

КИНЕТИКА СИНТЕЗА АММИАКА НА ПРОМОТИРОВАННОМ ЖЕЛЕЗНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

М. Темкин и В. Пыжев

В результате работы ряда исследователей механизм процесса синтеза аммиака на железных катализаторах можно считать в значительной степени выясненным. Большинство авторов считает стадией, определяющей скорость суммарного процесса, процесс связывания азота железом в форме поверхностного нитрида (Франкенбургер¹) или, пользуясь терминологией адсорбционной теории катализа, процесс активированной адсорбции азота (Тэйлор², Эмет и Брунауер³). Дальнейшие стадии — образование поверхностного имида и превращение имида в аммиак (непосредственно или через стадию амида) протекают значительно быстрее. В соответствии с этими представлениями принимается, что скорость разложения аммиака на железе определяется скоростью десорбции азота.

Во многих случаях медленные процессы поглощения газов металлами в активной форме могут быть связаны с диффузионными явлениями. Поэтому существенно доказать, что скорость медленного поглощения азота железом действительно есть скорость адсорбционного процесса, а не определяется, например, скоростью диффузии вдоль поверхности зерен металла на внутреннюю поверхность. Эмет и Брунауер³ нашли, что скорость поглощения азота и скорость синтеза при одинаковых условиях совпадают по порядку величины. При этом скорость поглощения азота примерно в 10^6 раз меньше вычисленной по формуле $Me^{-A_a/RT}$, где M — число ударов молекул о поверхность, A_a — энергия активации адсорбции. На первый взгляд этот результат говорит скорее против представления о том, что медленный процесс есть процесс активированной адсорбции. Однако М. Темкин⁴ показал с помощью метода переходного состояния, что скорость активированной адсорбции не должна равняться $Me^{-A_a/RT}$. Если ее выразить так: $\alpha Me^{-A_a/RT}$, то для α теория дает уравнение (для случая адсорбции двухатомных молекул):

$$\alpha = \frac{gLh^4}{16\pi^3 e^2 (kT_M)^2 Im},$$

где L — число адсорбционных центров на 1 см^2 поверхности, I — момент инерции молекулы, m — масса молекулы, T_M — средняя температура, g — число адсорбционных центров, соседних с данным; остальные величины имеют обычное значение. Подставляя $L=10^{15}$, $I=1,38 \cdot 10^{-39}$, $T_M=450+273=723$ и т. д., получим $\alpha=2 \cdot 10^{-5}$, т. е. теоретически ожидаемая скорость активированной адсорбции не слишком отличается по порядку величины от наблюдаемой на опыте скорости поглощения азота. Учитывая приближенность оценки величины поверхности, неоднородность поверхности и т. д., можно считать совпадение удовлетворительным.

Кинетика распада

Исходным пунктом для нашей трактовки кинетики синтеза является кинетика обратного процесса, так как этот процесс может быть наблюдаем в чистом виде, в то время как процесс синтеза всегда сопрово-

ждается обратным процессом, вследствие того, что равновесие в обычных условиях смещено в сторону диссоциаций аммиака.

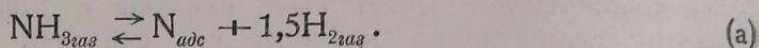
Многочисленные исследования разложения аммиака на железе в отсутствие водорода не имеют непосредственного отношения к кинетике синтеза аммиака, так как взаимодействие аммиака и железа приводит к образованию фазы нитрида железа, и условия процесса, таким образом, резко отличаются от условий синтеза. При избытке водорода в газовой фазе образование нитрида исключено. Именно в таких условиях процесс изучался Винтером.⁵ Он нашел, что скорость распада аммиака на железе (изученная проточным методом при температурах 500—700° в присутствии избытка водорода) может быть представлена следующим образом:

$$-\frac{dP_{\text{NH}_3}}{dt} = k' \frac{P_{\text{NH}_3}^{0.9}}{P_{\text{H}_2}^{1.5}},$$

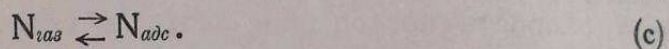
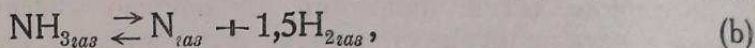
где t — время контакта с катализатором, P_{NH_3} и P_{H_2} — парциальные давления NH_3 и H_2 . Это уравнение мало отличается от следующего:

$$-\frac{dP_{\text{NH}_3}}{dt} = k_2 \frac{P_{\text{NH}_3}}{P_{\text{H}_2}^{1.5}}. \quad (1)$$

Для объяснения уравнения (1) Винтер принимает, что стадии процесса распада, приводящие к образованию азота, адсорбированного в атомном состоянии ($N_{\text{адс}}$), протекают настолько быстро, что во время течения реакции осуществляется равновесие



Условия этого равновесия можно получить, комбинируя равновесия:



Это не значит, что процесс (a) действительно осуществляется через процессы (b) и (c). Парциальное давление P_N атомного азота в газовой фазе ($N_{\text{газ}}$) является чисто вспомогательной величиной, аналогичной давлению водорода в хингидронном электроде, концентрации недиссоциированных молекул при выводе правила произведения растворимости и т. п.

Для равновесия (b) имеем:

$$\frac{P_{\text{H}_2}^{1.5} P_N}{P_{\text{NH}_3}} = K. \quad (2)$$

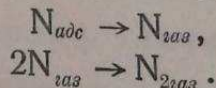
Равновесие (c), при предположении, что адсорбция происходит в области малых заполнений и, следовательно, подчиняется закону Генри, обуславливается равенством:

$$\theta_N = aP_N, \quad (3)$$

где θ_N — доля поверхности, занятая азотом; a — коэффициент адсорбции. Комбинируя уравнения (2) и (3), получаем:

$$\theta_N = aK \frac{P_{\text{NH}_3}}{P_{\text{H}_2}^{1.5}}. \quad (4)$$

Винтер далее предполагает, что азот освобождается по мономолекулярному закону в соответствии со схемой:



При таком предположении скорость процесса должна быть пропорциональна θ_N , и мы приходим к уравнению (1).

Однако рассмотрение энергии активации процесса показывает, что истолкование Винтера не может быть принято полностью. Действительно, обозначим тепловой эффект процесса (а) через q , теплоту адсорбции атомного азота через q_N и энергию активации десорбции азота в форме атомов через E . Очевидно, что скорость реакции должна быть пропорциональна $e^{-E/RT} \theta_N$, а так как коэффициент a пропорционален $e^{q_N/RT}$ и K в уравнении (2) пропорциональна $e^{-q/RT}$, то, согласно уравнению (4), скорость реакции пропорциональна

$$e^{-\frac{E-q_N+q}{RT}} \cdot \frac{P_{\text{NH}_3}}{P_{\text{H}_2}^{1.5}},$$

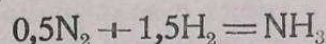
т. е. кажущаяся энергия активации A определяется следующим уравнением:

$$A = E - q_N + q.$$

Легко видеть, что

$$q = Q + \frac{1}{2} D_{\text{N}_2},$$

где Q — теплота реакции



и D_{N_2} — теплота диссоциации азота на атомы, а также, что

$$E \geq q_N.$$

Следовательно, предположения Винтера приводят к выводу, что

$$A \geq Q + \frac{1}{2} D_{\text{N}_2}.$$

Вводя численные величины: $Q = 13\,000$ кал (при 500°C), $D_{\text{N}_2} = 168\,000$ кал, получаем, что

$$A \geq 97\,000 \text{ кал.}$$

Между тем опыты Винтера привели к величине $A = 51\,000$ кал. Расхождение в $46\,000$ кал, очевидно, не может быть приписано ошибкам опыта.

Приведенный расчет подкрепляется тем соображением, что десорбция азота в атомном состоянии весьма мало вероятна, так как требует затраты большого количества энергии. Согласно господствующим в настоящее время представлениям, азот десорбируется с поверхности в виде молекул, причем энергия, выигрываемая при соединении атомов в молекулы, частично компенсирует энергию, затрачиваемую на разрыв связи атомов азота с железом, так что энергия активации оказывается меньшей, чем энергия разрыва связей.

В соответствии со сказанным скорость процесса распада определяется стадией $2\text{N}_{\text{адс}} \rightarrow \text{N}_{2\text{газ}}$ и, следовательно, в рамках тех представлений, которыми пользуется Винтер, должна быть пропорциональна θ_N^2 , т. е. пропорциональна вероятности найти два атома азота адсорбированными на соседних участках поверхности. Но тогда в соответствии с уравнением

(4) мы получим скорость процесса распада пропорциональной $\frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{H}_2}^3}$ в противоречии с экспериментальными данными, выражаемыми уравнением (1).

Мы убеждаемся, что простые лангмюровские представления об адсорбционной кинетике не дают возможности истолковать результаты Винтера. В настоящее время все более выясняется, что эти представления, базирующиеся на картине однородной поверхности и пренебрежении силами взаимодействия адсорбированных молекул друг с другом, не отображают опытных данных по адсорбционному равновесию и кинетике адсорбции на катализаторах. Истинные соотношения здесь передаются с значитель-

ным приближением следующей системой уравнений. Адсорбционное равновесие:

$$\theta = \frac{1}{f} \ln a_0 p \quad (5)$$

(θ — степень заполнения поверхности, p — равновесное давление, f и a_0 — постоянные).

Скорость адсорбции:

$$v = k_a P e^{-g} \quad (6)$$

(P — давление газа, k_a и g — постоянные).

Скорость десорбции:

$$w = k_d e^{h\theta} \quad (7)$$

(k_d и h — постоянные).

Уравнение (5) было получено Фрумкиным и Шлыгиным⁶ для равновесия водорода на платиновой черни посредством электрохимических измерений (методом поляризационных кривых). Уравнение (6) было найдено Зельдовичем и Рогинским^{7,8}. Рогинский⁸ показал широкую применимость этого уравнения. Уравнение (7) было найдено Лангмюром⁹ при изучении скорости испарения цезия и тория с вольфрама.

Эти уравнения тесно связаны между собой. Все они соответствуют тому, что вследствие неоднородности поверхности или действия значительных отталкивательных сил между адсорбированными частицами теплота адсорбции падает, а теплота активации адсорбции растет с заполнением поверхности. Если остановиться на предположении о неоднородности поверхности, то уравнение (5) соответствует тому, что число адсорбционных центров с теплотой адсорбции больше данной величины q зависит линейно от q . Оно передает область средних заполнений, когда наиболее слабо адсорбирующие центры практически свободны от газа, а наиболее сильно адсорбирующие — практически полностью заняты. При этом теплота адсорбции (дифференциальная) оказывается линейной функцией заполнения поверхности. Если далее принять, в соответствии с взглядами Поляни¹⁰, что изменение энергии активации при переходе от одного адсорбционного центра к другому должно составлять некоторую долю α от изменения теплового эффекта, аналогично известным соотношениям при кислотно-щелочном катализе, перенапряжении водорода и др., то энергия активации адсорбции также должна зависеть линейно от заполнения поверхности. Эта зависимость вместе с линейной зависимостью теплоты адсорбции приводит к уравнениям (6) и (7). Результат не зависит от того, происходит ли адсорбция в атомной или молекулярной форме.

Подробнее эти выводы будут рассмотрены в специальной статье М. Темкина.

Величины f , g и h связаны соотношениями:

$$\frac{g}{f} = \alpha, \quad (8)$$

$$\frac{h}{f} = \beta, \quad (9)$$

$$\alpha + \beta = 1, \quad (10)$$

где α имеет указанный выше смысл, β — соответствующая величина для соотношения между энергией активации десорбции и тепловым эффектом адсорбции.

Рогинский⁸ показал, что кинетика адсорбции азота на железном катализаторе, измеренная Эметом и Брунауером, весьма точно передается уравнением (6). Вследствие тесной связи между уравнениями (5), (6) и (7), нужно считать, что равновесие должно передаваться уравнением (5), а кине-

тика десорбции — уравнением (7). Действительно, опытные данные Эмета и Брунауэра для адсорбционного равновесия согласуются с уравнением (5). Эти авторы также нашли, что величина адсорбции из чистого азота и из равновесной смеси водорода, азота и аммиака — одинакова (при 450° и давлениях до 50 ат). Отсюда следует, что практически из смеси при температурах синтеза адсорбируется только азот.

Примем вместе с Винтером, что количество азота на поверхности определяется равновесием с водородом и аммиаком в газовой фазе. То давление азота, которое соответствовало бы равновесию $(P_{N_2})_{равн}$, дается равенством:

$$(P_{N_2 \text{ равн}}) = K' \frac{P_{NH_3}^2}{P_{H_2}^3}. \quad (11)$$

Эта величина определяет заполнение поверхности, согласно уравнению (5):

$$\theta = \frac{1}{f} \ln a_0 K' \frac{P_{NH_3}^2}{P_{H_2}^3}. \quad (12)$$

Подставляя эту величину θ в уравнение (7), получим:

$$w = k_d e^{\frac{h}{f} \ln a_0 K' \frac{P_{NH_3}^2}{P_{H_2}^3}} \quad (13)$$

или

$$w = k_2 \left(\frac{P_{NH_3}^2}{P_{H_2}^3} \right)^\beta. \quad (14)$$

Для согласования с опытными данными Винтера мы должны принять $\alpha = \beta = \frac{1}{2}$. Это значение α является весьма обычным (фольмеровская теория перенапряжения).

Шваб и Шмидт¹¹ нашли, что кинетика распада аммиака на платине выражается уравнением:

$$-\frac{dP_{NH_3}}{dt} = k \frac{P_{NH_3}^{1,4}}{P_{H_2}^{2,3}},$$

что весьма близко к

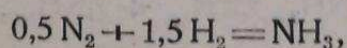
$$-\frac{dP_{NH_3}}{dt} = k \left(\frac{P_{NH_3}^2}{P_{H_2}^3} \right)^{0,73}.$$

Таким образом результат Шваба может быть истолкован, если принять $\beta = 0,73$.

Покажем теперь, что наше истолкование, в отличие от винтеровского, приводит к правильной величине кажущейся энергии активации. По уравнению (13) при $\frac{h}{f} = \frac{1}{2}$

$$w = k_d (a_0 K')^{\frac{1}{2}} \frac{P_{NH_3}}{P_{H_2}^{1,5}}.$$

Легко видеть, что $(K')^{\frac{1}{2}}$ пропорциональна $e^{-\frac{Q}{RT}}$, где Q — тепловой эффект процесса



k_d пропорциональна $e^{-\frac{A_d^0}{RT}}$, где A_d^0 — энергия активации десорбции при $\theta=0$, причем

$$A_d^0 = A_a^0 + q^0$$

(A_a^0 и q^0 — энергия активации адсорбции и теплота адсорбции при $\theta=0$). α_0 пропорциональна $e^{-\frac{q_0}{RT}}$. Таким образом кажущаяся энергия активации определяется равенством:

$$-A = -(A_a^0 + q^0) + 0,5 q^0 - Q$$

или

$$A = A_a^0 + 0,5 q^0 + Q.$$

При $\frac{h}{f} = \frac{1}{2}$ изменение q с θ вдвое больше изменения A_a , при этом они имеют противоположные знаки — q убывает с θ , а A_a — растет. Поэтому выражение для A сохраняет силу, если мы вместо A_a^0 и q^0 введем величины, соответствующие любому значению θ или средние величины, так что можно написать:

$$A = A_a + 0,5 q + Q,$$

где под A_a и q можно понимать средние величины.

Воспользуемся данными Эмета и Брунауэра: $q = 35\,000$, $A_a = 16\,000$, а также значением $Q = 13\,000$. Получаем $A = 46\,500$. Эта величина в отличие от той, к которой приводят представления Винтера ($A \geq 97\,000$), удовлетворительно согласуется с приведенной выше опытной величиной $A = 51\,000$, а также с величиной, вытекающей из наших опытов: $A = 40\,000$ (см. ниже).

Кинетика синтеза

Мы теперь можем получить уравнение для скорости синтеза, если степень заполнения поверхности, определяемую уравнением (12), введем в выражение для скорости адсорбции, т. е. в уравнение (6). Получим:

$$v = k_a P_{N_2} e^{-\frac{g}{f} \ln \alpha_0 K' \frac{P_{NH_3}^2}{P_{H_2}^3}} \quad (15)$$

или

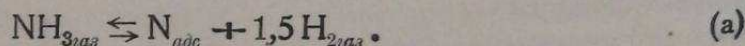
$$v = k_1 P_{N_2} \left(\frac{P_{H_2}^3}{P_{NH_3}^2} \right)^{\alpha} \quad (16)$$

Как показано выше, из данных Винтера следует, что для железа $\alpha = \frac{1}{2}$.

Таким образом мы приходим к уравнению:

$$v = k_1 \frac{P_{N_2} P_{H_2}^{1,5}}{P_{NH_3}} \quad (17)$$

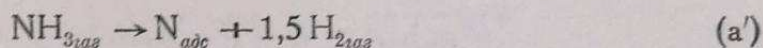
Тормозящее влияние аммиака на скорость синтеза уже ранее было отмечено Бентоном¹², анализировавшим опытные данные Ларсона и Таура¹³. Он истолковал его как результат сильной адсорбции аммиака на поверхности катализатора. С нашей точки зрения причина торможения реакции аммиаком другая — увеличение концентрации аммиака увеличивает количество азота на поверхности вследствие равновесия (а):



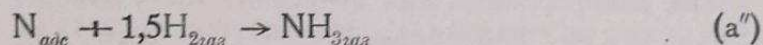
Аммиак как таковой не содержится на поверхности в заметных количествах.

На первый взгляд представление о сильной адсорбции аммиака на железных катализаторах находит себе подтверждение в опытах Усачева, Таракановой и Комарова¹⁴, наблюдавших кратковременное возрастание концентрации аммиака в газовой смеси при введении каталитических ядов. Этот эффект был истолкован как результат вытеснения аммиака с поверхности каталитическим ядом.

Однако в равной степени эффект Усачева и сотрудников может быть истолкован и с точки зрения развитой выше концепции. Адсорбция постороннего вещества (яда) на поверхности, содержащей известное количество азота, должна вызывать возрастание величины того давления азота, которое было бы в равновесии с данным количеством азота на поверхности, соответственно известным соотношениям при адсорбции смесей. Таким образом равновесие (а) должно сдвигаться, азот должен исчезать с поверхности и появляться в виде аммиака в газовой фазе. Другими словами, из двух быстрых процессов



и



процесс (а') замедляется или прекращается вследствие заполнения поверхности ядом, а процесс (а'') идет попрежнему быстро и приводит к возрастанию концентрации аммиака в газовой фазе за счет азота, бывшего ранее на поверхности. Это истолкование эффекта Усачева было выдвинуто М. Темкиным в 1936 г. в дискуссии по докладу М. Я. Кагана и Н. М. Морозова, обосновывавших сильную адсорбцию аммиака на аммиачных катализаторах результатами Усачева и Бентона. Оно нашло полное подтверждение в опытах Н. М. Морозова, проведенных в лаборатории М. Я. Кагана под влиянием этой дискуссии¹⁵. Оказалось, что если пропускать над катализатором в течение некоторого времени азото-водородную смесь, а затем заменить ее чистым азотом, то введение яда (кислорода) в качестве добавки к азоту не приводит к выделению аммиака. Но как только в газовую смесь вводится водород, немедленно наблюдается появление аммиака в газовой фазе. Эти опыты с несомненностью доказывают, что появление аммиака при эффекте Усачева есть результат процесса гидрирования адсорбированного азота.

Вернемся к уравнению (17). В обычных условиях мы не наблюдаем процесс синтеза настолько далеко от равновесия, чтобы можно было пренебречь обратным процессом. Таким образом, наблюдаемая суммарная скорость синтеза является разностью скоростей прямого и обратного процесса и должна выражаться уравнением:

$$\frac{dP_{\text{NH}_3}}{dt} = k_1 \frac{P_{\text{N}_2} P_{\text{H}_2}^{1,5}}{P_{\text{NH}_3}} - k_2 \frac{P_{\text{NH}_3}}{P_{\text{H}_2}^{1,5}}, \quad (18)$$

охватывающим и кинетику синтеза и кинетику распада (в условиях, исключающих образование фазы нитрида железа).

При равновесии $\frac{dP_{\text{NH}_3}}{dt} = 0$ и, следовательно,

$$\frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{N}_2} P_{\text{H}_2}^3} = \frac{k_1}{k_2}. \quad (19)$$

Вводя обычную константу равновесия с помощью уравнения

$$\frac{P_{\text{NH}_3}}{P_{\text{N}_2}^{0,5} P_{\text{H}_2}^{1,5}} = K_p, \quad (20)$$

находим, что

$$\frac{k_1}{k_2} = K_p^2 \quad (21)$$

Преобразуем уравнение (18) следующим образом. Обозначим попережнему через $(P_{\text{NH}_3})_{\text{равн}}$, то парциальное давление аммиака, которое отвечало бы равновесию с азотом и водородом при их парциальных давлениях P_{N_2} и P_{H_2} . Тогда

$$(P_{\text{NH}_3})_{\text{равн}}^2 = \frac{k_1}{k_2} P_{\text{N}_2} P_{\text{H}_2}^3, \quad (22)$$

и уравнение (18) дает:

$$\frac{d \frac{P_{\text{NH}_3}}{(P_{\text{NH}_3})_{\text{равн}}}}{dt} = \frac{k_2}{P_{\text{H}_2}^{1,5}} \left[\frac{(P_{\text{NH}_3})_{\text{равн}}}{P_{\text{NH}_3}} - \frac{P_{\text{NH}_3}}{(P_{\text{NH}_3})_{\text{равн}}} \right]. \quad (23)$$

Обычно в качестве характеристики работы аммиачных катализаторов применяют относительный выход, т. е. отношение выхода аммиака к выходу, соответствующему достижению равновесия при данных температуре и общем давлении. Эта величина, которую мы будем обозначать через x , не вполне равна отношению $\frac{P_{\text{NH}_3}}{(P_{\text{NH}_3})_{\text{равн}}}$, так как $(P_{\text{NH}_3})_{\text{равн}}$ определяется значениями P_{N_2} и P_{H_2} , соответствующими данной степени превращения и отличающимися от тех, которые соответствуют равновесию. Однако, если P_{NH_3} составляет лишь малую долю общего давления, можно для упрощения вычислений пренебречь изменением P_{N_2} и P_{H_2} во время реакции, т. е. считать $\frac{P_{\text{NH}_3}}{(P_{\text{NH}_3})_{\text{равн}}} = x$ и множитель перед скобками в правой части уравнения (23) постоянным; интегрирование уравнения

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_2}{P_{\text{H}_2}^{1,5}} \left(\frac{1}{x} - x \right) \quad (24)$$

дает

$$-\frac{1}{2} \frac{P_{\text{H}_2}^{1,5}}{t} \ln(1 - x^2) = k_2. \quad (25)$$

От времени соприкосновения t можно перейти к объемной скорости V , определяемой как отношение объема газа (приведенного к 0°C и 1 ат), прошедшего через катализатор в течение часа, к объему катализатора. В рассматриваемом приближении можно пренебречь изменением объема при реакции. Время контакта связано с объемной скоростью уравнением:

$$t = \frac{\varphi \cdot 273P}{TV}, \quad (26)$$

¹⁾ Может показаться, что уравнение (17) может быть получено из уравнения (1) и уравнения равновесия. Однако это не так. Можно написать различные уравнения для скорости синтеза, которые совместно с уравнением (1) дают уравнение равновесия. Для вывода существенно представление о механизме, приводящем к уравнению (1). Так, например, обращение механизма Винтера приводит к уравнению скорости синтеза $v = k_1 P_{\text{N}_2}^{0,5}$, согласующемуся также с требованиями термодинамики.

где φ обозначает свободный объем в единице объема катализатора (φ по Райдилу и Тэйлору близко к $\frac{1}{3}$). Кроме того, для смесей эквивалентного состава, обычно применяемых при синтезе,

$$P_{H_2} = 0,75P. \quad (27)$$

Уравнения (25), (26) и (27) дают:

$$k = -\frac{1}{2} P^{0,5} V \ln(1 - x^2), \quad (28)$$

где

$$k = \frac{273 \varphi k_2}{0,75^{1,5} T}. \quad (29)$$

Постоянная k в уравнении (28) должна зависеть только от температуры.

Для смесей неэквивалентного состава введем величину γ , характеризующую отклонение состава от эквивалентного

$$\gamma = \frac{P_{H_2}}{0,75P} \quad (30)$$

Тогда получим:

$$k = -\frac{1}{2} \gamma^{1,5} P^{0,5} V \ln(1 - x^2). \quad (31)$$

Уравнения (28) и (31) применимы к синтезу при атмосферном давлении, так как здесь выполняются предположения, сделанные при выводе их.

Проверка уравнений (28) и (31) явилась предметом экспериментальной части работы.

Методика эксперимента

Кинетика синтеза аммиака изучалась при атмосферном давлении проточным методом. В качестве катализатора служил технический железный катализатор, промотированный окисью алюминия и окисью калия. Электролитический водород и азот из бомбы смешивались в желаемой пропорции в градуированном газометре (объемом в 30 л) над водой. Устройство газометра обеспечивало сохранение постоянного давления в газометре, независимо от количества выпущенной газовой смеси (по типу сосуда Мариотта). Скорость газа вычислялась по длительности опыта и количеству пропущенного газа, для установления нужной скорости в приборе имелся реометр. Смесь газов осушалась серной кислотой и твердым едким кали, после чего проходила трубку, наполненную никелевым катализатором, нагретым до 350° , где она очищалась от кислорода, затем вновь осушалась серной кислотой и твердым едким кали и поступала в реакционную трубку. Весь прибор был сделан из стекла и не содержал каучуковых соединений. Медная реакционная трубка была присоединена на шлифе, залитом плицеином. Желаемая температура реакции достигалась погружением реакционной трубки в электрически обогреваемую баню с расплавленной смесью калиевой и натриевой селитры, непрерывно размешиваемой мешалкой. Температура бани измерялась ртутным термометром и медь-константановой термопарой. Она была постоянна в пределах одного градуса. Выход аммиака определялся поглощением его титрованным раствором кислоты с последующим оттитровыванием избытка кислоты.

Катализатор восстанавливался в токе водорода до тех пор, пока трубка с фосфорным ангидридом не переставала показывать увеличение в весе при пропускании отходящего водорода. Отсутствие привеса трубки с фосфорным ангидридом доказывало также полноту очистки газа от кислорода и паров воды. Восстановление велось при температуре около 450° и продолжалось около 60 час.

По окончании восстановления на катализаторе ставились опыты синтеза с постоянным составом смеси и постоянной объемной скоростью при температуре 400° до получения постоянных выходов. Выяснилось, что катализатор, восстановленный водородом, показывает первое время при обработке его азото-водородной смесью постепенное возрастание выхода, после чего выход становится при данных условиях постоянным.

В каждом опыте пропускалось сквозь катализатор не менее 10 л газовой смеси при условиях опыта, прежде чем пропускать измеренное количество газа (обычно 6 л) через поглотительный раствор для анализа. Каждый опыт повторялся.

Результаты опытов

Рассмотрение уравнения (18) сразу показывает, что максимальная скорость реакции соответствует составу смеси, отличному от эквивалентного. В начальной стадии процесса, когда содержание аммиака зна-

чительно меньше равновесного и обратная реакция разложения может не учитываться, максимальная скорость определяется максимумом произведения $P_{N_2} P_{H_2}^{1,5}$ или, обозначая содержание азота в смеси через u , максимум выражения $u(1-u)^{1,5}$. По обычным правилам дифференциального исчисления находим, что максимум лежит при $u=0,4$. Таким образом максимальная скорость в начальной стадии процесса соответствует составу $\frac{P_{H_2}}{P_{N_2}}=1,5$, а не эквивалентному составу $\frac{P_{H_2}}{P_{N_2}}=3$. Легко убедиться, однако, что разница в выходе очень невелика, а именно составляет лишь 6% от величины выхода.

По мере приближения выхода к равновесному оптимальный состав приближается к составу $P_{H_2}=3$, так как известно, что равновесный выход достигает максимума при эквивалентном составе.

Небольшое увеличение выхода, достигаемое при обогащении смеси азотом, было уже замечено ранее Козловым и Ивановым.

Первая серия опытов была поставлена для проверки этого вывода. Опыты производились при температуре 400° и объемных скоростях, близких к 30 000, при различных составах азото-водородной смеси.

В этих условиях выхода не превышали 0,1%, т. е. были малы по сравнению с равновесным выходом, составляющим при 400° и атмосферном давлении 0,457% для эквивалентной смеси. Табл. 1 дает результаты этих опытов. Каждая цифра выхода в таблице является средней из результатов двух опытов, кроме величины для состава $\frac{P_{H_2}}{P_{N_2}}=1,5$, являющейся средней из четырех опытов.

Таблица 1
Зависимость выхода от состава смеси
при 400°C и объемной скорости 30 000¹⁾

$\frac{P_{H_2}}{P_{N_2}}$	Выход NH_3 в объемных %
0,5	0,073
1,0	0,094
1,5	0,099
3,1	0,092
6,1	0,082
8,5	0,069

Как видно из табл. 1, опыт подтверждает сделанный выше вывод. Мы не использовали данных этой серии опытов для вычисления константы скорости, так как она характеризуется несколько пониженными выходами по сравнению с опытами второй серии, что указывает на возможное частичное отравление катализатора.

Результаты второй серии опытов представлены в табл. 2. Все величины выхода являются средними из результатов двух опытов. Значения k , приведенные в таблице, вычислены по уравнениям (28) и (31).

Значение k при 450° и $V=9100$ взято в скобки, так как здесь выход настолько близок к равновесному, что вычисление константы делается очень неточным.

Таблица показывает удовлетворительное постоянство константы скорости при изменении объемной скорости и состава смеси.

Принимая во внимание лишь опыты с эквивалентными смесями и отбрасывая значение k , заключенное в скобки, находим следующие средние значения k :

$$\text{При } 400^\circ \quad k = 1,04 \cdot 10^3,$$

$$,, \quad 450^\circ \quad k = 7,78 \cdot 10^3.$$

¹⁾ В найденные выхода внесены небольшие исправления на отклонение скоростей от 30 000.

Таблица 2

Зависимость выхода аммиака от объемной скорости, температура и состава смеси

Темпе- ратура	Объемная скорость V	$\frac{P_{H_2}}{P_{N_2}}$	Выход NH_3 в %	Относительный выход x	Константа скорости k
400	13 450	2,93	0,155	0,373	$1,0 \cdot 10^3$
400	20 550	3,0	0,133	0,320	$1,10 \cdot 10^3$
400	29 550	3,0	0,107	0,258	$1,01 \cdot 10^3$
400	29 700	1,48	0,111	0,294	$0,96 \cdot 10^3$
400	30 600	6,0	0,0925	0,259	$1,21 \cdot 10^3$
450	29 800	3,0	0,134	0,629	$7,73 \cdot 10^3$
450	20 000	3,0	0,157	0,738	$7,84 \cdot 10^3$
450	9 100	3,0	0,199	0,934	$(9,30 \cdot 10^3)$

Из этих величин можно вычислить кажущуюся энергию активации процесса. К константе скорости распада k_2 приложимо уравнение Аррениуса.

Принимая во внимание уравнение (29), находим, что k должна зависеть от температуры следующим образом:

$$k = \frac{B}{T} e^{-A/RT}, \quad (32)$$

где B — постоянная величина.

Исключая B , получаем уравнение:

$$A = 4,57 \frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2} \lg_{10} \frac{k_1 T_1}{k_2 T_2},$$

дающее при подстановке вышеприведенных значений k , $A = 40\,000$ кал. Величина A , хотя и вычислена из скорости синтеза, является кажущейся энергией активации распада, так как она характеризует температурную зависимость величины k_2 .

Опыты Хрисмана¹⁰ по разложению аммиака на катализаторе того же типа, что и наш (железо, промотированное окисью алюминия и окисью калия), дали энергию активации распада 39 700 кал в полном согласии с нашим результатом. Как уже указывалось выше, Винтер для непромотированного железа получил несколько более высокую величину: 51 000 кал.

Для нахождения кажущейся энергии активации синтеза, т. е. величины, характеризующей изменение константы k_1 с температурой, из величины A нужно вычесть $2Q = 26\,000$ кал, как нетрудно видеть из уравнения (21). Кажущаяся энергия активации синтеза равна, следовательно, 14 000 кал.

Синтез аммиака при давлениях, превышающих атмосферное

Приближенное интегрирование уравнения (18), использованное выше, не применимо при давлениях выше атмосферного.

Проведем интегрирование уравнения (18) без упрощающих предположений для процесса, идущего при постоянном давлении. При этом мы

ограничимся случаем эквивалентной смеси $\left(\frac{P_{H_2}}{P_{N_2}}=3\right)$. Обозначим молярную дробь аммиака в смеси через z

$$z = \frac{P_{NH_3}}{P}, \quad (33)$$

где P — общее давление. Тогда

$$\left. \begin{aligned} P_{H_2} &= \frac{3}{4} P(1-z), \\ P_{N_2} &= \frac{1}{4} P(1-z), \\ P_{NH_3} &= Pz, \end{aligned} \right\} \quad (34)$$

и уравнение (18) дает:

$$\frac{dz}{dt} = k_1 \frac{1}{4} \left(\frac{3}{4}\right)^{1,5} P^{0,5} \frac{(1-z)^{2,5}}{z} - k_2 \left(\frac{3}{4}\right)^{-1,5} P^{-1,5} \frac{z}{(1-z)^{1,5}}$$

или

$$\frac{dz}{dt} = k_2 \left(\frac{3}{4}\right)^{-1,5} P^{-1,5} \left[\frac{k_1}{k_2} \frac{1}{4} \left(\frac{3}{4}\right)^3 P^2 \frac{(1-z)^{2,5}}{z} - \frac{z}{(1-z)^{1,5}} \right]. \quad (35)$$

Равновесный выход $z_{равн}$ при данных условиях, на основании уравнений (20) и (34) определяется уравнением:

$$\frac{z_{равн}}{(1-z_{равн})^2} = L, \quad (36)$$

где

$$L = \left(\frac{1}{4}\right)^{0,5} \left(\frac{3}{4}\right)^{1,5} PK_P \quad (37)$$

или (см. уравнение 21)

$$L = \left(\frac{1}{4}\right)^{0,5} \left(\frac{3}{4}\right)^{1,5} P \left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{0,5}.$$

Таким образом вместо уравнения (35) получаем:

$$\frac{dz}{dt} = k_2 \left(\frac{3}{4}\right)^{-1,5} P^{-1,5} \left[L^2 \frac{(1-z)^{2,5}}{z} - \frac{z}{(1-z)^{1,5}} \right]. \quad (38)$$

В качестве независимой переменной введем вместо времени соприкосновения с катализатором t объемную скорость V , определение которой дано выше. Если бы процесс происходил без изменения объема, то связь этих величин определялась бы уравнением (26). В нашем случае протекание реакции связано с уменьшением объема. Мы будем определять объемную скорость по начальному объему азото-водородной смеси (объемная скорость на входе). Легко убедиться, что если начальный объем азото-водородной смеси был равен U_0 , а объем, занимаемый смесью при том же давлении после того, как в смеси образовалось количество аммиака, характеризующееся молярной дробью z , равен U_z , то

$$\frac{U_z}{U_0} = \frac{1}{1+z}. \quad (39)$$

Пусть на катализатор в течение часа поступает объем U_0 газовой смеси и выходит объем U_z с содержанием NH_3 , равным z . Объем катализатора пусть равен W . Тогда объемная скорость на входе определяется уравнением:

$$V_0 = \frac{U_0}{W}. \quad (40)$$

Увеличим объем катализатора на бесконечно малую величину dW . Тогда время контакта возрастет на

$$dt = \frac{\varphi \cdot 273 P}{T} \frac{dW}{U_z}, \quad (41)$$

как видно из уравнения (26).

Из уравнений (41) и (39) получаем:

$$dt = \frac{\varphi \cdot 273 P}{T} \frac{dW}{U_0} (1+z), \quad (42)$$

а так как по уравнению (40)

$$\frac{dW}{U_0} = d\left(\frac{1}{V_0}\right), \quad (43)$$

то

$$dt = \frac{\varphi \cdot 273 P}{T} (1+z) d\left(\frac{1}{V_0}\right). \quad (44)$$

Подставляя это выражение для dt в уравнение (38), получим:

$$\frac{dz}{d\left(\frac{1}{V_0}\right)} = \frac{\varphi \cdot 273 P}{T} (1+z) k_2 \left(\frac{3}{4}\right)^{-1,5} P^{-1,5} \left[L^2 \frac{(1-z)^{2,5}}{z} - \frac{z}{(1-z)^{1,5}} \right], \quad (45)$$

или, вводя постоянную k с помощью уравнения (29),

$$\frac{dz}{d\left(\frac{1}{V_0}\right)} = k P^{-0,5} (1+z) \left[L^2 \frac{(1-z)^{2,5}}{z} - \frac{z}{(1-z)^{1,5}} \right]. \quad (46)$$

Интегрирование уравнения (46) дает:

$$k = P^{0,5} V_0 \int_0^z \frac{dz}{(1+z) \left[L^2 \frac{(1-z)^{2,5}}{z} - \frac{z}{(1-z)^{1,5}} \right]}$$

или

$$k = P^{0,5} V_0 \int_0^z \frac{z (1-z)^{1,5} dz}{(1+z) [L^2 (1-z)^4 - z^2]}. \quad (47)$$

Если опытные значения выходов даны в зависимости от объемной скорости на выходе V_z , то для вычисления k нужно воспользоваться соотношением:

$$V_0 = V_z (1+z), \quad (48)$$

вытекающим из уравнения (39).

Точное аналитическое вычисление интеграла в уравнении (47)

$$I(z) = \int_0^z \frac{z (1-z)^{1,5} dz}{(1+z) [L^2 (1-z)^4 - z^2]} \quad (49)$$

слишком громоздко и проще пользоваться методами численного интегрирования, например формулой Симпсона. Если z не слишком велико, так что можно пренебречь членами порядка z^2 в сравнении с единицей, удерживая члены порядка z , то можно легко осуществить приближенное интегрирование.

Мы можем написать:

$$I(z) \approx \int_0^z \frac{z(1-2,5z) dz}{L^2(1-2z)^2 - z^2} = \int_0^z \frac{z(1-2,5z) dz}{[L(1-2z)+z][L(1-2z)-z]}.$$

Интегрирование обычным путем дает:

$$I(z) = \frac{1}{1-4L^2} \left\{ 2,5z + \frac{L + \frac{1}{L} + 2,5}{2\left(2 - \frac{1}{L}\right)} \ln \left[1 - \left(2 - \frac{1}{L}\right)z \right] - \right. \\ \left. - \frac{L + \frac{1}{L} - 2,5}{2\left(2 + \frac{1}{L}\right)} \ln \left[1 - \left(2 + \frac{1}{L}\right)z \right] \right\}. \quad (50)$$

Для проверки уравнения кинетики синтеза при давлениях выше атмосферного мы воспользуемся данными Ларсона и Таура¹³, относящимися к железному катализатору, промотированному окисью алюминия и окисью калия.

В табл. 3 приведены данные этих авторов для температуры 420° и вычисленные по ним константы скорости.

В таблице приведены также значения равновесных выходов (соответствующих $V_z = 0$), вычисленные по данным Ларсона и Доджа¹⁷. Эти значения использованы для вычисления величины L . Константы вычислены по уравнению:

$$k = P^{0,5} V_z (1+z) I(z), \quad (51)$$

причем $I(z)$ определяется уравнением (50).

Таблица 3

Синтез NH_3 при 420° по данным Ларсона и Таура

Давление в атм Р	Объемная скорость на выходе V_z	Объемный процент NH_3 100%	Константа скорости k
10	0	2,98	—
10	5 000	2,65	$1,1 \cdot 10^4$
10	10 000	2,19	$1,1 \cdot 10^4$
10	20 000	1,71	$1,1 \cdot 10^4$
10	40 000	1,35	$1,1 \cdot 10^4$
31,6	0	8,48	—
31,6	5 000	6,65	$1,0 \cdot 10^4$
31,6	10 000	5,46	$1,1 \cdot 10^4$
31,6	20 000	4,24	$1,2 \cdot 10^4$
31,6	40 000	2,88 ¹⁾	$1,0 \cdot 10^4$

Как видно из таблицы, данные хорошо согласуются с уравнением. В табл. 4 приведены данные тех же авторов, равновесные выходы, и вычисленные константы скорости для температуры 450°. Значения z , составляющие больше 90% от равновесного выхода, не использованы для расчета константы скорости, так как дают ненадежные результаты — небольшая ошибка в величине z дает сильное изменение k . Так, при $P = 31,6$ атм и $V_z = 5000$, Ларсон и Таур нашли значения z 0,0585 и 0,0600. Первая величина дает $k = 2,9 \cdot 10^4$,

а вторая $k = 3,9 \cdot 10^4$. Таким образом, изменение выхода на 2,6% меняет константу на 35%.

Из табл. 4 видно, что в то время как константы при 10 и 31,6 атм удовлетворительно согласуются между собой, данные для 100 атм приводят к более низким значениям константы. Надо, однако, учесть, что опыты при 100 атм производились не в том аппарате, в каком производились опыты при 10 и 31,6 атм, и различие в условиях восстановления катализатора могло привести к различию в активности.

В общем можно заключить, что опытные данные Ларсона и Таура удовлетворительно согласуются с уравнением (18).

При давлениях, применяемых в технике — 300 атм и выше, необходимо учесть отклонение поведения газов от идеальных газовых законов. По-

¹⁾ Эта величина вычислена по относительному выходу, приведенному Ларсоном и Тауром, так как величина процента аммиака, приведенная в их таблице, является очевидной опечаткой.

этому выведенные выше уравнения не могут быть применены без соответствующих усложнений. В уравнении (18) парциальные давления должны быть заменены на летучести, и кроме того постоянные k_1 и k_2 при больших давлениях должны зависеть от давления.

Таблица 4

Синтез NH_3 при 450° по данным Ларсона и Таура

Давление в атм Р	Объемная скорость на выходе V_z	Объемный процент NH_3 100z	Константа скорости k
1	0	0,209	—
1	5 000	0,220	—
10	0	2,11	—
10	5 000	2,10	—
10	10 000	1,95	—
10	20 000	1,71	$3,2 \cdot 10^4$
10	40 000	1,50	$4,1 \cdot 10^4$
31,6	0	6,13	—
31,6	5 000	5,85	—
31,6	10 000	(6,00)	—
		5,41	$3,5 \cdot 10^4$
31,6	20 000	4,66	$4,0 \cdot 10^4$
31,6	40 000	3,71	$4,1 \cdot 10^4$
100	0	16,43	—
100	5 000	14,10	$1,9 \cdot 10^4$
100	10 000	11,60	$1,9 \cdot 10^4$
100	20 000	9,50	$2,3 \cdot 10^4$
100	40 000	7,00	$2,3 \cdot 10^7$

Соотношения весьма упрощаются, однако, если ограничиться рассмотрением малых степеней превращения. При этом состав смеси мало меняется, так что можно считать коэффициенты активности газов постоянными. Если выход аммиака мал по сравнению с равновесным, то можно пренебречь обрат-

Таблица 5

Синтез аммиака на катализаторе Казале при 400° и 800 ат

Объемная скорость V	% NH_3 в газе 100z	$z^2 V$
15 000	4,6	32
32 100	3,3	35
45 000	2,4	26
60 000	2,1	26

ной реакцией. Таким образом и при больших давлениях в случае малых степеней превращения применимо уравнение (17), однако, k_1 будет зависеть от давления. Так как степень превращения мала, то P_{N_2} и P_{H_2} можно считать постоянными. Из уравнения (17) следует тогда, что $P_{\text{NH}_3}^2$ должно быть пропорционально t , а следовательно, произведение $P_{\text{NH}_3}^2 V$ или $z^2 V$ должно быть постоянно.

В табл. 5 приведены данные Камзолкина, Ярлыкова и Красильщикова, полученные в Научно-исследовательском институте азота для катализатора типа Казале. Из таблицы видно, что действительно величина $z^2 V$ приблизительно постоянна.

Постоянство произведения $z^2 V$ показывает, что скорость синтеза обратно пропорциональна парциальному давлению аммиака, — факт, отмеченный уже Бентоном.

Оптимальные условия процесса синтеза

Уравнение (18) может быть применено для нахождения оптимальных условий ведения процесса синтеза аммиака. Разумеется, значения констант скорости будут различны для различных образцов катализатора, однако, ряд следствий уравнения (18) не зависит от численного значения констант, а лишь от формы уравнения.

Рассмотрим вопрос об оптимальной температуре процесса. Фаузер указал, что при синтезе аммиака наиболее выгодной является температура, падающая вдоль каталитической массы.

Действительно, легко видеть, что пока содержание аммиака в газовой смеси мало, высокая температура обеспечит наибольшую скорость реакции. По мере возрастания содержания аммиака в газе, приближение к равновесию ограничивает возможность дальнейшего течения процесса, и более низкая температура является более выгодной. Фаузер

производил расчет оптимальной температурной кривой, пользуясь предложенным эмпирическим уравнением для скорости реакции. Уравнение (18) позволяет решить эту задачу в простой и наглядной форме. Найдем температуру, при которой процесс идет с максимальной скоростью, как функцию содержания аммиака.

Так как

$$k_1 = b_1 e^{-\frac{A'}{RT}}, \quad k_2 = b_2 e^{-\frac{A}{RT}} \quad (52)$$

(A' — кажущаяся энергия активации синтеза), находим, что

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{dP_{\text{NH}_3}}{dt} \right) = \left(k_1 \frac{P_{\text{N}_2} P_{\text{H}_2}^{1,5}}{P_{\text{NH}_3}} A' - k_2 \frac{P_{\text{NH}_3}}{P_{\text{H}_2}^{1,5}} A \right) \frac{1}{RT^2}.$$

Условие максимума

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{dP_{\text{NH}_3}}{dt} \right) = 0$$

дает

$$\frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{N}_2} P_{\text{H}_2}^3} = \frac{k_1 A'}{k_2 A}$$

(второе решение: $T = \infty$ соответствует максимальной скорости разложения), или согласно уравнению (21)

$$\frac{P_{\text{NH}_3}}{P_{\text{N}_2}^{0,5} P_{\text{H}_2}^{1,5}} \sqrt{\frac{A}{A'}} = K_p. \quad (53)$$

Таким образом для смеси с заданными парциальными давлениями NH_3 , N_2 и H_2 максимальная скорость будет достигаться при той температуре, при которой константа равновесия равна $\frac{P_{\text{NH}_3}}{P_{\text{N}_2} P_{\text{H}_2}^{1,5}} \sqrt{\frac{A}{A'}}$. Если содержание аммиака невелико, то этот результат можно выразить в еще более наглядной форме. Именно, можно сказать, что если процесс проводится при оптимальной температуре, то величина $P_{\text{NH}_3} \sqrt{\frac{A}{A'}}$ является равновесным выходом, соответствующим данной температуре.

Отношение содержания аммиака к равновесному, т. е. величина относительного выхода, равно, следовательно $\sqrt{\frac{A'}{A}}$. Таким образом процесс должен проводиться не при постоянной температуре, а при постоянном относительном выходе.

Пользуясь вычисленными выше значениями $A = 40\,000$ кал и $A' = 14\,000$ кал, находим, что $\sqrt{\frac{A'}{A}} = 0,59$.

Заметим, что эти выводы не зависят от пропорции азота и водорода в исходной смеси. Вопрос об оптимальном составе рассмотрен выше.

Целесообразно ограничиться этими краткими соображениями, учитывая что уравнение (18) не может быть строго применимо к синтезу при больших давлениях, так как оно не принимает во внимание отклонений поведения реальных газов от простых газовых законов.

Выводы

При синтезе аммиака на железе определяющей скоростью стадией суммарного процесса является процесс активированной адсорбции азота на поверхности, свободной от адсорбированного азота. Количество азота на поверхности определяется равновесием с водородом и аммиаком

в газовой фазе, так как гидрирование адсорбированного азота в аммиак протекает быстро.

Скорость разложения аммиака определяется скоростью десорбции азота. Уравнение, полученное Винтером для скорости разложения аммиака (1), не может быть истолковано на основе простых лагмюровских представлений, т. е. при предположении, что поверхность однородна и силами взаимодействия между адсорбированными молекулами можно пренебречь.

Для неоднородной поверхности или при наличии отталкивательных сил между адсорбированными молекулами в области средних заполнений поверхности применимы уравнения для адсорбционного равновесия и скоростей адсорбции и десорбции, отличные от обычных уравнений Лангмюра, а именно ур-ния (5)–(10). С помощью этих уравнений может быть выведено уравнение Винтера, причем, в отличие от первоначального винтеровского толкования этого уравнения, предлагаемый вывод дает совпадение между теоретически вычисленной и опытной энергией активации.

Те же уравнения дают уравнение для скорости синтеза (16), причем из результатов Винтера следует, что $a = 0,5$.

Развитые представления дают новое истолкование тормозящего действия аммиака при синтезе, а также эффекта, открытого Усачевым.

Скорость синтеза с учетом обратного процесса выражается уравнением (18).

Это уравнение подтверждается экспериментальными данными авторов, а также данными Ларсона и Таура. Кажущаяся энергия активации процесса синтеза равна $\sim 14\,000$ кал, процесса распада $\sim 40\,000$ кал.

Анализ уравнения (18) дает возможность сделать выводы об оптимальных условиях ведения процесса (оптимальные температурные условия, оптимальный состав газовой смеси)¹⁾.

Москва
Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Лаборатория химической кинетики

Поступило в редакцию
1 февраля 1939 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Франкенбургер, Успехи химии, **2**, 700, 1933 (русс. перев.).
2. Taylor, J. Am. Chem. Soc., **53**, 578, 1931.
3. Emmet, Brunauer, J. Am. Chem. Soc., **56**, 35, 1934.
4. М. Темкин, Журнал физич. химии, **11**, 169, 1938.
5. Winter, Z. physik. Chem., **13**, 401, 1931.
6. Frumkin, Slygin, Acta Physicochimica URSS, **3**, 791, 1935.
7. Zeldowitsch, Acta Physicochimica URSS, **1**, 449, 1934.
8. Рогинский, Сборник „Проблемы кинетики и катализа“, III, ОНТИ, Л., 1937. Статья „Адсорбция и катализ“.
9. Langmuir, J. Am. Chem. Soc., **54**, 2798, 1932; Журнал физич. химии, **6**, 161, 1935.
10. M. G. Evans, Polanyi, Trans. Farad. Soc., **32**, 1333, 1936.
11. Schwab, Schmidt, Z. physik. Chem., **3**, 337, 1929.
12. Benton, Ind. Eng. Chem., **19**, 494, 1927.
13. Larson, Tour, Chem. Met. Eng., **26**, 647, 1922.
14. Ussatshew, Tarakanowa, Komarow, Z. Elektrochem., **40**, 647, 1934.
15. Morozov, Kagan, Acta Physicochimica URSS, **8**, 549, 1938.
16. Chrisman, Acta Physicochimica URSS, **4**, 899, 1936.
17. Larson, Dodge, J. Am. Chem. Soc., **45**, 2918, 1923.

¹⁾ Работа была доложена на Конференции молодых научных работников Физико-химического института им. Карпова в мае 1938 г. (см. „Успехи химии“, **7**, 1092, 1938).
Журнал физ. химии, т. XIII, вып. 7