

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

С. З. РОГИНСКИЙ, член-корреспондент АН СССР

**КИНЕТИКА КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ НА РЕЗКО
НЕОДНОРОДНЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ**

Метод контролирующей полосы, развитый нами за последнее время^(1,2), позволяет наметить общие закономерности кинетики контактных реакций на неоднородных поверхностях, характеризующихся широким диапазоном значений кинетических и адсорбционных коэффициентов.

Типичные контактные реакции представляют сложные многостадийные процессы. До момента установления конечного динамического равновесия между исходными веществами и продуктами реакции среди последовательных стадий процесса имеется хотя бы одна не-

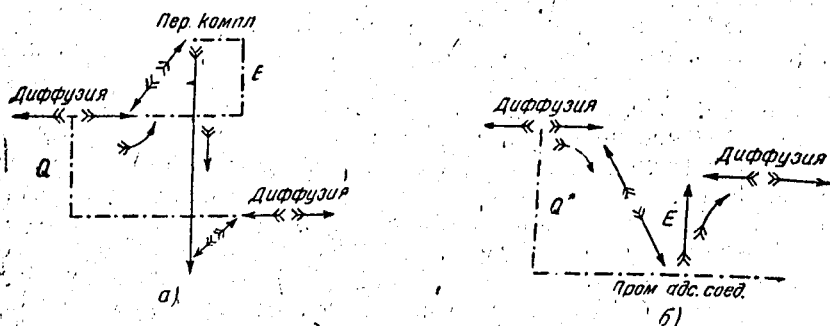


Рис. 1

полностью обратимая. Вещества, исходные для этой стадии, находятся в полном равновесии со всеми предыдущими, но не с последующими. Уравнение для такого полуравновесия позволяет связать концентрацию промежуточных веществ, участвующих в необратимой стадии, с исходными веществами. Это равновесие в сочетании с кинетическим законом и абсолютной скоростью неполностью обратимого этапа и определяет основные кинетические особенности наблюдаемого слитного процесса (рис. 1).

Константа скорости большинства каталитических реакций растет экспоненциально с температурой из-за наличия эндотермической стадии, которая может быть полностью или неполностью обратимой. В первом случае в системе имеется равновесное число обратимых поверхностных эндотермических образований, превращение которых с некоторой частотой ν продолжается дальше. Во втором случае имеются промежуточные поверхностные равновесные экзотермические образования, превращающиеся дальше с константой скорости, содержащей множитель $\exp(-E/RT)$, где E — энергия неполностью

обратимой эндотермической стадии. Это различие в знаке теплового эффекта образования промежуточного вещества имеет решающее значение для кинетики.

Примем для простоты, что кинетический закон реакции одинаков для всей поверхности и каждый участок сложной поверхности в кинетическом отношении действует независимо от других, причем имеются определенные распределения по энергиям активации каталитического процесса $\rho(E)$, по теплотам адсорбции исходных веществ и продуктов реакции: $\rho(Q_1)$, $\rho(Q_2)$, $\rho(Q_3)$ или по Q^* , т. е. по теплоте образования экзотермического промежуточного продукта. Примем далее, что различия в предэкспоненциальном множителе k_0 в уравнении $k = k_0 \exp(-E/RT)$ для константы скорости процесса имеют второстепенное значение, что отнюдь не всегда верно; тогда легко показать, что основную нагрузку несут участки с энергиями активации, лежащими в весьма узком интервале энергий активаций $\sim RT$.

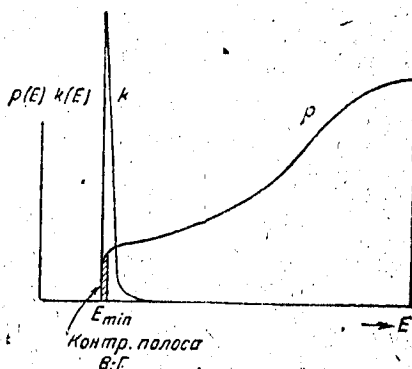


Рис. 2

Пусть распределение участков по энергиям активации имеет вид, изображенный на рис. 2. Характер процесса определяется знаком теплового эффекта образования промежуточной формы и типом зависимости E от Q^* . Возможны четыре основных случая.

1. Контролирующая полоса расположена слева при минимальных значениях E , промежуточное вещество, участвующее в полуравновесии, эндотермично и самоотравления продуктами нет из-за их слабой адсорбции в зоне контролирующей полосы,

Тогда скорость процесса выразится уравнением:

$$w = K \Pi p_i, \quad (1)$$

где

$$K = \int_{k_1}^{k_2} \rho(k) k dk; \quad \Pi p_i = p_A^{\nu_A} p_B^{\nu_B} \dots, \quad (16)$$

$\nu_A, \nu_B \dots$ — стехиометрические коэффициенты образования активной формы.

Интегрирование (16) дает для K значение $K_0 \exp(-E/RT)$ с

$$K_0 = k_{01} RT \rho_{k_1}, \quad (17)$$

Каков бы ни был конкретный состав эндотермического переходного продукта, доля заполнения им поверхности не может быть сколько-нибудь значительной.

Обозначим через Ψ не занятую долю суммарной поверхности. Тогда скорость процесса будет равна:

$$w = \Psi K \Pi p_i. \quad (2)$$

Пока отсутствует значительное отравление поверхности продуктами реакции, процесс должен протекать со скоростью, пропорциональной некоторым целым или простым дробным степеням парциальных давлений, сохраняя эти особенности при сколь угодно широком интервале абсолютных давлений. Процесс будет следовать уравнениям вант-гоффовской гомогенной кинетики.

По степени, в которой парциальные давления исходных веществ входят в уравнение (2), можно установить характер переходного комплекса. Простейшим типом реакции с такой квази-вант-гоффовской кинетикой, имитирующей ленгмюровскую кинетику при очень малых заполнениях, являются реакции, лимитируемые активированной адсорбцией одного из исходных веществ. Температурная зависимость нормальна и дает истинное E участков контролирующей полосы. Реакции такого типа, повидимому, распространены при высоких T .

2. В тех случаях, когда каталитическая реакция сопровождается понижением активности наиболее активных участков, в силу анти-батности $E_{кат.р}$ и $Q_{адс}$ продуктов процесса или из-за порчи поверхности каталитической реакцией и т. д., контролирующая полоса приходит в движение, перемещаясь в сторону растущих E (рис. 3).

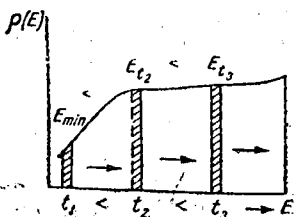


Рис. 3

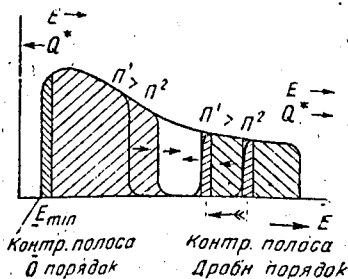


Рис. 4

В силу этого энергия активации утрачивает постоянство и непрерывно изменяется по мере протекания реакции. При порче контакта реакцией и при некоторых необратимых формах отравления продуктами реакция кинетики процесса трудно отличима от кинетики активированной адсорбции.

Для изменения E со временем соблюдается уравнение

$$E = RT \ln \bar{k}_0 t, \quad (3)$$

но при этом $\bar{k}_0$ может составлять некоторую β -ую часть от k_0 каталитического процесса. Для разных типов распределения получаются различные уравнения кинетических изотерм и изохрон (2), в частности, при равномерном распределении $q = a \ln t + C$ и при экспоненциальном $q = at^{1/n} + C$.

Примерами реакций, следующих таким уравнениям, могут служить окисление окиси углерода на двуокиси марганца и каталитическое гидрирование этилена (3,4), при низких температурах.

В тех случаях, когда самоотравление продуктами обратимо, индивидуальные различия между поверхностями с разным типом функций распределения исчезают. При постоянстве исходных концентраций и концентрации отравляющего продукта, растущей с ходом процесса, самые различные виды функций $p(E)$ приводят к $q \sim t^{1/n}$. Единственным условием является линейная связь между энергией активации участка и теплотой адсорбции яда на этом участке: $E = E_0 - \beta Q$.

3. Совершенно иной характер имеет кинетика каталитических реакций при экзотермичности равновесного этапа, предшествующего необратимой стадии. Последней может быть, в частности, десорбция прочно адсорбированного продукта или разложение экзотермического поверхностного соединения. При таком характере промежуточного продукта решающее значение имеет характер функциональной зависимости между теплотой образования промежуточного продукта Q^* и

энергией E эндотермического процесса, в который этот переходный комплекс вступает (рис. 4). При антибатности этих двух энергий неподвижная контролирующая полоса расположена с края при минимальных E и максимальных Q^* . В наиболее характерном случае от $E_{\min}$ и до $E_{\text{погр}}$, расположенной на значительном расстоянии от края, все участки полностью заняты молекулами экзотермического образования (рис. 4, слева). Вариации суммарного давления или состава газа будут перемещать $E_{\text{погр}}$, ничего не меняя в зоне контролирующей полосы, поэтому, пока отсутствует отравление продуктами, процесс должен протекать с постоянной скоростью, характеризуясь

$$E = E_{\min}, \quad \psi = \text{const}, \quad w = k = \text{const} \quad (4)$$

и нулевым порядком по всем веществам, входящим в состав переходного комплекса (что не исключает тормозящего действия веществ, не входящих в его состав). Эти особенности должны быть весьма устойчивыми. Случаи нулевого порядка по двум компонентам наблюдались при каталитическом гидрировании ряда соединений (5). При нашей трактовке необязательно привлекать для их объяснения представление о существовании двух типов качественно отличных участков, из которых на каждом может адсорбироваться только один из компонентов*.

Самоотравление, начинающееся с контролирующей полосы, должно приводить последнее в движение и вызывать появление кинетики, характерной для активированной адсорбции, но с независимостью скорости от начальных концентраций веществ, входящих в состав комплекса.

4. Совершенно иная картина получается при симбатности E и Q^* . В этом случае слева от $E_{\max}$ и до некоторого $E_{\text{погр}}$ вся поверхность полностью занята, и вклад участков данного типа в суммарную скорость зависит от $k = k_0 \exp(-E/RT)$ и от величины ρ при данном значении E . В результате появляются два возможных положения для контролирующей полосы: у края занятой части распределения $\rho(E)$ в том случае, когда E изменяется медленнее, чем Q^* , и слева у края распределения в случае, когда E меняется быстрее, чем Q^* . Во втором случае кинетика трудно отличима от кинетики при эндотермичности переходного комплекса, энергия активации постоянна и зависимость скорости от концентрации вант-гоффовская. В первом случае положение E зависит от величины Q^* , а последнее приближенно может быть записано как:

$$Q_{\text{погр}}^* = Q_{0,5}^* = -RT \ln \left(\frac{Pr_A}{b_0} \right), \quad (5)$$

где Pr_A — произведение парциальных давлений исходных газов, взятых в степенях, соответствующих их стехиометрическим коэффициентам (рис. 4, справа). Тогда:

$$E = E_0 + \beta Q^* = E_0 - \beta RT \ln \left(\frac{Pr_A}{b_0} \right). \quad (6)$$

Отсюда значение суммарной скорости w , совпадающей со скоростью реакции на контролирующей группе участков, выразится уравнением:

$$w = A_0 \exp(-\gamma E/RT) = K [Pr_A]^m \quad (7)$$

с $m = \gamma\beta$; $\gamma = 1$ для равномерных и степенных распределений и

* Хотя последнее толкование находит подтверждение в работе А. А. Баландина (доклад на ОХН АН СССР 12 X 1944).

$\gamma = 1 - \alpha RT$ для экспоненциальных распределений с коэффициентом α в показателе.

Несмотря на движение контролирующей полосы, энергия активации, определяемая из температурных коэффициентов скорости, остается постоянной и равной γE_{min} . Концентрации всех веществ, участвующих в промежуточном комплексе, входят в дробных степенях. Характерно, что отношение показателей, стоящих при отдельных концентрациях, равно отношению стехиометрических коэффициентов последних в переходном комплексе.

Кинетика этого типа характерна для синтеза аммиака⁽⁶⁾ и для контактного окисления сернистого газа⁽⁷⁾. Она не связана, как это ранее предполагали, с определенным типом распределения и вытекает из наличия широкого распределения, линейной связи E с Q^* и симбатности последних.

Уравнение (7) является приближенным уравнением, так как при его выводе только для показательных распределений учитывалась зависимость A_0 от E , между тем как только в случае равномерного распределения этот множитель действительно постоянен для всех участков.

Таким образом на поверхности с широким распределением участков по теплоте образования переходного комплекса, которая может совпадать или не совпадать с энергией активации, ленгмюровская система кинетических уравнений заменяется новой системой, которая включает: 1) квази-вант-гоффовские кинетические уравнения; 2) нулевые порядки по одному или нескольким компонентам; 3) логарифмический или дробно-степенной рост адсорбированного количества со временем при вант-гоффовской зависимости или полной независимости от концентраций исходных веществ и, наконец, 4) дробные степени от концентраций компонент реакции.

Первые два типа имитируют в утрированном виде предельные случаи очень малых и очень больших заполнений в кинетике Ленгмюра, четвертый также напоминает кинетику Ленгмюра при средних заполнениях. Однако различие между аналогичными случаями в кинетике на однородных и на резко неоднородных поверхностях велико.

В первую очередь — это аномальная устойчивость всех трех типов, не свойственная однородным поверхностям. Для последних без специальных гипотез, вроде искажающего влияния сил отталкиваний, нельзя себе представить появление третьего типа самоторможения по законам кинетики активированной адсорбции.

Поступило
29 III 1945

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. З. Рогинский, ДАН, XLV, 66, 106 (1944). ² С. З. Рогинский, Изв. АН СССР, ОХН, № 1 (1945); Acta Physicochim. URSS, № 2 (1945). ³ С. Ю. Елович и С. З. Рогинский, ЖФХ, 9, 677 (1937); Acta Physicochim. URSS, 7, 295 (1937); Bruns and Schurmowskaja, Acta Physicochim. URSS, 14, 183 (1940). ⁴ Г. М. Жаброва и С. Ю. Елович, ЖФХ, 13, 1762 (1939). ⁵ С. Ю. Елович и Г. М. Жаброва, ЖФХ, 13, 1761 (1939). ⁶ М. И. Темкин и Пыжов, ЖФХ, 18, 851 (1939). ⁷ Боресков и Соколова, Журн. хим. пром., 14, 1241 (1937).