

О КИНЕТИКЕ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

М. И. Темкин

Мой доклад посвящен вопросам кинетики гетерогенных каталитических процессов, т. е. зависимости скорости реакции от таких факторов, как концентрация реагирующих веществ, температура, концентрация ядов и т. д. Этим вопросам посвящено очень большое количество исследований в области катализа, потому что, с одной стороны, изучение кинетики реакций позволяет сделать ряд заключений о механизме каталитических процессов, с другой стороны, кинетика реакций, имеющих промышленное значение, важна для рационального проектирования контактных аппаратов, для расчета оптимальных условий ведения реакций в этих аппаратах, теплового баланса и т. д.

Известная теория кинетики химических реакций Лангмюра основана на определенных упрощающих предположениях, соответствующих тому, что Лангмюр называет простой адсорбцией. Они заключаются в предположении однородности поверхности и отсутствии сил взаимодействия между адсорбированными молекулами. Большое количество исследований как самого Лангмюра, так и таких авторов, как Хиншельвуд, Шваб, Тэйлор и др., посвящено трактовке кинетики химических реакций с точки зрения этой теории Лангмюра.

В работе, опубликованной 2 года назад¹, я показал, каким образом эта теория Лангмюра может быть получена, исходя из современного метода химической кинетики, метода активного комплекса, предложенного Эйрингом и независимо от него Эвансом и Поляни. Так как эта работа опубликована, я не буду останавливаться на изложении ее, укажу лишь, что там дан общий вывод закона действия поверхностей Лангмюра, который аналогичен закону действия масс, но не совпадает с ним полностью, и получено выражение для абсолютной величины скорости реакции на поверхности.

В некоторых работах, сделанных после этой работы (я могу указать на работу Сыркина и Гладышева, посвященную кинетике бимолекулярных реакций на поверхности, и на диссертацию Багдасарьяна, посвященную реакциям газов с твердыми телами), было показано, что выражения для абсолютной величины скорости реакции, которые я вывел в этой статье, пользуясь методом Эйринга, согласуются с опытами. Однако мне, как я всем, было ясно в то время, что теория Лангмюра недостаточна для описания всей совокупности фактов, с которыми мы встречаемся в катализе. Уже давно Тэйлор обратил внимание на необходимость учета неоднородности каталитических поверхностей. Это соответствует отказу от первого предположения картины простой адсорбции, т. е. представления об однородности поверхностей. С другой стороны, Лангмюр в ряде работ, посвященных испарению цезия и тория с вольфрама, и в других работах ввел представление о том, что на поверхности между адсорбированными молекулами действуют значительные

¹ Журнал физич. химии, 11, 166, 1938.

отталкивательные силы, и показал, что с помощью этого представления можно объяснить наблюдаемые факты. Это отказ от предположения, содержащегося в теории простой адсорбции, об отсутствии сил взаимодействия.

Ряд фактов, наблюдающихся на опыте, одинаково могут быть истолкованы как с помощью представления о неоднородности поверхности, так и с помощью представления об отталкивательных силах, действующих между адсорбированными молекулами. Это относится к изменению теплоты адсорбции с заполнением поверхности, росту энергии активации адсорбции с заполнением, который был найден Тэйлором с сотрудниками.

Необходимость введения этих представлений и, следовательно, отказа от лангмюровской картины простой адсорбции особенно стала ясной в результате электрохимических исследований, проводившихся А. Н. Фрумкиным и его сотрудниками.

В первую очередь я укажу на работы Фрумкина и Шлыгина, посвященные поляризационной кривой водорода на платине. Они показали, что изотерма адсорбции водорода на платине, которая легко может быть изучена электрохимически в гораздо больших интервалах давления, чем обычно, совершенно не соответствует лангмюровской изотерме для простой адсорбции, а носит совершенно специфический характер, именно, в очень большом интервале давлений степень заполнения поверхности линейно меняется с изменением логарифма давления газа. Такого рода изотерма у нас в институте им. Карпова получила название логарифмической изотермы. Когда этот результат был получен (в 1933—1934 гг.), я, по предложению акад. Фрумкина, занялся вопросом о том, какому типу неоднородности поверхности должна отвечать изотерма такого характера.

Для того чтобы ответить на этот вопрос, можно ввести следующий способ рассуждения. Если мы стоим на точке зрения неоднородности поверхности и не учитываем отталкивательных сил между молекулами, то безразлично, как у нас адсорбционные центры или элементарные площадки, по терминологии Лангмюра, расположены на поверхности. Их можно переставлять любым способом. Сгруппируем на поверхности площадки в порядке убывающей адсорбционной способности, начиная от площадок наиболее сильно адсорбирующих. Тогда можно ввести параметр s , который обозначит продвижение на такой поверхности в сторону все более слабо адсорбирующих участков. Оказалось, что для того, чтобы истолковать логарифмическую изотерму, нужно принять, что теплота адсорбции на данном сорте центров является линейной функцией от этого параметра s . Если это принять, то, интегрируя количество газа, адсорбированного на разных площадках, по параметру s , получим общее количество адсорбированного вещества, которое, правда, не выражается в точности в виде логарифмической изотермы, а несколько более сложно; получается уравнение

$$\theta = \frac{1}{f} \ln \frac{1 + a_0 p}{1 + a_1 p};$$

θ — степень заполнения поверхности, p — давление газа, a_0 — коэффициент адсорбции на самых сильно адсорбирующих участках, a_1 — на самых слабо адсорбирующих участках, $f = \ln \frac{a_0}{a_1}$.

Это уравнение, как я сказал, не просто соответствует логарифмической изотерме, но оно в известном смысле лучше ее, потому что логарифмическая изотерма, очевидно, не годится для слишком больших и слишком малых давлений, так как при росте давления до бесконечности логарифм его вырастает тоже до бесконечности, а, с другой стороны, он становится отрицательным, если под логарифмом стоит

величина, меньшая единицы. Ясно, что логарифмическая изотерма может передавать только среднюю область заполнения, а в средней области, действительно, можно пренебречь единицей по сравнению с a_0p и пренебречь a_1p по сравнению с единицей. (Это отвечает тому, что наиболее сильно адсорбирующие участки практически полностью заняты, а наиболее слабо адсорбирующие практически свободны.) Тогда под логарифмом будет стоять просто a_0p , и степень заполнения будет зависеть линейно от логарифма давления.

С другой стороны, при очень малых давлениях у нас из этого уравнения получится закон Генри, т. е. пропорциональность между θ и p , при очень больших давлениях — насыщение.

Результаты этих расчетов были вкратце приведены в работе Фрумкина и Шлыгина.

Надо сказать, что такого рода изотерма адсорбции хорошо передает не только химическую адсорбцию, но и физическую адсорбцию, именно адсорбция газов и паров на угле очень хорошо передается этим уравнением, или даже простой логарифмической изотермой, как показал С. Я. Пшежецкий. Укажу, что известное уравнение Поляни для вычисления изотермы адсорбции по изотерме для другой температуры может быть выведено из логарифмической изотермы при определенных простых допущениях и поэтому может быть истолковано с точки зрения лангмюровской теории адсорбции, если принять неоднородность поверхности, отвечающую логарифмической изотерме.

Укажу еще, что в случае, если адсорбция сопровождается диссоциацией, то уравнение в общем виде имеет несколько другую форму, но в области средних заполнений получается такая же логарифмическая изотерма, как и в случае, если адсорбция не сопровождается диссоциацией на атомы.

Дальше естественно было перейти к вопросу о том, какие выражения для кинетики адсорбции и десорбции отвечают такого рода адсорбционной изотерме и той картине неоднородности, которая в ней заключена.

Для того чтобы вывести кинетику адсорбции и десорбции, отвечающую данной изотерме, я основывался на положении, которое в общем виде было обосновано Эвансом и Поляни с помощью метода активного комплекса, о существовании линейной связи между логарифмом константы скорости и логарифмом константы равновесия в ряду аналогичных реакций.

Соотношение такого типа было впервые найдено эмпирически Бренстедом для кислотно-щелочного катализа, а затем оказалось имеющим значительно более широкое применение. Если принять применимость этого соотношения здесь, то это будет обозначать, что если у нас теплота адсорбции на данном сорте площадок меняется линейно с параметром s , то и энергия активации адсорбции на данном сорте площадок меняется линейно с параметром s . Изменение энергии активации при переходе от одной площадки к другой составляет некоторую долю α от изменения теплоты адсорбции, причем чем больше теплота адсорбции, тем меньше энергия активации. Соответственно этому изменение энергии активации десорбции составит при переходе от одного участка к другому некоторую долю β от изменения теплоты адсорбции. Сумма величин α и β должна равняться единице.

Принимая характер неоднородности поверхности, отвечающий логарифмической изотерме, на основании указанных предположений можно вывести уравнения кинетики адсорбции и десорбции, отвечающие таким поверхностям.

При этом получается следующий очень интересный результат: оказывается, что для скорости адсорбции в области средних заполнений получается уравнение, найденное эмпирически Зельдовичем и Рогиным для кинетики активированной адсорбции, которое имеет такой вид:

$$v = k_a e^{-s^0} p$$

(k_a и g — постоянные). Постоянная g равняется αf , причем α имеет тот смысл, о котором я говорил.

Точно так же для скорости десорбции w получается известное уравнение:

$$w = k_d e^{h/\beta f};$$

k_d и h — постоянные, $h = \beta f$. Это уравнение в точности соответствует тому, которое было найдено Лангмюром для испарения цезия и тория с поверхности вольфрама и истолковано им с помощью представления об отталкивательных силах. Отмечу, что это уравнение и уравнение для скорости адсорбции Рогинского и Зельдовича получаются для области средних заполнений независимо от того, диссоциируют ли молекулы при адсорбции на атомы или нет.

Елович и Харахорин, разбирая уравнение Зельдовича и Рогинского, приходят к результатам, близким к тем, о которых я рассказывал, но не совпадающим. Дело в том, что они не различают того параметра s , который я ввел, от степени заполнения поверхности θ , а это не одно и то же. В связи с этим у них уравнение Зельдовича и Рогинского получается верным для сколь угодно малого заполнения, в то время как оно в действительности верно только для среднего заполнения. Для того, чтобы объяснить отклонения от этого уравнения при малых заполнениях, они принуждены вводить дополнительные предположения.

Более совершенная трактовка, о которой я говорил, показывает, что это уравнение должно быть верным только в области средних заполнений, и, кроме того, дает возможность написать общее уравнение, охватывающее любые степени заполнения. В частности, оказывается, что в области малых заполнений скорость адсорбции пропорциональна давлению газа и не зависит от степени заполнения. Это соответствует тому, что изотерма равновесия проходит по закону Генри в области малых заполнений.

Значение приведенных уравнений для кинетики каталитических реакций заключается в том, что эти уравнения дают истолкование дробных показателей степени в уравнениях кинетики химических реакций. Известно, что в ряде случаев скорость реакции оказывается пропорциональной концентрациям или давлениям реагирующих газов в дробных степенях. Такого рода уравнения получались у многих авторов для различных реакций на поверхностях, но до сих пор эти уравнения с дробными показателями степени не имели удовлетворительного теоретического истолкования. Обычно для их истолкования ссылались на изотерму Фрейндлиха. Скажем, если мы возьмем простейшую реакцию такого типа: вещество A превращается в вещество B , то считали, что скорость превращения пропорциональна количеству адсорбированного вещества A , а количество адсорбированного вещества пропорционально его давлению в дробной степени по уравнению Фрейндлиха. Тогда получается, что скорость реакции должна быть пропорциональна давлению вещества A в дробной степени.

Однако такое рассуждение непоследовательно. Если мы предположим поверхность однородной, то должна действовать не изотерма Фрейндлиха, а изотерма Лангмюра. Если же действует изотерма Фрейндлиха, то это соответствует определенному характеру неоднородности поверхности, разобранный в работе Зельдовича. Но если поверхность неоднородна, то нельзя считать скорость реакции пропорциональной просто количеству адсорбированного вещества, потому что на разных участках реакция будет идти с разной скоростью. Поэтому такое объяснение дробных степеней с помощью изотермы Фрейндлиха неприемлемо. В действительности мы должны считать, что действует не изотерма Фрейндлиха, а логарифмическая изотерма и соответствующие ей уравнения для скорости десорбции и адсорбции.

Легко видеть, что эти уравнения приводят именно к дробным показателям степени для реакции такого вида. Именно, скорость реакции в зависимости от θ будет выражаться таким же уравнением, как и скорость десорбции. Действительно, если мы примем, что энергия активации для реакции на различных участках поверхности разная и меняется так, что изменение энергии активации при переходе от одного участка к другому пропорционально изменению теплоты адсорбции, то у нас тогда для скорости реакции в зависимости от заполнения должно быть верно уравнение, которое уже было приведено:

$$\omega = ke^{h\theta}.$$

С другой стороны, θ у нас связана с давлением p в области средних заполнений следующим уравнением:

$$\theta = \frac{1}{f} \ln a_0 p.$$

Если мы такое выражение для θ вставим в предыдущее уравнение, то получим:

$$\omega = ke^{\frac{h}{f} \ln a_0 p} = k(a_0 p)^{\beta},$$

потому что у нас $h = \beta f$. Таким образом, показатель степени p равен отношению изменения энергии активации для реакции, при переходе от одного центра к другому, к изменению теплоты адсорбции при переходе от одного центра к другому.

Мы видим, что именно логарифмическая изотерма и соответствующие ей уравнения кинетики приводят к дробным показателям степеней в уравнениях кинетики гетерогенных процессов в общем виде.

Более сложный пример дан в работе моей и Пыжова по каталитическому синтезу аммиака, где также с помощью указанных уравнений истолкованы дробные показатели степеней, встречающиеся в уравнении для скорости каталитического синтеза аммиака.

Можно было бы привести еще примеры, как можно трактовать кинетику таким образом, но я ограничусь этими.

Дальше я хочу указать на некоторые электрохимические применения этого же способа рассуждения, применения к кинетике электрохимических процессов.

Известно, что одним из возражений против рекомбинационной теории перенапряжения водорода было соображение о том, что она приводит к неправильному коэффициенту в уравнении Тафеля, выражающему линейную зависимость между перенапряжением и логарифмом плотности тока, именно коэффициент перед логарифмом плотности тока получается неправильным.

Легко показать, что если мы примем для кинетики десорбции водорода с поверхности, которая по рекомбинационной гипотезе определяет перенапряжение, уравнение, которое я приводил, то тогда у нас, в зависимости от того, чему равны постоянные α и β , можно будет получить любой коэффициент перед логарифмом плотности тока, и, таким образом, рекомбинационная теория в этом отношении может быть согласована с опытом.

Аналогичные рассуждения, но в другой форме, с точки зрения оттачивательных сил, были проведены Гориути и другими японскими авторами в работах, отстаивающих рекомбинационную теорию. Совокупность данных, которыми мы располагаем по явлению перенапряжения водорода, говорит все-таки за то, что рекомбинационная теория неверна по другим причинам, но я хотел указать на эти соображения как на одно из применений уравнений кинетики такого рода.

Гораздо более интересно применение этих уравнений к процессу разряда ионов и ионизации, т. е. к основному электрохимическому

процессу, который, по мнению большинства исследователей, в соответствии с теорией Фольмера, определяет перенапряжение водорода. Работа, проводившаяся в институте им. Карпова Фрумкиным, Эршлером и Долиным, дала возможность при помощи очень остроумного метода, на котором я не имею возможности останавливаться, непосредственно измерить скорость процесса разряда ионов водорода и ионизации, независимо от представления о механизме перенапряжения. Эта работа привела к довольно парадоксальным результатам: именно, скорость процесса разряда ионов и ионизации оказалась не зависящей от потенциала электрода. На первый взгляд это находится в прямом противоречии с представлением Фольмера, по которому скорость разряда непосредственно зависит от потенциала. (На основании этого представления в теории Фольмера выведено уравнение Тафеля для зависимости перенапряжения от плотности тока.)

Поскольку опыты проводились на платине, т. е. на том же объекте, на котором раньше работали Фрумкин и Шлыгин и на котором выполняется логарифмическая изотерма, то, следовательно, и скорости процессов должны подчиняться соответствующим уравнениям Зельдовича и Лангмюра. Если это принять, то оказывается, что можно дать полное истолкование указанному парадоксальному результату. Действие электрического поля компенсируется определенным образом зависимостью скорости процесса от степени заполнения поверхности, так что в результате получается скорость процесса, не зависящая от потенциала.

Скажу еще коротко о другом способе трактовки тех же вопросов — об отталкивательных силах. Как я упомянул, такая трактовка была в свое время развита Лангмюром, который, в частности, получил приводившееся уравнение для скорости десорбции. Правда, его рассуждения эквивалентны тому, что β равна единице, т. е. для скорости адсорбции он не получил того уравнения, которое было приведено выше. Для равновесия он получил логарифмическую изотерму. Такого же рода взгляды развивались Кобозевым и Гольдфельдом и другими, вероятно, авторами.

Для вывода уравнений кинетики нужно ввести в рассмотрение, наряду с отталкивательными силами, действующими между адсорбированными молекулами, отталкивательные силы между этими молекулами и активными комплексами на поверхности. Не приводя полученных мною уравнений, отмечу лишь, что трактовка с помощью отталкивательных сил приводит в общих чертах к таким же результатам, что и трактовка с помощью представления о неоднородной поверхности при линейной зависимости теплоты адсорбции от заполнения. Правда, результаты не совсем совпадают, но в области средних заполнений отталкивательные силы приводят тоже к логарифмической изотерме и к такого же вида выражениям для скорости адсорбции и для скорости химической реакции, какие были приведены.

Представление об отталкивательных силах кажется мне более физически правдоподобным, чем представление о неоднородности поверхности. Поэтому я думаю, что представление о неоднородности поверхности является скорее способом рассуждения и не отвечает в точности физической сущности явлений, которые происходят на поверхности. С другой стороны, возможно, что оба фактора играют роль — и неоднородность поверхности и отталкивательные силы. Поскольку каждый из них приводит к одинаковому виду уравнений, то естественно, когда действуют оба эти фактора, то трудно решить, какой из них доминирует.

Таким образом, я считаю, что при трактовке кинетики каталитических процессов во многих случаях недостаточно пользоваться просто лангмюровскими представлениями, а нужно пользоваться теми способами рассуждения, о которых я говорил и которые позволяют в гораздо большей степени охватить те факты, с которыми мы встречаемся при изучении кинетики реакций на поверхностях.

ДИСКУССИЯ ПО ДОКЛАДУ

С. Ю. ЕЛОВИЧ. Логарифмическая изотерма адсорбции наблюдалась при электрохимических исследованиях, охватывающих самый большой интервал давлений, в котором когда-либо измерялись изотермы. В области газовой адсорбции эта изотерма не проверялась экспериментально и имеются только отдельные наблюдения, которые примыкают к этой работе.

Однако имеется ряд данных, которые противоречат представлениям, высказанным в докладе. Уравнение $v = k_a e^{-g^0/p}$, согласно представлениям М. И. Темкина, не может выполняться в начале процесса адсорбции. С точки зрения представления об отталкивании между молекулами это естественно, потому что при малом заполнении поверхности силы отталкивания, очевидно, не могут быть сколько-нибудь значительны. С точки зрения неоднородности поверхности это вытекает из математического вывода, который, правда, не был приведен в докладе.

Все данные, которые имеются по активированной адсорбции разных газов на поверхности, говорят обратное: это уравнение выполняется только в самом начале активированной адсорбции. Например, в работах, которые цитировал Темкин, показано (в противоположность тому, что он указывал в докладе), что закон Генри в действительности не выполняется. Если рассчитывать кривую активированной адсорбции окиси углерода на поверхности перекиси марганца, то вначале не соблюдается закон Генри, а несколько дальше имеется некоторая область, которая соответствует первому порядку, и следовательно, можно для равновесия пользоваться законом Генри. То же самое показано в работе Инджима, касающейся активированной адсорбции водорода на никеле. Для проверки уравнений Темкина нужны исследования адсорбции при очень малом заполнении поверхности.

М. И. ТЕМКИН. С. Ю. Елович ошибается, говоря, что при отталкивательных силах уравнение Зельдовича применимо только к области средних заполнений. Это верно с точки зрения трактовки, опирающейся на неоднородность поверхностей. Если же держаться представления об отталкивательных силах, то уравнение Зельдовича сохраняется вплоть до сколь угодно малых заполнений. Я, к сожалению, не имел возможности привести формулы полностью; если бы я их привел, этого недоразумения не возникло бы. Если бы действительно эксперимент показал правильность формулы Зельдовича до сколь угодно малых заполнений, то тогда это был бы сильный аргумент в пользу именно отталкивательных сил. Нужно сказать, что это вряд ли может рассматриваться как аргумент в настоящее время, потому что те заполнения неоднородных поверхностей, при которых не должна соблюдаться формула Зельдовича, слишком малы и на опыте не реализуемы. Уже в первое мгновение в начале опыта заполнения значительно превышают требуемые, и явление протекает в области не малых, а средних заполнений. Другими словами, наиболее активные центры фактически заполняются уже в первое мгновение. Поэтому сделать выбор между одним и другим представлениями трудно.

Здесь говорилось, что адсорбционные изменения не дают логарифмической изотермы и ее дают только электрохимические измерения.

Если взять характеристические кривые адсорбции, как они строятся в теории Поляни, то легко видеть, что в средней части они имеют прямолинейный ход. Это отвечает логарифмической изотерме, потому что при построении этих кривых по одной оси откладывается адсорбция, а по другой оси — величина, линейно зависящая от логарифма давления. Форма всей кривой в целом отвечает полному уравнению изотермы адсорбции, которое я писал.