Роль катализа в развитии химической и нефтеперерабатывающей промышленности	7
1.3. Катализ в живой природе	16
<i>Литература</i>	17
<i>Глава 2</i>	
Природа действия катализаторов	18
2.1. Общие факторы, определяющие скорость химического превращения	18
2.2. Влияние отклонения от равновесного распределения энергии на скорость химической реакции	24
2.3. Новые реакционные пути в присутствии катализаторов	26
2.4. Классификация каталитических процессов	34
<i>Литература</i>	37
<i>Глава 3</i>	
Общие закономерности гетерогенного катализа	38
3.1. Связь между атомами в твердых телах, используемых в качестве катализаторов	38
3.2. Сравнение скоростей реакций гомогенного и гетерогенного катализа	41
3.3. Промежуточное взаимодействие в гетерогенном катализе	42
3.4. Геометрическое соответствие	44
3.5. Значение структурных нарушений	46
3.6. Удельная каталитическая активность	46
3.7. Возможности предвидения каталитического действия	49
3.8. Каталитическая активность и энергия промежуточного взаимодействия с катализатором	50
3.8.1. Соотношение Бренстеда—Поляни	51
3.8.2. Энергия промежуточного взаимодействия с катализатором	53
3.8.3. Основные стадии промежуточного взаимодействия при гетерогенном катализе	60
3.8.4. Оптимальные теплоты хемосорбции реагентов и продуктов	64
3.9. Роль радикалов в гетерогенном катализе	68
3.10. Гетерогенно-гомогенный катализ	69
<i>Литература</i>	70
<i>Глава 4</i>	
Физическая адсорбция и геометрическая структура катализаторов	73
4.1. Силы, вызывающие физическую адсорбцию	75
4.2. Геометрическое строение пористых тел	76
4.3. Измерение общей поверхности катализаторов	83
4.3.1. Изотерма Лэнгмюра	83
4.3.2. Изотерма погипомолекулярной адсорбции	86
4.3.3. Современные формы применения метода БЭТ для измерения поверхности	87
4.4. Методы определения пористой структуры носителей и катализаторов	89

4.4.1. Определение средних характеристик пористости	90
4.4.2. Определение структуры пор методом капиллярной конденсации.	90
4.4.3. Определение структуры макропор	95
<i>Литература</i>	96

Глава 5

Химическая адсорбция.	99
5.1. Равновесие хемосорбции.	100
5.1.1. Равновесие хемосорбции на неоднородной поверхности	100
5.1.2. Причины отклонений от уравнений Лэнгмюра	101
5.1.3. Изотермы адсорбции на неоднородной поверхности.	103
5.1.4. Влияние взаимодействия адсорбированных частиц на форму равновесных адсорбционных изотерм	108
5.2. Скорость хемосорбции.	108
5.2.1. Применение теории абсолютных скоростей реакции.	109
5.2.2. Скорость десорбции	111
5.2.3. Скорость адсорбции на неоднородной поверхности	112
5.2.4. Скорость десорбции с неоднородной поверхности.	115
5.3. Методы исследования хемосорбции.	117
5.3.1. Чистота поверхности адсорбента	117
5.3.2. Измерения количества адсорбируемых веществ и скорости хемосорбции	118
5.3.3. Применение хемосорбции для отдельного определения поверхности компонентов сложных катализаторов	119
5.3.4. Определение теплот хемосорбции	121
5.3.5. Оптические методы исследования адсорбированных частиц	125
5.3.6. Автоэлектронная микроскопия	128
5.3.7. Дифракция медленных электронов	132
5.3.8. Электронная Оже-спектроскопия и фотоэлектронная спектроскопия	134
5.3.9. Спектроскопия потерь энергии электронов	136
5.3.10. Электрическое сопротивление и работа выхода.	137
5.3.11. Радиоспектроскопические методы.	139
5.4. Хемосорбция кислорода.	142
5.4.1. Хемосорбция на металлах	142
5.4.2. Хемосорбция на оксидах	147
<i>Литература</i>	150

Глава 6

Каталитическая активность и методы ее определения.	154
6.1. Влияние процессов переноса	154
6.2. Влияние обратимости.	155
6.3. Мера количества катализатора	157
6.4. Зависимость каталитической активности от состава реакционной смеси и температуры.	158
6.5. Избирательность.	158
6.6. Методы измерения каталитической активности.	160
6.6.1. Статические методы	160
6.6.2. Проточные методы	163
6.7. Импульсные методы	172
6.8. Исследование катализаторов переменной активности.	173
<i>Литература</i>	175

Глава 7

Основные механизмы гетерогенного катализа	176
7.1. Общие представления о механизме окисления на твердых катализаторах	176
7.2. Изотопный обмен кислорода	179
7.3. Каталитическое окисление водорода	183
7.3.1. Окисление водорода на оксидных катализаторах	183
7.3.2. Окисление водорода на металлах	185
7.4. Каталитическое окисление оксида углерода.	187
7.4.1. Окисление СО на оксидных катализаторах	187
7.4.2. Окисление СО на металлах	189
7.4.3. Конверсия СО с водяным паром.	194

7.5. Полное окисление углеводородов на оксидных катализаторах	195
7.6. Парциальное окисление органических соединений	197
7.7. Окисление диоксида серы	201
7.8. Изотопный обмен азота	202
7.9. Синтез аммиака	204
<i>Литература</i>	207

Глава 8

Кинетика гетерогенных каталитических реакций.	210
8.1. Эволюция представлений о закономерностях кинетики реакций гетерогенного катализа	210
8.2. Молекулярность сложных реакций	217
8.3. Влияние взаимодействия реагирующей системы и катализатора на кинетику реакции.	219
8.3.1. Изменение свойств катализаторов под воздействием реакционной среды	219
8.3.2. Возможные пределы изменения стационарного состава катализатора в процессе катализа	222
8.3.3. Кинетика реакций гетерогенного катализа с учетом воздействия реакционной среды	224
8.3.4. Регулирование нестационарных состояний катализатора реагирующей средой	230
8.4. Учет влияния переноса тепла и вещества в кинетических исследованиях	233
8.4.1. Процессы переноса между газовым потоком и внешней поверхностью зерен катализатора	233
8.4.2. Влияние процессов внутреннего переноса на скорость реакции	237
8.4.3. Кинетика обратимых каталитических реакций в области внутренней диффузии	241
8.4.4. Влияние пористой структуры катализатора на процессы внутреннего переноса при протекании каталитической реакции.	245
<i>Литература</i>	248

Глава 9

Научные основы приготовления катализаторов.	250
9.1. Основные характеристики катализаторов	250
9.2. Методы получения катализаторов	255
9.2.1. Получение основного компонента катализатора осаждением гидроксидов	255
9.2.2. Получение катализаторов нанесением активного компонента на носитель	258
9.3. Формование, пористая структура и прочность гранул катализатора	264
9.3.1. Жидкофазное формование	264
9.3.2. Формование пастообразных масс	265
9.3.3. Формование порошкообразных масс	267
9.4. Термическое разложение гидроксидов и солей	269
9.5. Спекание катализаторов при термообработке.	270
9.6. Влияние жидкой фазы на формирование текстуры оксидных катализаторов	272
<i>Литература</i>	276

Глава 10

Каталитические реакторы для промышленных химических процессов и сжигания топлива.	278
10.1. Реакторы с неподвижным слоем катализатора	278
10.1.1. Стационарный режим.	278
10.1.2. Нестационарный режим	281
10.2. Реакторы с кипящим слоем катализатора	289
10.2.1. Реакторы для каталитических процессов.	289
10.2.2. Каталитические генераторы тепла	292
<i>Литература</i>	297
Заключение	300

Георгий Константинович Боресков

**ГЕТЕРОГЕННЫЙ
КАТАЛИЗ**

*Утверждено к печати
Ордена Трудового Красного Знамени
Институтом катализа Сибирского отделения
Академии наук СССР*

Редактор *Н.Г. Якина*
Художник *А.М. Драговой*
Художественный редактор *Г.П. Валлас*
Технический редактор *В.В. Лебедева*
Корректор *В.П. Крылова*

Набор выполнен в издательстве
на наборно-печатающих автоматах

ИБ № 35104

Подписано к печати 14.08.86. Т — 15610
Формат 70x100 1/16. Бумага офсетная № 1
Гарнитура Универс. Печать офсетная
Усл.печ.л. 24,7 + 0,1 вкл. Усл.кр.-отт. 24,8
Уч.-изд.л. 28,6. Тираж 2350 экз. Тип. зак. 640
Цена 3 р.20к.

Ордена Трудового Красного Знамени
издательство "Наука" 117864 ГСП-7, Москва В-485,
Профсоюзная ул., д. 90

Ордена Трудового Красного Знамени
1-я типография издательства "Наука" 199034,
Ленинград В-34, 9-я линия, 12