

Г.Бремер, К.-П.Вендландт

ВВЕДЕНИЕ В ГЕТЕРОГЕННЫЙ КАТАЛИЗ

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»

Heinrich Bremier
Klaus-Peter Wendlandt

HETEROGENE KATALYSE

EINE EINFÜHRUNG

Akademie-Verlag · Berlin

Г.Бремер, К.-П.Вендландт

ВВЕДЕНИЕ В ГЕТЕРОГЕННЫЙ КАТАЛИЗ

Перевод с немецкого

д-ра хим. наук, проф. В. М. ГРЯЗНОВА

Издательство «Мир»·Москва 1981

Руководство авторов из ГДР, в котором четко излагаются наиболее важные аспекты адсорбции, гетерогенного катализа и гетерогенно-каталитических реакций. Приведены примеры использования современных методов исследования для выяснения характера взаимодействия молекул, адсорбированных поверхностью твердого тела или реагирующих с ней. Рассмотрены теоретические представления о гетерогенном катализе и некоторые промышленные процессы.

Книга предназначена для студентов, аспирантов и преподавателей химических и химико-технологических вузов, а также для специалистов, работающих в области гетерогенного катализа.

Редакция литературы по химии

1805000000

© Akademie-Verlag-Berlin 1978

Б 20503-082

82-81, ч. 1

© Перевод на русский язык, «Мир»,

041(01)-81

Генрих Бремер, Клаус-Петер Вендландт

ВВЕДЕНИЕ В ГЕТЕРОГЕННЫЙ КАТАЛИЗ

Научный редактор В. Н. Шеманина. Мл. научный редактор Н. Н. Устякова. Художник А. А. Дюков. Художественный редактор М. Н. Кузьмина. Технический редактор Е. В. Ящук. Корректоры Е. В. Жевракова, Л. Д. Панова.

ИБ № 2611

Сдано в набор 02.03.81. Подписано к печати 23.09.81. Формат 60×90¹/₁₆. Бумага типографская № 2. Гарнитура литературная. Печать высокая. Объем 5 бум. л. Усл. печ. 10. Усл. кр.-отт. 10,14. Уч.-изд. л. 8,78. Изд. № 3/1170. Тираж 4000 экз. Зак. 164. Цена 1 р. 10 к.

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР». Москва, 1-й Рижский пер., 2.

Ярославский полиграфкомбинат Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. 150014, Ярославль, ул. Свободы, 97.

От переводчика

Гетерогенный катализ играет решающую роль во многих отраслях промышленности — химической, нефтеперерабатывающей и нефтехимической, медицинской и пищевой. Широким фронтом ведутся исследования фундаментальных проблем катализа и работы, направленные на совершенствование отдельных катализаторов. В результате с каждым годом возрастает объем информации о катализаторах и каталитических процессах, а следовательно, и количество посвященных этому важнейшему вопросу монографий. Известно немало книг, охватывающих лишь некоторые каталитические процессы или какой-то один класс катализаторов. Наряду с такими монографиями необходимо издавать также небольшие по объему вводные курсы катализа. Именно они помогут читателю, впервые знакомящемуся с этой областью науки, не утонуть в подробностях, а специалисту — оценить возможности новых методов исследования катализаторов и каталитических реакций, сопоставить область, в которой он работает, с другими областями.

Настоящая книга посвящена физико-химическим аспектам гетерогенного катализа. Изложение материала ведется в логической последовательности — от основных понятий к методам изучения поверхности катализатора и адсорбированных частиц, от этих данных и кинетики гетерогенно-каталитических реакций к представлениям об их механизмах и природе активных центров катализаторов. Все эти вопросы рассматриваются главным образом на примерах промышленно важных катализаторов и каталитических процессов.

В книге отражены результаты исследований самих авторов, а в основе удачного подбора излагаемого материала и четкого его представления лежит многолетний опыт чтения курса лекций по гетерогенному катализу в Высшей технической шко-

ле им. Карла Шорлеммера в Лейна-Мерзебурге. Широкая эрудиция авторов, их умение кратко и четко осветить как теоретические проблемы катализа, так и методики исследования делают эту небольшую книгу весьма полезной для студентов, аспирантов, сотрудников заводских лабораторий и научно-исследовательских институтов.

В. Грязнов

Предисловие к русскому изданию

Вряд ли найдется химик, который в своей профессиональной деятельности не пользуется хотя бы основными сведениями о катализе. Важная роль отведена каталитическим процессам в соответствующих курсах учебных заведений и в научных исследованиях в СССР, где сформировался ряд научных школ, внесших существенный вклад в развитие этой области химии.

За последнее время мы имели возможность работать совместно со многими учеными этих научных школ, узнали и оценили высокий уровень их исследований. Поэтому нас особенно радует решение издательства «Мир» перевести на русский язык нашу небольшую книгу. Шлем наилучшие пожелания читателям.

Особую признательность выражаем инициаторам перевода академикам О. А. Реутову и Х. М. Миначеву и переводчику, профессору В. М. Грязнову. Мы признательны также за предоставленную нам возможность устранить некоторые недочеты немецкого издания.

*Г. Бремер
К.-П. Вендландт*

Предисловие

Гетерогенно-каталитические процессы всегда играли важную роль в химической промышленности. Именно поэтому химики и технологи постоянно встречаются с проблемами гетерогенного катализа. Настоящая книга может служить руководством для студентов и молодых научных сотрудников, работающих в области гетерогенного катализа, и позволит получить общие сведения о нем. Собранный материал излагается на основе опыта, накопленного авторами при чтении курса лекций по гетерогенному катализу в Высшей технической школе им. Карла Шорлеммера в Лейна-Мерзебурге. Курс гетерогенного катализа на протяжении ряда лет является важной составной частью учебного плана по химической технологии.

Ввиду небольшого объема книги многие важные разделы в ней опущены или освещены недостаточно полно. Это касается, например, методов эксперимента и способов осуществления промышленных гетерогенно-каталитических процессов. Для более глубокого изучения интересующимся читателям рекомендуется список монографий и оригинальных статей, приведенный в конце книги.

В основу книги положены физико-химические аспекты действия твердых катализаторов. Некоторые из изложенных теоретических представлений следует рассматривать критически. Однако мы надеемся, что после изучения этого вводного курса читатель убедится в надежности научных основ гетерогенного катализа, без знания которых практик в настоящее время работать успешно не может.

Мы выражаем свою признательность коллегам с кафедры гетерогенного катализа отделения химии Высшей технической школы им. Карла Шорлеммера, в особенности профессору З. Энгельсу, за плодотворные дискуссии.

*Г Бремер
К.-П. Вендландт*

ВВЕДЕНИЕ

Уже при первых систематических научных исследованиях химии столкнулись с замечательным, сначала казавшимся странным явлением — действием на протекание целого ряда реакций веществ, которые сами в этих превращениях, по-видимому, не участвуют. Наряду с другими к таким процессам относятся превращение крахмала в сахар (Парментье, 1781) и этерификация уксусной кислоты (Шееле, 1797) в присутствии разбавленных кислот, дегидратация спиртов на глине (Пристли, 1783, Дейхманн, 1797), влияние оксидов азота на окисление диоксида серы (Дезорм, Клеман, 1806), разложение аммиака и перекиси водорода под влиянием различных твердых тел (Тенар, 1813—1818), окисление углеводов до оксида углерода и водорода при комнатной температуре в присутствии платины (Дэви, 1817, Доберейнер, 1821).

Общий характер всех этих явлений первым обнаружил Митчерлих и предложил объединить их понятием «контактное действие». Почти одновременно, в 1835 г. Берцелиус в своей классической работе рассмотрел известные к тому времени разрозненные факты, касающиеся каталитических реакций, с единой позиции о существовании некоторой «каталитической силы»*, исходящей от определенных веществ — катализаторов.

Интерпретация каталитических процессов с точки зрения кинетики реакций была дана в начале нашего века; особую роль сыграли кинетические исследования Оствальда и Боденштейна и работы Вант-Гоффа. По определению Оствальда, катализатором является вещество, которое, не входя в конечные продукты химической реакции, изменяет ее скорость. Катализатор может ускорить только термодинамически возможную реакцию. Любое увеличение константы скорости прямой реакции связано с соответствующим увеличением константы скорости обратной реакции, поэтому при действии катализатора термодинамическое равновесие не нарушается. Данные реаген-

* Этим понятием Берцелиус воспользовался для словесной характеристики явлений, а не для его физической интерпретации.

ты могут участвовать в различных реакциях и образовывать разные конечные продукты. Выбор подходящего катализатора позволяет сделать преобладающим один из нескольких возможных путей реакции и обеспечивает желаемую избирательность реакции.

Подобно тому как химические реакции подразделяются на гомогенные и гетерогенные, различают гомогенный и гетерогенный катализ. К гетерогенному катализу относят процессы, в которых катализатор и реагент находятся в разных фазах и реакция происходит на границе раздела этих фаз. В дальнейшем основное внимание будет уделено процессам взаимодействия газообразных или жидких реагентов с твердым катализатором, которые имеют наибольшее практическое значение.

Виды взаимодействий между твердым телом и адсорбированными на нем молекулами настолько же многообразны, как и возможности взаимодействия веществ вообще. Именно поэтому в настоящее время нет и, очевидно, нельзя ожидать появления завершенной теории катализа. Однако проведенные исследования углубили понимание механизмов некоторых каталитических реакций. Если в прошлом отдельные катализаторы были подобраны чисто эмпирически (Габер исследовал около 20 тыс. различных веществ в поисках первого промышленного контакта для синтеза аммиака), то имеющиеся в настоящее время сведения о каталитических процессах дают ученому критерии предварительного выбора катализатора и указывают пути создания эффективных каталитических систем.

Первые процессы большого промышленного значения с использованием катализаторов были разработаны еще в прошлом веке: получение хлора окислением хлористого водорода на сульфате меди (процесс Дикона) и окисление диоксида серы на платине. Дорогую платину в последнем процессе вскоре заменили оксидом железа, а с 20-х годов стал известен используемый до настоящего времени нанесенный катализатор $V_2O_5-K_2SO_4$. Этот катализатор в ГДР в ближайшее время должен быть заменен активным катализатором на основе оксида ванадия. В 1913 г. в Людвигсхафене и в 1916 г. на заводе Лейна в Мерзебурге были пущены первые установки для синтеза аммиака из элементов по методу Габера — Боша на железном катализаторе. К тому времени монооксид азота, необходимый для производства селитры, уже получали окислением аммиака на платиновых сетках.

В 20-е годы были разработаны каталитические процессы получения высококачественных моторных топлив и смазочных материалов и синтеза нефтехимических продуктов. С 1940 г. после разработок Гудри термический крекинг был вытеснен каталитическим.

Таблица 1

Гетерогенно-каталитические реакции

Реакция	Катализатор	Температура реакции, К
<i>Реакции на кислотных и основных оксидах</i>		
Крекинг углеводородов	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ MgO/SiO_2	700—830
Алкилирование толуола в ксилол метанолом или диметилловым эфиром	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$	520—620
Синтез спиртов (например, этанола и изопропилового спирта) гидратацией олефинов	H_3PO_4 на SiO_2 или активированном угле	570
Олигомеризация олефинов	H_3PO_4 на SiO_2	470
Алкилирование ароматических углеводородов олефинами (например, бензола тетрапропиленом)	H_3PO_4 на SiO_2	470
Дегидратация бутандиола в бутадиев	$(\text{NaPO}_3)_x$	540
Превращение жирных кислот с аммиаком в нитрилы (например, получение динитрила адипиновой кислоты) и спиртов с аммиаком в амины	Al_2O_3	570—670
Конверсия сульфоксида углерода	Al_2O_3	420
Алкилирование фенола метанолом в <i>о</i> -крезол и 2,6-диметилфенол	MgO	570—670
Получение бутадиев из этанола (по Лебедеву)	MgO/SiO_2	670
<i>Реакции окисления</i>		
Окисление бензола или <i>n</i> -бутилена в маленовый ангидрид	V_2O_5 на носителе	670—720
Окисление <i>о</i> -ксилола или нафталина во фталевый ангидрид	V_2O_5 на носителе	670—720
Окисление дуrola в пиромеллитовый ангидрид	V_2O_5 на носителе	670—720
Окисление диоксида серы в триоксид серы	V_2O_5 на носителе	670—720
Окисление аммиака в оксиды азота	Pt/Rh	1000—1200
Окисление этилена в оксид этилена	Ag	470—520
Окисление метанола в формальдегид	Ag	870
Окисление пропиленa в акролеин	Cu на носителе	620
Окисление хлористого водорода в хлор (по Дикону)	CuCl_2 на носителе	670—720
Окислительное хлорирование этилена или этана в 1,2-дихлорэтан	CuCl_2 на носителе	570
Окисление <i>n</i> -бутилена в уксусную кислоту	$\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$	520—570
Окислительный аммонолиз толуола в бензонитрил	$\text{V}_2\text{O}_5(\text{MoO}_3)$	670—720
пропиленa в акрилонитрил и изобутиленa в метакрилонитрил	$\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{MoO}_3/\text{P}_2\text{O}_5$	670—720
метана в синильную кислоту (по Андрусову)	Pt/Rh	1000—1300

Продолжение табл. 1

Реакция	Катализатор	Температура реакции, К
<i>Реакции гидрирования и дегидрирования</i>		
Избирательное гидрирование ацетиленовых углеводородов в этиленовые	Pd на Al_2O_3	270—320
Гидрирование фенола в циклогексано́л	Ni на Al_2O_3	450—520
Восстановление нитрилов в амины (например, динитрила адипиновой кислоты в гексаметилендиамин)	Co или Ni на Al_2O_3	370—470
Гидрирование бутиндиола-1,4 в бутандиол-1,4	Ni/Cu/ Cr_2O_3	470
Гидрирование альдегидов или кетонов в спирты (например, альдоля в бутандиол-1,3)	Ni на SiO_2	370—420
Гидроочистка	$\text{NiS}/\text{WS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CoS}/\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	570—670
Гидрирование нафталина в тетралин	Ni	460
Отверждение жиров (гидрирование ненасыщенных жирных кислот)	Ni	420—470
Деструктивное гидрирование бутилового эфира жирной кислоты в жирный спирт	CuO/ZnO	470
Синтез Фишера — Тропша (C_{10} — C_{50} -парафинов)	$\text{Co}/\text{ThO}_2/\text{MgO}$	470
Синтез метанола при низком давлении (60 атм)	$\text{CuO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$	520—580
Синтез метанола при высоком давлении (200—300 атм)	$\text{ZnO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$	620—680
Конверсия оксида углерода при высокой температуре	$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$	620
Конверсия оксида углерода при низкой температуре	$\text{ZnO}/\text{CuO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$	520
Метанирование оксида углерода	Ni/ Cr_2O_3	420
Реформинг природного газа и бензина с паром	Ni на CaCO_3	1000—1200
Синтез аммиака	$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (+ K_2O)	700—800
Получение аллилового спирта из акролеина и изопропилового спирта межмолекулярным переносом гидрид-ионов	MgO/ZnO	670
Дегидрирование спиртов (изопропилового спирта в ацетон, бутанола-2 в метилэтилкетон, циклогексанола в циклогексанон)	ZnO	620—700
Дегидрирование этилбензола в стирол	Fe_3O_4	750—900
Дегидрирование парафинов в олефины	Pt или Pd на носителе	650—750
Дегидрирование бутана в бутадие́н	$\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	820—920
<i>Реакции на бифункциональных катализаторах</i>		
Реформинг тяжелого бензина	$\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3(+\text{F})$	700—840
Гидрокрекинг керосина	$\text{Pd}(\text{Pt}, \text{Ni}, \text{Mo})/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$	650—800

Продолжение табл. 1

Реакция	Катализатор	Температура реакции, К
Изомеризация <i>n</i> -пентана и <i>n</i> -гексана	Pt/Al ₂ O ₃ , Pt/Al ₂ O ₃ /SiO ₂	650—750
Дегидроциклизация <i>n</i> -гексана в бензол и <i>n</i> -гептана в толуол	Pt/Al ₂ O ₃ /SiO ₂ , Cr ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ /K ₂ O	700—850
Изомеризация <i>m</i> -ксилола и этилбензола	Pt/Al ₂ O ₃ /SiO ₂	700—820
Деалкилирование толуола	MoO ₃ /Al ₂ O ₃ /SiO ₂	800—900
Диспропорционирование толуола в бензол и ксилол	Pt/Al ₂ O ₃ /SiO ₂	700—820
<i>Другие гетерогенно-каталитические реакции</i>		
<i>а) Реакции на солях</i>		
Синтез винилхлорида из ацетилена и хлористого водорода	HgCl ₂ на активированном угле	400—450
Синтез винилацетата из ацетилена и уксусной кислоты	Zn(CH ₃ COO) ₂ на активированном угле	450—500
Получение метилхлорида из метанола и хлористого водорода	ZnCl ₂ на активированном угле	520
Дегидрохлорирование тетрахлорэтана в трихлорэтан	BaCl ₂	500—600
Синтез из ацетилена и формальдегида бутиндиола-1,4 как промежуточного продукта для получения пропаргилового спирта	Cu ₂ C ₂	400
<i>б) Реакции, катализируемые комплексами (аналогичные соответствующим гомогенным реакциям)</i>		
Диспропорционирование олефинов (например, пропилена в этилен и бутен)	WO ₃ /SiO ₂ , MoO ₃ /Al ₂ O ₃	350—480
Олигомеризация олефинов	Ni/Al ₂ O ₃ /SiO ₂	480—600
Полимеризация этилена при среднем давлении (30—50 атм)	Cr ₂ O ₃ /MoO ₃	420—450
Полимеризация при низком давлении на катализаторах Циглера—Натта	α -TiCl ₃ /Al(C ₂ H ₅) ₃	300

В 1950 г. в нефтепереработку были внедрены в больших масштабах процессы реформинга, гидроочистки и гидрокрекинга.

В настоящее время, по оценке Борескова, около 70% всей химической продукции получают каталитическими методами, а в современных производствах объем выпускаемой таким путем продукции приближается к 90%.

В табл. 1 приведен ряд гетерогенно-каталитических реакций, имеющих наибольшее значение для химической промышленности.

Из данных табл. 1 уже можно сделать общий вывод о том, что оксиды с полупроводниковыми свойствами и металлы катализируют реакции окисления — восстановления. Твердые тела с кислотными (основными) поверхностными группами являются каталитически активными по отношению к реакциям, которые протекают по кислотно-основному механизму. Возможные механизмы гетерогенно-каталитических реакций и способы воздействия на них твердых катализаторов обсуждаются в гл. 6—8.

Для понимания того, как протекают гетерогенно-каталитические реакции, необходимо рассмотреть целый ряд факторов. В общем виде скорость реакции на твердом катализаторе можно описать уравнением

$$r = r_s S = A e^{-\frac{E_A}{RT}} F(c), \quad (1.1)$$

где r — скорость реакции; r_s — скорость реакции, отнесенная к единице поверхности; S — площадь поверхности катализатора; A — предэкспоненциальный множитель, учитывающий вероятность взаимодействия реагента с катализатором; $F(c)$ — функция, характеризующая влияние концентрации на скорость реакции; E_A — энергия активации реакции.

Вероятность взаимодействия реагента с катализатором пропорциональна величине поверхности твердого тела. Поэтому для сравнения активностей различных катализаторов следует пользоваться скоростями реакций или константами скорости, отнесенными к единице площади поверхности. Отсюда вытекает необходимость экспериментального определения площади поверх-

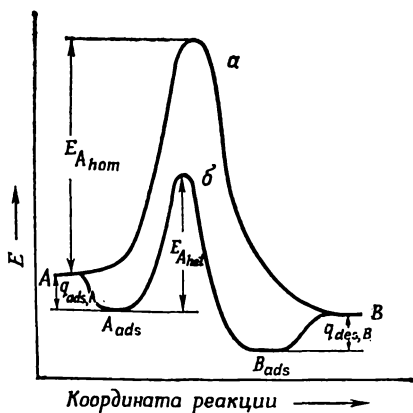


Рис. 1. Упрощенная энергетическая схема протекания экзотермической реакции без катализатора (а) и гетерогенно-каталитической реакции (б) $A \rightarrow B$.

$E_{A\text{ hom}}$ — энергия активации некаталитической реакции; $E_{A\text{ het}}$ — энергия активации реакции на поверхности катализатора; $q_{\text{ads}, A}$ — теплота адсорбции вещества А; $q_{\text{des}, B}$ — теплота десорбции вещества В.

ности, которому посвящена гл. 2. Влияние концентрации на скорость реакции будет обсуждаться в разд. «Кинетика» (гл. 4) и «Диффузия» (гл. 5).

Важнейшим проявлением каталитического действия является уменьшение энергии активации реакции под влиянием катализатора. На рис. 1 представлена энергетическая схема реакции $A \rightarrow B$ при ее гомогенном протекании без катализатора (кривая *a*) и в присутствии гетерогенного катализатора (кривая *б*).

Первой стадией гетерогенно-каталитической реакции является адсорбция молекул A на катализаторе с выделением теплоты адсорбции $q_{\text{ads}, A}$. Затем происходит поверхностная реакция, энергия активации которой равна $E_{A, \text{het}}$, и десорбция продукта реакции B . Особый интерес представляет природа адсорбированных комплексов A_{ads} , вступающих в реакцию на поверхности (см. гл. 3).

Из энергетической схемы каталитической реакции (см. рис. 1) видно, что очень прочная адсорбция молекул на поверхности катализатора вследствие большого вклада теплоты адсорбции может увеличить энергию активации поверхностной реакции $E_{A, \text{het}}$ и в предельном случае воспрепятствовать реакции. Однако адсорбция необходима для активации молекул и протекания каталитической реакции. Следовательно, высокоактивная каталитическая система должна обладать оптимальной — не слишком сильной или слабой — адсорбционной способностью (см. разд. 8.2).

Энергетическая схема каталитической реакции может быть усложнена, если стадию адсорбции или десорбции также требуется активировать. Соответствующие энергетические барьеры могут оказаться близкими к энергии активации поверхностной реакции и даже превысить ее. Тогда эти стадии одни или наряду с поверхностной реакцией будут определять скорость всего процесса (см. разд. 4.3, 4.4 и 8.2).

В гл. 9 обсуждается действие катализаторов на некоторые важные в промышленном отношении реакции. Будет показано, как при рассмотрении каталитической системы следует принимать во внимание сочетание отдельных факторов, которые описаны в предыдущих главах.

ПОВЕРХНОСТЬ, ПОРИСТОСТЬ И ТЕКСТУРА

2.1. Удельная поверхность

Твердые катализаторы воздействуют на реакцию своей поверхностью, и каталитическую активность данного твердого тела для ее оценки целесообразно отнести к величине его поверхности. В связи с этим необходимо экспериментально определять удельную поверхность, т. е. площадь поверхности твердого тела, приходящуюся на единицу его массы. При разработке катализатора обычно стремятся обеспечить высокую активность на единицу массы путем увеличения как каталитической активности единицы поверхности, так и удельной поверхности. Высокую удельную поверхность обеспечивает пористая структура твердых тел. Стенки пор, уходящих от внешней поверхности в глубь зерна катализатора, образуют так называемую внутреннюю поверхность, которая для пористых катализаторов составляет основную долю общей поверхности.

Конечно, поры могут использоваться в ходе каталитической реакции только при их доступности для реагентов, т. е. если диаметр пор больше, чем эффективный диаметр реагирующих молекул. Если же диффузия молекул в порах происходит медленнее, чем превращение на поверхности стенок пор, то скорость каталитической реакции уменьшится, а для сложных реакций может измениться избирательность. Таким образом, при целенаправленной разработке катализатора необходим анализ влияния текстуры на его свойства.

В табл. 2 приведены значения удельной поверхности некоторых катализаторов и носителей катализаторов. Для различных твердых тел площадь поверхности может составлять от нескольких десятых до нескольких сотен квадратных метров на грамм ($\text{м}^2/\text{г}$). Удельная поверхность зависит от многих параметров и может быть увеличена введением добавок, например окиси алюминия к железному катализатору. Различные кристаллические модификации обладают разными удельными поверхностями ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$). Термическая обработка уменьшает площадь поверхности вследствие рекристаллизации.

Таблица 2

Сравнение удельных поверхностей некоторых твердых тел

Катализатор	Удельная поверхность, м ² /г
Fe	0,6
Fe + 10% Al ₂ O ₃	11
ZnO	1,6
α-Al ₂ O ₃	5
γ-Al ₂ O ₃ , прогретая при 750 К	215
γ-Al ₂ O ₃ , прогретая при 900 К	145
Al ₂ O ₃ /Cr ₂ O ₃	160
Al ₂ O ₃ /SiO ₂ (рентгеноаморфный)	400
Цеолит (кристаллический алюмосиликат)	400—800
Активированный уголь	800
Активированный уголь/HgCl ₂	700

Для определения значения удельной поверхности S обычно измеряют объем газа, который при адсорбции образует на поверхности твердого тела мономолекулярный слой. Расчет S ведется по уравнению

$$S = \frac{a_m N_L V_m}{W V_0}, \quad (2.1)$$

где N_L — число Лошмидта; V_0 — мольный объем газа при нормальных условиях температуры и давления; V_m — приведенный к нормальным условиям объем газа, необходимый для заполнения адсорбционного мономолекулярного слоя; W — навеска катализатора; a_m — площадь, занимаемая адсорбированной молекулой.

Количество газа, адсорбированного твердым телом, измеряют волюметрическим и гравиметрическим методами.

Широко распространено определение количества газа, необходимого для образования мономолекулярного слоя, по низкотемпературной адсорбции с помощью уравнения Брунауэра, Эммета и Теллера (БЭТ). При выводе этого уравнения были использованы следующие модельные представления:

- Адсорбция считается локализованной.
- На каждом центре находится только одна адсорбированная молекула.
- Адсорбция происходит с образованием полимолекулярных слоев.
- Каждая адсорбированная молекула, находящаяся в n -м слое, является центром адсорбции для молекулы слоя $(n+1)$. Взаимодействия между адсорбированными молекулами одного слоя не учитываются.

д. Поверхность энергетически однородна, теплота адсорбции в первом слое не зависит от степени заполнения.

е. Начиная со второго слоя теплота адсорбции равна теплоте конденсации газа.

Простейшую форму уравнения БЭТ, называемую также бесконечной из-за бесконечно большого числа адсорбированных слоев, возможного согласно описанной выше модели, можно представить как

$$V_{\text{ads}} = \frac{V_m c p}{p_0 (1 - p/p_0)(1 - p/p_0 + c p/p_0)}, \quad (2.2)$$

где p — равновесное давление адсорбата; p_0 — давление насыщенного пара адсорбата при температуре эксперимента; c — зависящая от температуры константа, характеризующая адсорбат и адсорбент; V_{ads} — объем газа, адсорбированного при равновесном давлении p .

Уравнение БЭТ обычно применимо при отношении p/p_0 в пределах от 0,05 до 0,35.

Величину V_m находим графически или вычисляем по линеаризованному уравнению БЭТ:

$$\frac{p/p_0}{V_{\text{ads}}(1 - p/p_0)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{c-1}{V_m c} \frac{p}{p_0}, \quad (2.3)$$

$$y = a + bx,$$

$$V_m = \frac{1}{a + b}.$$

Линейная зависимость, соответствующая уравнению (2.3), представлена на рис. 2.

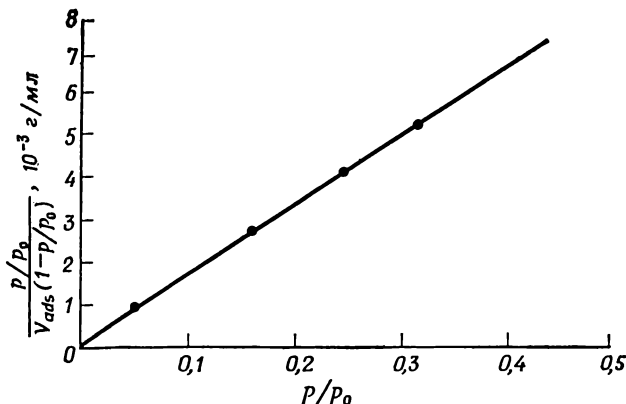


Рис. 2. Прямая, соответствующая линейной форме уравнения БЭТ, которая получена по одной изотерме адсорбции азота при температуре 77,4 К.

При изучении полислоистой физической адсорбции с целью измерения площади поверхности используют азот, гелий, криптон, бутан и другие газы. При этом определяют часть поверхности, которая доступна для соответствующих молекул. Сравнение значений, полученных с молекулами различной величины, позволяет оценить степень доступности внутренней поверхности (метод зондов).

Поскольку при физической адсорбции взаимодействия между поверхностью твердого тела и адсорбированными молекулами относительно слабы, температура адсорбции должна быть близка к температуре кипения адсорбата. При измерениях адсорбции азота адсорбционный сосуд охлаждают жидким азотом.

В константу c уравнения БЭТ входят многие физические величины:

$$c = \frac{a_1 b_2}{a_2 b_1} \exp \frac{q_m - q_{VL}}{RT}, \quad (2.4)$$

где q_m — теплота адсорбции для первого монослоя; q_{VL} — теплота конденсации адсорбата; a_1, b_1, a_2, b_2 — предэкспоненциальные множители уравнений скоростей адсорбции (a_1) и десорбции (b_1) для первого адсорбционного слоя, конденсации (a_2) и испарения (b_2) для второго и последующих слоев.

Зная величину $a_1 b_2 / a_2 b_1$, которую часто принимают близкой к 1, можно вычислить теплоту адсорбции q_m . Если теплота адсорбции q_m велика, то и константа c будет очень большой, как видно из уравнения (2.4). В этом случае уравнение (2.3) можно представить в виде

$$\frac{p/p_0}{V_{ads}(1 - p/p_0)} = \frac{1}{V_m} \frac{p}{p_0}, \quad (2.5)$$

откуда

$$V_m = V_{ads} \left(1 - \frac{p}{p_0} \right). \quad (2.6)$$

Это упрощение является основой метода одной точки. Измерение только одной пары значений p и V_{ads} уже позволяет вычислить площадь поверхности.

Однако уравнение БЭТ имеет смысл применять только тогда, когда на экспериментально определяемых изотермах обнаруживается переход от преимущественного образования монослоя к полислоистой адсорбции, т. е. при $q_m > q_{VL}$ и $c \gg 1$. Это имеет место для всех изотерм типа II и для некоторых изотерм типа IV по классификации Брунауэра и др., которая представлена на рис. 3.

Изотерма типа I количественно описывается уравнением Лэнгмюра. Изотерма типа II является S-образной, что харак-

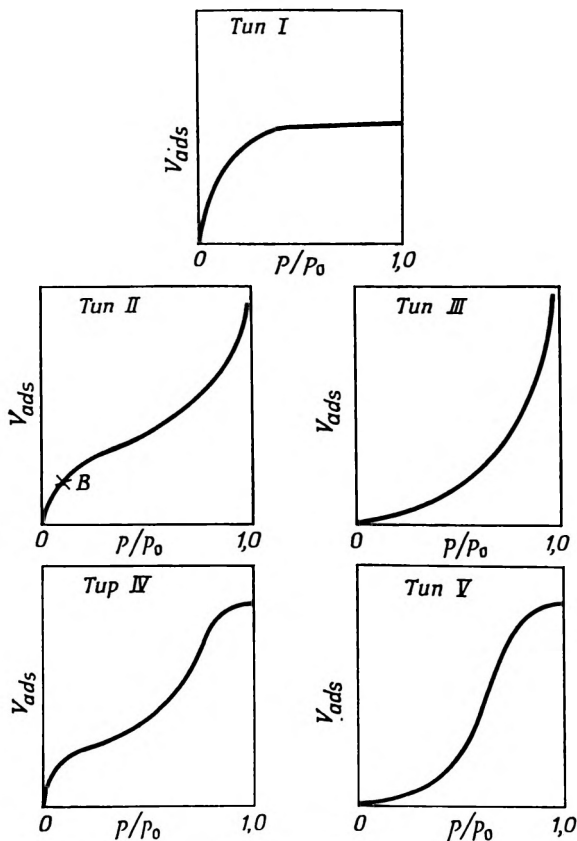


Рис. 3. Классификация изотерм адсорбции (Brunauer S., Deming L., Deming W., Teller E., J. Am. Chem. Soc., 62, 1723 (1940)).

Точкой *B* на графике типа II показан переход от образования преимущественно мономолекулярного слоя к полимолекулярной адсорбции.

терно для полислоистой адсорбции. Изотермы типов III и V соответствуют случаям, когда энергия, выделяющаяся при образовании монослоя, мало отличается от энергии полислоистой адсорбции, а силы притяжения между адсорбированными молекулами и поверхностью меньше, чем силы взаимодействия между адсорбированными молекулами. Изотерма типа V характеризует высокопористые тела. Ход кривой при больших относительных давлениях p/p_0 обусловлен завершением конденсации в порах. Например, изотерма типа V была получена для адсорбции водяного пара на активированном угле при 373 К, изотермы типа III — для систем водяной пар — графит и бром — силика-

гель. Подобно тому как изотерма типа III сменяется изотермой типа V при переходе к пористому адсорбату, из изотермы типа II для пористого адсорбента получается изотерма типа IV; например, при адсорбции паров бензола на геле оксида железа.

Метод БЭТ не применим к особо микропористым твердым телам, таким, как активированный уголь и цеолиты, поскольку для них получаются завышенные величины поверхности вследствие заполнения микропор уже при малых относительных давлениях. Для определения поверхности таких адсорбентов нужно использовать другие модельные представления. Оказалась продуктивной обработка данных низкотемпературной адсорбции на особо микропористых твердых телах с помощью уравнения изотермы (см. разд. 3.3), выведенного Дубининым на основе потенциальной теории Поляни.

2.2. Пористость и текстура

Как уже упоминалось выше, твердые катализаторы часто (но не всегда) являются пористыми. Доля общего объема зерен катализатора, приходящаяся на объем пор, называется пористостью. Геометрические величины, характеризующие объем

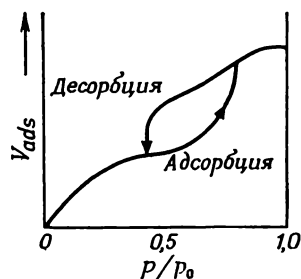


Рис. 4. Схема изотермы адсорбции на пористом твердом теле.

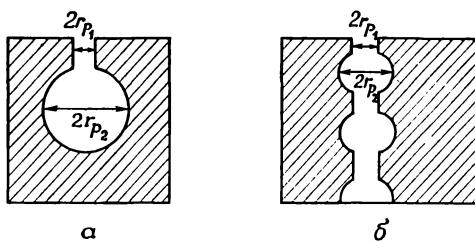


Рис. 5. Формы пор типа Е по де Буру.

а — поры «чернильницы», часто обнаруживаемые, например, в катализаторах крекинга; б — поры, встречающиеся в пористых стеклах.

пор, объединяются понятием текстуры. К ним относятся величина пор, распределение пор по радиусу, форма пор.

При измерениях полной изотермы адсорбции на пористом твердом теле часто находят, что кривая адсорбции не совпадает с кривой десорбции при относительных давлениях $p/p_0 > 0,4$ (рис. 4). Этот гистерезис обусловлен капиллярной конденсацией в порах, которую можно пояснить такой моделью. Рассмотрим пору в форме чернильницы, разрез которой представлен на рис. 5, а. С увеличением парциального давления адсорбата при физической адсорбции сначала заполняется широкая часть поры и газовая фаза оказывается в равновесии с поверхностью жидкости в капилляре радиуса r_{p_1} . Соотношение между равновесным давлением p и радиусом поры r_p количественно описывается уравнением Кельвина:

$$\ln p/p_0 = - \frac{2\sigma V_{ML} \cos \varphi}{r_p RT}, \quad (2.7)$$

где V_{ML} — мольный объем адсорбата в жидком состоянии; σ — поверхностное натяжение; φ — угол смачивания.

Подставив в (2.7) константы азота, получим уравнение

$$\ln p/p_0 = - \frac{0,977 \text{ нм}}{r_p}. \quad (2.8)$$

Радиусу широкой части поры r_{p_1} соответствует большее равновесное давление p_2 . Если после завершения адсорбции, т. е. после заполнения всего объема поры, понижением давления начать десорбцию, то опорожнение поры будет происходить только при меньшем давлении, чем равновесное давление p_1 , соответствующее радиусу r_{p_1} . Так как $r_{p_1} < r_{p_2}$, из уравнения Кельвина следует, что $p_1 < p_2$, и десорбция произойдет только при более низком давлении, чем конденсация в поре. По десорбционной ветви изотермы с помощью уравнения Кельвина можно вычислить радиус отверстия поры*.

Вид петли гистерезиса позволяет сделать дополнительные заключения о форме пор. Крутой спуск десорбционной ветви (см. рис. 4) соответствует практически одинаковым радиусам отверстий пор, а пологий спуск адсорбционной ветви указывает на широкий спектр значений этих радиусов. По классификации де Бура такая форма петли гистерезиса относится к типу E, которому соответствуют формы пор, изображенные на рис. 5.

* При точном расчете следует учесть, что после удаления адсорбата, сконденсированного в поре, стенки поры еще покрыты мономолекулярным адсорбционным слоем. Истинный радиус поры в этом случае на толщину адсорбционного слоя больше значения r_p , вычисленного описанным методом.

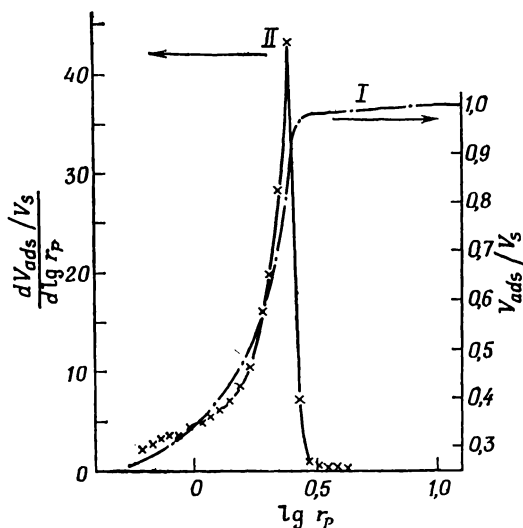


Рис. 6. Структурная кривая (I) и кривая распределения объема пор (II) катализатора $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ (радиус пор r_p в нм).

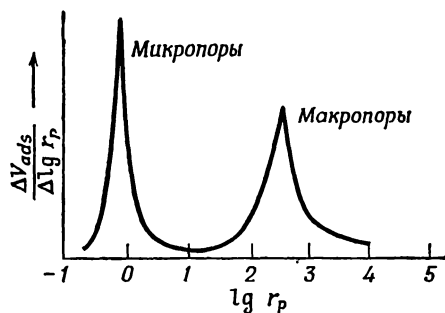


Рис. 7. Распределение объема пор $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (радиус пор r_p в нм).

Согласно уравнению Кельвина, каждой точке изотермы адсорбции отвечает некоторое значение r_p . Поэтому из изотермы адсорбции $V_{\text{ads}} = f(p)$ можно получить так называемую структурную кривую $V_{\text{ads}} = f(r_p)$. На рис. 6 структурная кривая I представлена в координатах $V_{\text{ads}} = f(\lg r_p)$. Первая производная структурной кривой дает кривую распределения объема пор по их радиусам $dV/dr_p = f(r_p)$. В примере, показанном на рис. 6, наибольшая доля пор имеет радиус около 3 нм. Обработка изотерм физической адсорбции с помощью уравнения Кельвина позволяет определять радиус пор в пределах 1,5—30 нм.

Для определения радиусов более крупных пор адсорбентов, поверхность которых не смачивается ртутью, используют ртутную порометрию. По этому методу измеряют объем ртути, вда-

ленной в поры при определенном давлении, которое связано с радиусом пор соотношением

$$p = - \frac{2\sigma \cos \varphi}{r_p}. \quad (2.9)$$

С помощью ртутного поромера определяют радиусы пор от 7,5 до 7500 нм при нижнем пределе давления 0,1 МПа. Новый поромер высокого давления позволяет измерять поры радиусом от 2,5 нм.

Оба описанных метода измерений радиусов и объемов пор хорошо дополняют друг друга. Функция распределения объема пор для $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$, показанная на рис. 7, получена в области микропор по низкотемпературной адсорбции с помощью формулы Кельвина, а макропоры были измерены ртутным поромером. Как и многие пористые катализаторы, $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ имеет два максимума на кривой распределения объема пор. Основную долю внутренней поверхности зерен катализатора образуют *мезопоры* и еще меньшие *микропоры*. Через *макропоры* во время реакции осуществляется перенос молекул к внутренней поверхности твердого тела, поэтому макропоры называют транспортными порами.

Другие параметры, которые характеризуют физические свойства катализаторов, сведены в табл. 3.

Таблица 3

Часто применяемые физические характеристики катализаторов

Характеристика	Обозначение	Определение
Кажущаяся плотность	ρ_k	Вытесненный объем в ртути («ртутная плотность»)
Удельный объем зерна	V_k	$1/\rho_k$
Истинная плотность	ρ_f	Вытесненный объем в гелии («гелиевая плотность»)
Удельный объем скелета	V_f	$1/\rho_f$
Объем пор	V_p	$V_p = V_k - V_f$
Насыпная масса	G_s	Масса катализатора
Пористость, %	ε	Объем $(V_p/V_k) \cdot 100$
Средний радиус пор	\bar{r}_p	$2V_p/S$
Микропоры		$r_p < 10 \text{ нм}$
Мезопоры		$10 \text{ нм} < r_p < 100 \text{ нм}$
Макропоры		$r_p > 100 \text{ нм}$

Кажущаяся плотность представляет собой отношение массы катализатора к объему, который вытесняет твердое тело при погружении в ртуть. Ртуть не смачивает твердые катализаторы,

за исключением металлов, и при атмосферном давлении не проникает в их поры. Наоборот, атомы гелия заполняют все поры, и объем гелия, вытесненного катализатором, характеризует объем каркаса зерен. Средний радиус пор вычисляется в предположении, что поры имеют цилиндрическую форму.

2.3. Определение площади поверхности компонентов катализаторов на носителях

Многие катализаторы получают нанесением активных компонентов на носитель — оксид алюминия, алюмосиликат, силикагель, активированный уголь, асбест, керамику и др. Нередко носитель и сам обладает каталитической активностью. Например, оксид алюминия является катализатором некоторых реакций. Благодаря нанесению на носитель оксида или металла обеспечивается высокая удельная поверхность этих компонентов. К катализаторам на носителях относятся такие промышленно важные системы, как палладий на оксиде алюминия, никель на силикагеле, платина на алюмосиликате, оксид хрома на оксиде алюминия.

Площадь поверхности нанесенных компонентов необходимо знать для правильной оценки или выбора катализатора и способа его приготовления. Общую поверхность и носителя и активных компонентов определяют физическими методами, например по низкотемпературной адсорбции. Для измерения площади поверхности активных компонентов используют хемосорбционные и радиохимические методы. При хемосорбционном определении поверхности выбирают такие газы, которые адсорбируются только активными компонентами, и не могут адсорбироваться носителем.

Хемосорбция является насыщаемой, так как происходит до покрытия поверхности мономолекулярным слоем. При известной стехиометрии адсорбционных комплексов, образующих мономолекулярный слой, можно вычислить количество атомов активного компонента, которые находятся на поверхности. Степень дисперсности активного компонента определяют как отношение числа его поверхностных атомов к их общему числу, найденному по массе нанесенного компонента. Площадь поверхности активного компонента можно определить по уравнению (2.1), зная площадь, занимаемую одной молекулой адсорбата. По массе нанесенного металлического компонента и площади его поверхности вычисляют среднюю величину его кристаллитов.

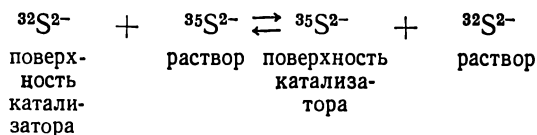
Некоторые часто используемые хемосорбционные методы определения поверхности нанесенного компонента указаны в табл. 4. При 298 К на оксиде алюминия, являющемся носителем в системах $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$, $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, адсорбируется пре-

Таблица 4

**Некоторые методы определения поверхности
активного компонента катализатора**

Катализатор	Адсорбат
Pd/носитель	CO
Pt/носитель	H ₂
Cr ₂ O ₃ /носитель	O ₂
Сульфид/носитель	³⁵ S ²⁻ (изотопный обмен)

небрежимо малая доля CO, H₂ или O₂. Поэтому число молей адсорбированного газа прямо пропорционально площади поверхности активного компонента. Удельную поверхность гидрирующего компонента сульфидных катализаторов гидроочистки, таких, как NiS/MoS₂ на Al₂O₃, можно определить методом изотопного обмена ³⁵S²⁻. Изучаемый катализатор обрабатывают в статической системе сульфидным раствором, содержащим ионы ³⁵S²⁻. По числу молей сульфид-ионов, поглощенных катализатором в результате ионного обмена



определяем число сульфид-ионов, находящихся на поверхности катализатора, и соответственно площадь поверхности сульфидного компонента.

АДСОРБЦИЯ И ХЕМОСОРБЦИЯ

Адсорбционные процессы имеют важное практическое значение. Роль адсорбции в гетерогенном катализе определяется тем, что по меньшей мере одно из веществ, участвующих в каждой каталитической реакции, должно быть адсорбировано и реакция протекает в адсорбционном слое. Изучение механизма гетерогенно-каталитических реакций нельзя отделить также от изучения процесса адсорбции.

Процесс адсорбции можно описать следующим уравнением:

Адсорбент + Адсорбат \rightleftharpoons Адсорбционный комплекс.

Адсорбционный комплекс образуется при взаимодействии *адсорбента* (катализатора) и уже адсорбированной формы *адсорбата*. *Адсорбцией* называется процесс взаимодействия адсорбата с поверхностью адсорбента.

Понятие *сорбция* охватывает как адсорбцию, так и абсорбцию. Оба этих процесса происходят, например, в системе H_2-Pd . Адсорбцию подразделяют на *хемосорбцию* и *физическую адсорбцию*. Переход между физической адсорбцией и хемосорбцией не является четким, и это деление в известной степени произвольно. Чтобы отличить физическую адсорбцию от хемосорбции, тщательно изучают адсорбат и применяют другие, специфические критерии, приведенные в табл. 5 (см. разд. 3.3).

Силы, обуславливающие притяжение адсорбата и адсорбента, соответствуют известным типам взаимодействия между атомами и молекулами:

дисперсионные силы,
силы отталкивания,
диполь-дипольные взаимодействия,
валентные силы (кулоновские и ковалентные).

Если и адсорбат и адсорбент неполярны, то между ними проявляются только дисперсионные силы и силы отталкивания, характерные для физической адсорбции. Хемосорбцию обуславливают валентные силы. При высоких степенях покрытия и малых

Таблица 5

Критерии для разграничения различных типов адсорбции

Критерий	Хемосорбция	Физическая адсорбция
Теплота адсорбции	≥ 80 кДж/моль (критерий достаточный, но не необходимый)	Близка к теплоте конденсации, 8—45 кДж/моль
Кинетика адсорбции	Процесс, требующий активации	Процесс, не требующий активации
Энергия активации сорбции	Эквивалентна теплоте хемосорбции	Близка к теплоте адсорбции
Область температур	Как выше, так и ниже температуры кипения адсорбата	До температуры кипения адсорбата
Специфичность взаимодействия адсорбент — адсорбат	Сильно зависит от химической природы адсорбата и поверхности адсорбента	Адсорбент действует как центр конденсации, возможна полислойная адсорбция

расстояниях между адсорбированными молекулами как при хемосорбции, так и при физической адсорбции проявляются взаимодействия молекул адсорбата.

3.1. Теплоты адсорбции

По величине теплоты адсорбции можно судить о силе взаимодействия между адсорбатом и адсорбентом. Теплоту адсорбции можно определить как количество тепла, выделяющегося в изотермических или адиабатических условиях. Дифференциальная адиабатическая теплота адсорбции q_d определяется уравнением

$$q_d = \sum_i n_i C_{p_i} \left(\frac{\partial T}{\partial n_s} \right)_{\text{adiab}}, \quad (3.1)$$

где i относится ко всем компонентам адсорбционной системы и калориметру; индекс s характеризует адсорбированное вещество. Индекс g (см. ниже) относится к адсорбируемому веществу.

Изотермически выделяющаяся теплота адсорбции может быть охарактеризована двумя дифференциальными (q_d и q_{isost}) и двумя интегральными (q_e и E_e) величинами: изостерической теплотой адсорбции q_{isost} как разностью между молярной энтальпией адсорбируемого вещества (ΔH_g) и парциальной молярной энтальпией адсорбированного вещества ($\Delta \bar{H}_s$):

$$q_{\text{isost}} = \Delta H_g - \Delta \bar{H}_s, \quad (3.2)$$

дифференциальной теплотой адсорбции q_d как разностью между молярной внутренней энергией адсорбируемого вещества (ΔU_g) и парциальной молярной внутренней энергией адсорбированного вещества (ΔU_s):

$$q_d = \Delta U_g - \Delta \bar{U}_s, \quad (3.3)$$

интегральной теплотой адсорбции q_e как разностью между молярной энтальпией адсорбируемого вещества (ΔH_g) и молярной энтальпией адсорбированного вещества (ΔH_s):

$$q_e = \Delta H_g - \Delta H_s, \quad (3.4)$$

энергией адсорбции (E_e) как разностью между молярной внутренней энергией адсорбируемого вещества (ΔU_g) и молярной внутренней энергией адсорбированного вещества (ΔU_s):

$$E_e = \Delta U_g - \Delta U_s. \quad (3.5)$$

Температурная зависимость изостерической теплоты адсорбции q_{isost} и интегральной теплоты адсорбции q_e для изотермически-изобарного процесса может быть описана уравнением типа уравнения Клаузиуса — Клапейрона:

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T} \right)_\theta = \frac{q_{\text{isost}}}{RT^2}; \quad \left(\frac{\partial \ln p}{\partial T} \right)_\varphi = \frac{q_e}{RT^2}. \quad (3.6)$$

Изостерическая теплота адсорбции относится к заданной степени покрытия θ , а интегральная теплота адсорбции — к постоянному поверхностному давлению φ . Поэтому для использования данного уравнения необходимо знать величины θ и φ . В то время как θ легко доступна, значение φ , которое можно представить себе как «давление распределения» адсорбата, нужно вычислить. Согласно Хиллу, при постоянной температуре $\varphi = RT \left(\int_0^p \theta d \ln p \right)$.

Различные виды теплот адсорбции можно вычислить один из другого. Например, изостерическая и дифференциальная теплоты адсорбции отличаются на работу расширения:

$$q_d = q_{\text{isost}} - RT. \quad (3.7)$$

По экспериментально определенным теплотам адсорбции можно вычислить другие термодинамические величины. Из интегральной теплоты адсорбции получаем, зная энтальпию адсорбируемого вещества, энтальпию адсорбированного вещества. Если адсорбент рассматривать как инертное тело, что всегда возможно в случае физической адсорбции, то ΔH_s представляет собой энтальпию адсорбированного вещества, энтропия которого будет равна $S_s = \Delta H_s / T$. Сравнивая это значение энтропии, най-

денное из экспериментальных данных, со значением, вычисленным на основе модельных представлений методами статистической термодинамики, можно судить о подвижности адсорбированных молекул и характере их связи с адсорбентом.

Поскольку при адсорбции уменьшается число степеней свободы адсорбированных молекул, в общем случае $\Delta S_{\text{ads}} < 0$. Обычно адсорбция является экзотермическим процессом. Возможное исключение связано с тем, что $\Delta S_{\text{ads}} > 0$ и $|T\Delta S_{\text{ads}}| > |\Delta G_{\text{ads}}|$. Последнее условие следует из применения к процессу адсорбции второго начала термодинамики: $\Delta G_{\text{ads}} = \Delta H_{\text{ads}} - T\Delta S_{\text{ads}}$ ($\Delta H_{\text{ads}} = -q_e$. Часто вместо $-\Delta H_{\text{ads}}$ используют более доступную величину q_{isost} . Полученные таким образом термодинамические функции являются парциальными молярными величинами).

Положительного значения энтропии адсорбции можно ожидать для таких процессов, которые ведут к уменьшению упорядоченности системы, например при диссоциации адсорбированного вещества или разрушении сольватных оболочек при адсорбции в жидкой фазе.

Согласно Эверетту, между энтропией и энтальпией адсорбции существует линейное соотношение $\Delta H_{\text{ads}} = a + b\Delta S_{\text{ads}}$, где a и b — константы. Качественное следствие этого соотношения заключается в том, что более прочной адсорбции соответствует большая потеря энтропии, чем более слабой связи адсорбат — адсорбент.

Тепловой эффект в общем случае не является функцией состояния, а зависит от условий проведения опыта (изотермических или адиабатических). Только при большой величине теплоты адсорбции ($q_{\text{ads}} \gg RT$) условия проведения опыта мало влияют на значение теплоты адсорбции, и при хемосорбции различные виды теплот адсорбции часто практически не отличаются друг от друга. Для теплот физической адсорбции этого, однако, не наблюдается.

Экспериментально непосредственно определяются величины q_a , q_d и q_{isost} . В предельных случаях калориметрические измерения в адиабатических условиях дают величину q_a , а в изотермических условиях — величину q_d . По изотермам адсорбции, полученным при различных температурах, можно определить q_{isost} . Эту величину находят и из определенной газохроматографическим методом зависимости времени удерживания или удерживаемого объема от температуры, которая отражает температурную зависимость формы изотермы адсорбции.

Верхний предел теплоты адсорбции можно определить, изучая термодесорбцию (см. разд. 3.3.5).

Для нахождения q_{isost} по изотермам адсорбции при постоянной степени покрытия считают, как показано на рис. 8, пары

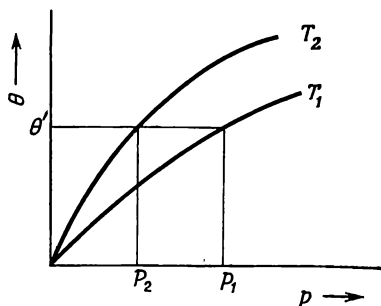


Рис. 8. Определение значений T и p при степени покрытия θ' по изотермам адсорбции при T_1 и T_2 ($T_1 > T_2$) для вычисления изостерической теплоты адсорбции.

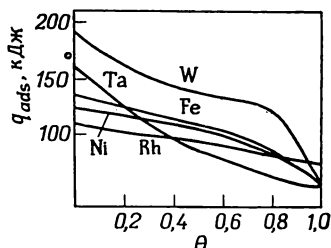


Рис. 9. Зависимость теплоты адсорбции водорода на различных металлах от степени покрытия (Beeck O., Disc. Faraday Soc., 8, 118 (1950)).

значений T и p . Для расчета q_{isost} используют интегральную форму уравнения (3.6)

$$\ln \frac{p_1}{p_2} = \frac{q_{\text{isost}}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right).$$

Значение q_{isost} вычисляют по наклону прямой в координатах $\ln p$, $1/T$. Таким образом можно определить изостерические теплоты адсорбции при различных степенях покрытия. В реальных системах теплота адсорбции часто сильно зависит от степени покрытия, как видно из рис. 9.

Нередко наблюдаемое уменьшение теплоты адсорбции при увеличении степени покрытия может быть обусловлено следующими факторами:

- неоднородностью поверхности, когда первыми заполняются центры с более высокой энергией адсорбции;

- отталкиванием адсорбированных молекул при высоких степенях покрытия;

- электронными переходами между адсорбированными частицами и адсорбентом.

Электроны, переходящие от оксида или металла, заполняют один за другим низшие свободные уровни. Поэтому с увеличением степени покрытия уменьшается количество тепла, выделяющееся при взаимодействии адсорбента с адсорбированным веществом. Формирование электростатического поверхностного слоя (разд. 7.3) также затрудняет хемосорбцию.

Таблица 6

Часто используемые уравнения изотерм и области их применения

Название	Уравнение изотермы	Область применения	Предположения
Уравнение Генри	$V = kp$	Хемосорбция, физическая адсорбция	Адсорбированное вещество является двумерным идеальным газом, поверхность энергетически однородна, молекулы не взаимодействуют друг с другом; это предельный случай других уравнений адсорбции при крайне малых степенях покрытия
Уравнение Лэнгмюра	$\frac{V}{V_m} = \theta = \frac{bp}{1 + bp}$ То же		Адсорбция завершается образованием монослоя, поверхность энергетически однородна, адсорбированные молекулы не взаимодействуют друг с другом, q_{ads} не зависит от степени покрытия
Уравнение Фрейндлиха	$V = kp^{1/n} (n > 1)$		q_{ads} экспоненциально убывает с увеличением степени покрытия вследствие энергетической неоднородности поверхности; адсорбированные молекулы не взаимодействуют друг с другом
Уравнение Темкина (Шлыгина — Фрумкина)	$\theta = \frac{1}{a} \ln c_0 p$	Хемосорбция	q_{ads} линейно убывает с увеличением степени покрытия вследствие энергетической неоднородности и (или

Продолжение табл. 6

Название	Уравнение изотермы	Область применения	Предположения
Уравнение БЭТ	$\frac{p}{V(p_0 - p)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{(c - 1)}{V_m c} \frac{p}{p_0}$	Физическая поли- слойная адсорб- ция	взаимодействия между адсорби- рованными мо- лекулами См. разд. 2.1
Уравнение Дубинина	$\ln \theta = -B \left(\ln \frac{p_0}{p} \right)^2$	Физическая поли- слойная адсорб- ция. Уравнение применяется для определения пло- щади поверхно- сти высокопорис- тых адсорбентов (активированных углей)	Однородная поверх- ность с экви- потенциальной по- верхностью (тео- рема Поляни)

3.2. Изотермы адсорбции

Адсорбционное равновесие $\theta = f(p, T)$ можно описать изотермой адсорбции $\theta = f(p)$, ($T = \text{const}$), изобарой адсорбции $\theta = f(T)$, ($p = \text{const}$) и изостерой адсорбции $p = f(T)$, ($\theta = \text{const}$). Особое значение имеют изотермы и изобары адсорбции. Они являются основой математического описания адсорбционных процессов.

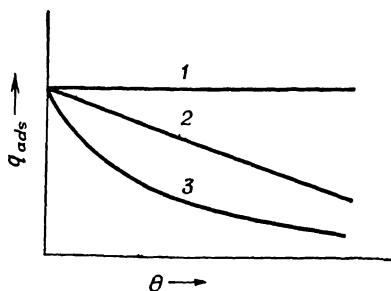


Рис. 10. Соотношения между теплотой адсорбции и степенью покрытия, отвечающие уравнениям изотерм адсорбции Лэнгмюра (1), Темкина (2) и Фрейндлиха (3).

Кроме того, сравнение экспериментально найденных зависимостей с теоретическими функциями, вычисленными на основе определенных моделей, позволяет судить о характере адсорбции.

Некоторые важнейшие уравнения изотерм адсорбции и предположения, сделанные при их выводе, сведены в табл. 6. На рис. 10 показана зависимость теплоты адсорбции от степени покрытия, положенная в основу вывода уравнения трех изотерм.

3.3. Исследование физических и химических процессов при хемосорбции

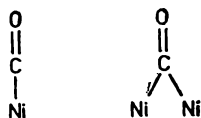
3.3.1. ИНФРАКРАСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Этот метод применяют для того, чтобы охарактеризовать катализатор (колебания его решетки и поверхностные группы) и выяснить структуру адсорбированных молекул. Оксиды изучают в виде прессованных дисков, проницаемых для инфракрасных лучей, а металлы — в виде частиц размером меньше 10 нм, нанесенных на инертный материал, например SiO_2 .

Сильное поглощение и рассеяние инфракрасных лучей часто затрудняют эксперименты. Поверхность сильно поглощающих веществ, таких, как активированный уголь, можно изучать методом отражения.

На рис. 11 показан инфракрасный спектр адсорбированного на никеле оксида углерода в области колебаний C—O .

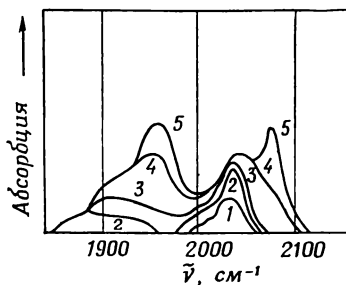
Максимум поглощения газообразного CO лежит при 2140 см^{-1} . Взаимодействие адсорбированных молекул с поверхностными атомами ослабляют связь C—O и сдвигают полосу поглощения в область более низких волновых чисел. По аналогии с карбонилами области поглощения при >2000 и $<2000\text{ см}^{-1}$ приписывают линейной и мостиковой формам связи CO :



С увеличением степени покрытия усиливаются взаимодействия между адсорбированными молекулами, связь с адсорбентом ослабевает и вследствие меньшего ослабления связи C—O наблюдается смещение полос поглощения к более высоким волновым числам.

Спектроскопическое изучение адсорбированного слоя в ходе каталитической реакции является перспективным способом

Рис. 11. Инфракрасные спектры CO, адсорбированного на Ni/SiO₂. Степень заполнения убывает в ряду 5, 4, 3, 2, 1 (Yates J. T., Jr., Garland C. W., J. Phys. Chem., 65, 617 (1961)).



идентификации наиболее вероятного переходного адсорбционного комплекса. Представленный на рис. 12 спектр был получен при окислении оксида углерода на никеле. Полосы поглощения при 1390 и 1540 см⁻¹ соответствуют хемосорбционным комплексам образующегося в ходе реакции CO₂ на Ni или NiO. В противоположность полосе при 2200 см⁻¹ эти полосы наблюдаются и по окончании реакции. Полоса при 2200 см⁻¹ приписана асимметричному валентному колебанию O—C—O в переходном комплексе Ni...O=C≡O. Эту структуру можно рассматривать как молекулу CO, адсорбированную на предварительно адсорбированном атоме кислорода, полагая, что реакция протекает по механизму Ридила — Или, согласно которому молекула CO из газовой фазы реагирует с адсорбированным кислородом (см. разд. 4.2.2). Полоса при 2200 см⁻¹ наблюдается также при поступлении кислорода на никель с хемосорбированным оксидом углерода, т. е. когда кислород внедряется по связи металл — углерод. Так как при адсорбции CO на окиси никеля полоса поглощения при 2200 см⁻¹ не наблюдается, можно сделать вывод об участии в реакции окисления хемосорбированного кислорода, а не кислорода решетки.

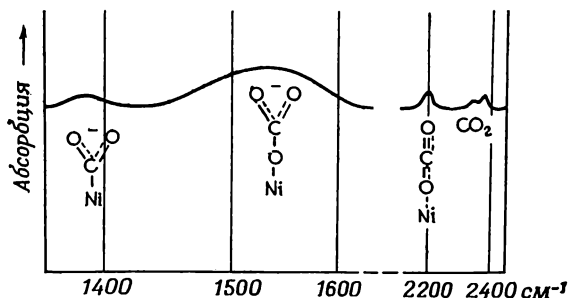


Рис. 12. Инфракрасные спектры, записанные в ходе окисления CO на никелевом катализаторе (Eischens R. P., Pliskin W. A., Adv. in Cat. and Rel. Sub., 10, 2 (1958)).

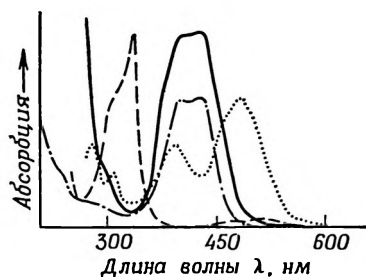


Рис. 13. Обнаружение образования иона трифенилкарбония на алюмосиликате по ультрафиолетовому спектру (Lefftin H. P., J. Phys. Chem., 64, 1714 (1960)).

Спектры: — трифенилметана $(C_6H_5)_3CH$, адсорбированного на алюмосиликате; — · — $(C_6H_5)_3COH$ в концентрированной серной кислоте; — — — $(C_6H_5)_3C$ в эфире; $(C_6H_5)_3C^-$ в эфире.

3.3.2. УЛЬТРАФИОЛЕТОВЫЕ И ВИДИМЫЕ СПЕКТРЫ

Электронные взаимодействия адсорбированного вещества с твердым телом влияют на энергию и вероятность возможных электронных переходов в адсорбированных молекулах. Поэтому спектры в ультрафиолетовой и видимой областях позволяют исследовать и идентифицировать радикалы и ионы, образующиеся на поверхности твердого тела.

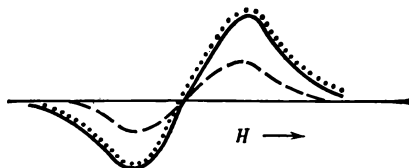
При прохождении через образец видимые и ультрафиолетовые лучи рассеиваются сильнее, чем инфракрасные, поскольку сила рассеяния пропорциональна $1/\lambda^4$. Это затрудняет эксперимент и делает предпочтительным метод отражения.

С помощью ультрафиолетовых спектров Лефтин показал, что на поверхности алюмосиликата стабилизируются карбониевые ионы (рис. 13). Спектр, полученный после адсорбции трифенилметана на алюмосиликате, соответствует спектру трифенилметанола в концентрированной серной кислоте. При действии серной кислоты на указанный карбинол образуется трифенилметилкарбониевый ион. Этот ион стабилизируется и на поверхности алюмосиликата. Ион образуется из трифенилметана, вероятно, в результате реакции отщепления гидрид-иона (см. разд. 6.2.2.).

3.3.3. СПЕКТРОСКОПИЯ ЭЛЕКТРОННОГО ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

Спектроскопия ЭПР позволяет характеризовать акцепторные и донорные центры поверхности катализатора косвенным путем, по обнаружению радикалов, образующихся из адсорбированных молекул, например из перилена и тетрацианэтилена. Этот метод применяют и для непосредственного изучения твердого тела. Например, в системе Cr_2O_3/Al_2O_3 не обнаружено обменного

Рис. 14. ЭПР-сигнал Ni/SiO₂ при 298 К в вакууме (—), в атмосфере N₂ (.....) и в атмосфере H₂ (— — —); H — напряженность поля (Andreev A. A. Selwood P. W., J. Catalysis, 8, 98 (1967)).



взаимодействия ионов Cr³⁺ друг с другом. Это указывает на внедрение в решетку Al₂O₃ изолированных ионов Cr³⁺.

Сравнение спектров ЭПР дает возможность охарактеризовать адсорбат. Так, в системе H₂/Ni по уменьшению интенсивности сигнала ЭПР обнаружено взаимодействие валентных электронов водорода и никеля, чего не наблюдалось в системе N₂/Ni.

3.3.4. ИОННАЯ И ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОПРОЕКЦИЯ

Достаточно сильное электрическое поле (10⁷—10⁸ В/см) в сверх-высоком вакууме вырывает из металлического острия электроны, которые можно обнаружить по свечению экрана. Благодаря различию в работе выхода электронов из различных участков поверхности острия на экране получается изображение из пятен различной яркости. Так работает электронный микропроектор.

Для эмиссии ионов полем металлическое острие используют как анод. При давлении 0,1 Па молекулы газа адсорбируются и ионизируются на острие. Образовавшиеся положительно заряженные ионы испускаются острием и образуют на экране изображение, форму которого определяет состояние поверхности.

Оба метода делают «видимыми» отдельные атомы и молекулы. Особенно ценные результаты следует ожидать от их использования совместно с другими методами исследования. Например, в процессе синтеза аммиака с помощью ионного микропроектора обнаружены частицы, содержащие только один атом азота. Из этого следует, что происходит гидрирование молекул N₂ и связь N—N разрывается только в гидразине.

3.3.5. ТЕРМОДЕСОРБЦИЯ

По спектру термодесорбции находят температурный коэффициент скорости десорбции адсорбированного вещества, позволяющий оценить теплоту адсорбции.

Энергия активации десорбции $E_{A, des}$ является верхним пределом теплоты адсорбции q_{ads} :

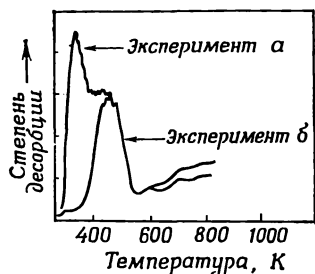


Рис. 15. Спектры термодесорбции этилена, адсорбированного на Al_2O_3 (Atenomya Y., Svetanović R. J., J. Phys. Chem., 67, 114 (1963)).

$$E_{A, \text{des}} = q_{\text{ads}} + E_{A, \text{ads}}.$$

Термодесорбционный эксперимент состоит в нагревании адсорбента при линейном повышении температуры в токе газа-носителя и анализе газовой фазы детектором, соединенным последовательно с ячейкой, в которой находится адсорбент. На рис. 15 показаны два спектра термодесорбции этилена с Al_2O_3 . Кривая *а* была получена после откачки адсорбированного этилен оксида алюминия при комнатной температуре, а кривая *б* — после откачки при 370 К. Отчетливо проявилась вторая форма адсорбции этилена на Al_2O_3 . Соответствующие верхние пределы теплоты адсорбции составляют 112 и 152 кДж/моль. По общему количеству десорбированного этилена было найдено, что степень покрытия $\theta = 0,028$.

3.3.6. ИССЛЕДОВАНИЯ ДИФРАКЦИИ МЕДЛЕННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ

В настоящее время метод дифракции медленных электронов (ДМЭ) относится к наиболее широко применяемым методам исследования физики поверхности. Этот метод аналогичен дифракции рентгеновских лучей, но глубина проникновения медленных электронов в изучаемое твердое тело гораздо меньше, чем рентгеновских лучей. При энергии электронов от 250 до 300 эВ ($1 \text{ эВ} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$) основной вклад в формирование дифракционной картины вносят только первые 2—3 слоя атомов твердого тела. Поэтому данный метод особенно пригоден для изучения чистых поверхностей и адсорбционных систем.

Дифракцию осуществляют в сверхвысоком вакууме (10^{-8} Па), чтобы предотвратить искажение исследуемой поверхности адсорбированными слоями неопределенного состава. На изучаемой поверхности фокусируется электронный луч, энергия которого заключена в пределах от десяти до нескольких сотен электрон-вольт. Дифрагированные электроны ускоряются

сетчатым электродом и образуют на флюоресцирующем экране картину, которую можно видеть и фотографировать.

Типичным примером применения метода ДМЭ является исследование осерненного никелевого катализатора, которое провели Маккэрролл, Эдмондс Питкетли, Бурн. и др. Осерненный никелевый катализатор является селективным катализатором гидрирования. На этом катализаторе удается получить главным образом бутилен при гидрировании бутадиена, который на чистом никеле гидрируется в основном сразу до бутана. В настоящей работе селективность катализатора была повышена путем обработки восстановленного никелевого катализатора сероводородом или тиофеном при температуре 373—423 К в токе водорода. При указанных условиях 25% поверхности никеля покрывались серой. Грани (100) и (111) никеля были исследованы методом ДМЭ до и после покрытия серой. Одна из полученных дифракционных картин показана на рис. 16а. На основании этих данных предложена модель каталитического центра селективного гидрирования, представленная на рис. 16б. В атмосфере водорода часть атомов серы располагается непосредственно над атомами никеля в виде групп SH, а часть атомов или ионов серы занимает координационные центры, состоящие из четырех атомов никеля. Средний атом никеля (см. схему) может явиться центром селективного гидрирования, так как геометрическое положение этого атома допускает присоединение к нему одной и только одной π -связи молекулы бутадиена. После гидрирования одной двойной связи десорбируется молекула бутилена.



Рис. 16а. Диаграмма дифракции медленных электронов от грани Ni (100) после ее обработки соединением серы

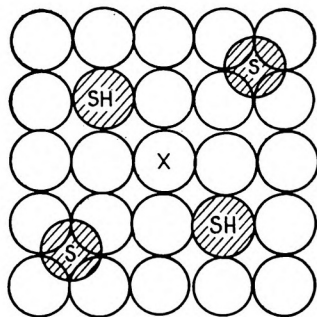


Рис. 16б. Схема распределения атомов серы на грани (100) в атмосфере водорода (McCarroll J. J., Surface Science, 53, 297 (1975)).

× реакционный центр.

Методом ДМЭ показано также, что на грани (111) никеля после осернения образуется такая же структура поверхности, как и на грани (100). Следовательно, под влиянием соединений серы происходит перестройка поверхностного слоя, при которой формируются такие же центры селективного гидрирования, как и на грани (100) никеля.

Перестройки подобного типа обнаружены методом ДМЭ и в других системах. Например, в системе Pt — щелочь уже небольшое количество щелочи вызывает образование на исходной поверхности (100) структуры симметрии (111). Проведенные параллельно каталитические исследования показали сильно прототирующее действие добавок до 500 млн^{-1} щелочи как на активность, так и на селективность в отношении дегидроциклизации *n*-гексана в бензол.

3.3.7. ФОТОЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Область применения фотоэлектронной спектроскопии (ФЭС) простирается в настоящее время от аналитической химии до физики твердого тела. В ФЭС измеряют энергию электронов, испускаемых молекулами газа или твердым телом под действием электромагнитных излучений. При таком возбуждении наряду с прямой фотоионизацией происходят и вторичные эффекты, например эффект Оже.

По энергии возбуждающего электромагнитного излучения различают ультрафиолетовую фотоэлектронную спектроскопию (УФЭС) и рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию (РФЭС). Последнюю называют также электронной спектроскопией для химического анализа (ЭСХА), что обусловлено такой возможностью ее применения. При возбуждении ультрафиолетовыми лучами ($h\nu < 40 \text{ эВ}$) испускаются только валентные электроны. Данные, получаемые этим методом, специфичны для системы связывающих электронов, часто делокализованных, и лишь в некоторых случаях — для отдельного атома.

Если возбуждение осуществляется рентгеновскими лучами, то испускаются и электроны внутренних оболочек. РФЭС дает информацию прежде всего о том атоме, который был возбужден, и во вторую очередь — об окружении этого атома. Небольшие изменения энергии связи внутренних электронов с изменением окружения атома называют химическим сдвигом.

При облучении твердого тела ультрафиолетовыми или рентгеновскими лучами электроны эмитируются из тонкого приповерхностного слоя, глубина которого составляет 3—15 атомных слоев в зависимости от энергии возбуждающего излучения. Этим обусловлено значение фотоэлектронной спектроскопии для

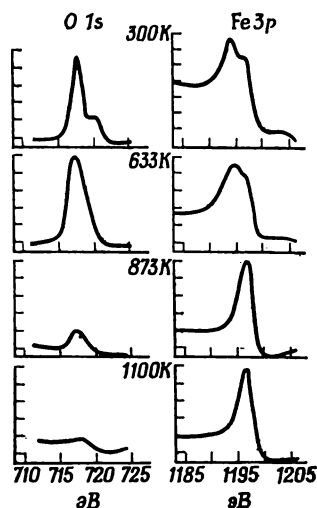


Рис. 17. Рентгеновские фотоэлектронные спектры железной фольги при различных температурах в токе водорода (Fai-ley C. S., Shirley D. A., Phys. Rev. Lett., 14, 980 (1968)).

изучения поверхности катализаторов. О составе поверхностного слоя катализатора, процессах адсорбции, отравления и активации поверхности катализатора судят по положению пика в спектре энергий (качественная характеристика) и по площади пика (количественная характеристика). Для этих целей особенно пригодна УФЭС, позволяющая изучать плотность электронных состояний в валентных зонах твердых тел (см. разд. 7).

В качестве простого примера рассмотрим исследование методом РФЭС восстановления оксидного слоя на поверхности железной фольги, которое провели Фэдли и Ширли. Фольга была обработана в токе водорода при различных температурах. Результаты представлены на рис. 17. Соответствующая уровню Fe (3p) двойная полоса, имеющаяся в спектре после обработки фольги при 300 К, показывает, что фотоэлектроны освобождаются как из оксидного слоя, так и из лежащего под ним слоя металла. Пик, отвечающий окисленному железу, находится при более низкой кинетической энергии фотоэлектронов, чем пик соответствующий чистому железу. Это означает, что в оксиде данные электроны связаны прочнее, чем в металле. При повышении температуры обработки поверхностный слой оксида все в большей мере восстанавливается. На это указывает уменьшение интенсивности пика O (1s). Параллельно исчезает плечо пика Fe (3p).

3.3.8. ДРУГИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Наряду с описанными выше методами ДМЭ и РФЭС к современным методам исследования принадлежат метод дифракции отраженных электронов высокой энергии (ДОЭВЭ) и оже-спектроскопия. Оже-электроны, обнаруживаемые в спектре вторичных электронов, возникают в результате внутреннего фотоэффекта — освобождения электрона из энергетически более высоко лежащей оболочки после безызлучательного электронного перехода в том же атоме, возбужденном полученной энергией. Энергия оже-электронов характеризует данный элемент. Из наружных участков твердого тела эмитируются электроны только первых двух или трех атомных слоев. Состав поверхностного слоя твердого тела и виды связи на его поверхности определяют, как и для описанных в разд. 3.3.7 спектров РФЭС, по положению пика в энергетическом спектре, изменению этого положения (химическому сдвигу) и по площади пика.

При изучении ДОЭВЭ на поверхность направляют электроны высокой энергии (~ 40 кэВ), которые взаимодействуют главным образом с внешними слоями атомов. Получаемые дифракционные картины подобны описанным выше для ДМЭ. Метод ДОЭВЭ особенно ценен для исследования толстых адсорбционных слоев, например оксидных слоев. Современные приборы сконструированы так, чтобы наряду с ДОЭВЭ можно было вести изучение ДМЭ и оже-спектров.

Оптическим методом исследования поверхности твердых тел является эллипсометрия. На поверхность направляют линейно поляризованный свет определенной длины волны и определяют характер поляризации отраженного света в зависимости от длины волны падающего света. По показателю преломления и коэффициенту поглощения можно судить о химической природе поверхностного слоя твердого тела и определить толщину оксидного или адсорбционного слоя. Электронное состояние поверхности твердого тела можно исследовать и эллипсометрией.

Для изучения свойств адсорбционных систем используют различные физические и физико-химические методы. Например, изменения коллективных электронных свойств в результате взаимодействия адсорбент — адсорбат можно проследить по изменениям электропроводности, типа проводимости, работы выхода электрона, магнитных свойств, эффекта Холла, термоэлектродвижущей силы. Полученные этими методами данные существенно содействовали пониманию роли электронных факторов в гетерогенном катализе (см. гл. 7).

Взаимодействие поверхности твердых тел с молекулами газа часто изучают с помощью модельных реакций, в простейшем случае — реакций изотопного обмена, например H_2 — D_2 -обмена.

СКОРОСТЬ ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

4.1. Введение и определение

Необходимыми стадиями гетерогенно-каталитической реакции являются:

- а) диффузия к внешней поверхности катализатора;
- б) диффузия к внутренней поверхности катализатора (внутри пор);
- в) адсорбция реагентов;
- г) реакция на поверхности;
- д) десорбция продуктов;
- е) диффузия внутри пор к поверхности зерна катализатора;
- ж) диффузия в газе, окружающем катализатор;
- з) при реакциях, которые сопровождаются выделением или поглощением тепла, наряду с массопереносом происходит перенос тепла, выравнивающий градиенты температуры как между катализатором и газовой фазой, так и внутри катализатора, обусловленные тепловым эффектом реакции.

Тепло- и массоперенос вне зерен катализатора определяется окружением катализатора и рассматривается в макрокинетике.

Процессы, описываемые микрокинетикой, для данной реакции являются функцией только катализатора. Поэтому именно микрокинетика лежит в основе оценки и отбора катализаторов.

Скорость химической реакции определяется уравнением

$$r = \frac{1}{\nu_i} \frac{dc_i}{dt}, \quad (4.1)$$

которое для реакций, идущих при постоянном объеме, принимает вид

$$r_v = \frac{1}{\nu_i} \frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt}. \quad (4.2)$$

В дальнейшем стехиометрический коэффициент исходного вещества принимается равными $\nu_i = -1$, и из уравнения (4.2) следует, что

$$r_v = - \frac{1}{V} \frac{dn}{dt}. \quad (4.3)$$

Скорость гетерогенной каталитической реакции пропорциональна поверхности S твердого катализатора и поэтому относится не к объему реакционного сосуда, а к площади поверхности катализатора или пропорциональной ей величине:

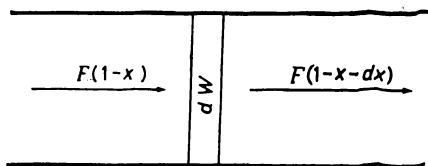
$$r_s = -\frac{1}{S} \frac{dn}{dt}. \quad (4.4)$$

Для данной каталитической системы S обычно пропорциональна массе W катализатора, и к ней можно отнести скорость реакции r : (лучше всего было бы отнести скорость реакции к числу центров, на которых происходит гетерогенно-каталитическая реакция, но это число очень трудно определить точно):

$$r = -\frac{1}{W} \frac{dn}{dt}. \quad (4.5)$$

Уравнение (4.5) описывает скорость реакции в непрерывно работающем реакторе. В стационарной проточной системе изменение числа молей реагентов следует выразить уже как функцию не времени, а положения в направлении потока в реакторе.

Рассмотрим баланс массы в проточном реакторе с поршневым потоком:



где F — молярная скорость потока реагентов; x — степень превращения; dx — изменение степени превращения при прохождении реагентов через элемент dW массы катализатора.

Число молей реагентов, превратившихся в цилиндрическом элементе dW катализатора, равно

$$-\frac{dn}{dt} = F(1-x) - F(1-x-dx) = Fdx. \quad (4.6)$$

Подстановка в уравнение (4.5) при $W=dW$ дает

$$r = \frac{dx}{d\left(\frac{W}{F}\right)}. \quad (4.7)$$

Так как отношению W/F можно приписать размерность времени, оно часто обозначается как время контакта или время пребывания по аналогии с кинетикой гомогенных реакций. Однако

эта величина совсем не идентична времени, в течение которого молекулы взаимодействуют с поверхностью катализатора. Обратная величина (F/W) соответственно своему физическому смыслу называется нагрузкой катализатора. Мерой нагрузки катализатора является, например, объем жидких или газообразных реагентов, подаваемых в единицу времени на объем катализатора. Нагрузку выражают в обратных часах*.

Вывод уравнений кинетики гетерогенно-каталитических реакций основывается на заимствованном из кинетики гомогенных реакций законе действующих масс. Однако для реакции на поверхности твердого катализатора действующей массой реагента будет его концентрация не в объеме реактора, а на поверхности катализатора.

Для гомогенных реакций концентрации реагентов можно измерить непосредственно, а поверхностные концентрации в ходе реакции обычно характеризуются только косвенно как функции парциальных давлений. Условием этого является знание вида зависимости поверхностной концентрации от давления. Часто поверхностную концентрацию выражают через степень покрытия θ , полученную с помощью изотермы Лэнгмюра. Хотя предсказать применимость указанной изотермы в общем случае нельзя (см. разд. 3.2), получаемые данные полезны. Это можно объяснить тем, что реакция происходит на тех немногих участках поверхности, которые имеют близкие энергии взаимодействия с реагентами. Поскольку доля каталитически активной поверхности обычно невелика и энергетические характеристики этой доли поверхности отличаются от характеристик остальной поверхности, константы адсорбционного равновесия, входящие в кинетические уравнения, не совпадают с константами, найденными физическими методами для всей поверхности.

Для описания поверхностных концентраций наряду с уравнением изотермы Лэнгмюра используются и принципиально отличающиеся от него уравнения изотерм. Так, применение изотермы Фрейндлиха дает экспоненциальное выражение, которое совпадает по форме с эмпирическим уравнением скорости реакции.

Кинетика большинства гетерогенных каталитических реакций очень сложна, и в настоящее время нет возможности применить для ее описания общую теорию. Даже в отсутствие влияния диффузии на скорость реакции для ее кинетического описания необходимо учесть по меньшей мере адсорбцию, реакцию на поверхности и десорбцию, причем реакция на поверхности может быть многостадийной. Если одна из стадий поверхностной реакции является лимитирующей (механизмы Лэнгмю-

* Эту величину часто называют объемной скоростью. — *Прим. перев.*

ра — Хиншелвуда и Ридила — Или, уравнение Хоугена — Уотсона), то ситуация еще сравнительно проста. Если же это не так, то для принятой схемы реакции можно вывести кинетическое уравнение, используя принцип стационарности Боденштейна.

4.2. Поверхностная реакция как лимитирующая стадия

В этом разделе рассматриваются реакции, лимитирующей стадией которых является реакция на поверхности катализатора. Предполагается применимость изотермы Лэнгмюра.

4.2.1. МОНОМОЛЕКУЛЯРНАЯ РЕАКЦИЯ $A \rightarrow R$

1. Продукт реакции R адсорбируется слабо

$$r = k\theta_A, \quad (4.8)$$

$$\theta_A = \frac{b_A p_A}{1 + b_A p_A}, \quad (4.9)$$

$$r = \frac{kb_A p_A}{1 + b_A p_A}, \quad (4.10)$$

где θ_A — доля поверхности, покрытая веществом A ; b_A — константа адсорбционного равновесия вещества A ; p_A — парциальное давление вещества A .

Частные случаи:

малое покрытие поверхности, $b_A p_A \ll 1$

$$r = kb_A p_A = k' p_A \quad (\text{первый порядок}), \quad (4.11)$$

большое покрытие поверхности, $b_A p_A \gg 1$

$$r = k \quad (\text{нулевой порядок}). \quad (4.12)$$

Экспериментально наблюдаемый порядок реакции может изменяться от 1 до 0 с изменением степени покрытия при увеличении парциального давления. Например, при изучении разложения фосфина PH_3 на вольфраме были получены данные, представленные в табл. 7.

Таблица 7
Кинетика разложения PH_3 на вольфраме

Давление, Па	Кинетические уравнения	Уравнения, приведенные выше
0,13—1,3	$-\frac{dp}{dt} = k'p$	(4.11)
270	$-\frac{dp}{dt} = \frac{k'p}{1 + bp}$	(4.10)
1300—6600	$-\frac{dp}{dt} = k$	(4.12)

2. Продукт R адсорбируется в заметной степени

$$\theta_A = \frac{b_A p_A}{1 + b_A p_A + b_R p_R}, \quad (4.13)$$

$$r = k \frac{b_A p_A}{1 + b_A p_A + b_R p_R}. \quad (4.14)$$

Частные случаи:

малое покрытие поверхности веществом A, $b_A p_A \ll (1 + b_R p_R)$

$$r = k \frac{b_A p_A}{1 + b_R p_R}, \quad (4.15)$$

отравление продуктом реакции, $b_R p_R \gg (1 + b_A p_A)$

$$r = k \frac{b_A p_A}{b_R p_R} = k' \frac{p_A}{p_R}. \quad (4.16)$$

Отравление продуктом реакции легко проверить экспериментально, добавляя к реагентам различные количества продукта реакции.

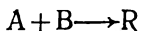
Для часто используемой модельной реакции разложения N_2O на платине было найдено кинетическое уравнение, соответствующее (4.15). N_2O адсорбируется сравнительно слабо:

$$-\frac{dp_{\text{N}_2\text{O}}}{dt} = \frac{k p_{\text{N}_2\text{O}}}{1 + b p_{\text{O}_2}}.$$

Разложение аммиака на платине сильно тормозится водородом (ср. с уравнением (4.16)):

$$-\frac{dp_{\text{NH}_3}}{dt} = \frac{k p_{\text{NH}_3}}{p_{\text{H}_2}}.$$

4.2.2. БИМОЛЕКУЛЯРНЫЕ РЕАКЦИИ



Возможны два механизма реакции: взаимодействие молекул А и В, адсорбированных на сходных активных центрах (механизм Лэнгмюра — Хиншелвуда), и взаимодействие адсорбированной молекулы А с налетающей из газовой фазы молекулой В (механизм Ридила — Или).

1. Механизм Лэнгмюра — Хиншелвуда

$$r = k\theta_A \theta_B, \quad (4.17)$$

$$\theta_A = \frac{b_A p_A}{1 + b_A p_A + b_B p_B + b_R p_R}, \quad (4.18)$$

$$\theta_B = \frac{b_B p_B}{1 + b_A p_A + b_B p_B + b_R p_R} \quad (4.19)$$

Из уравнений (4.17) — (4.19) получаем

$$r = \frac{k b_A b_B p_A p_B}{(1 + b_A p_A + b_B p_B + b_R p_R)^2}. \quad (4.20)$$

Кинетическое уравнение такого типа было получено, в частности, для превращения бензола (В) и ксилола (Х) в толуол (Т) на алюмосиликатном катализаторе:

$$r = \frac{k p_B p_X}{(1 + b_B p_B + b_X p_X + b_T p_T)^2}.$$

Ниже (см. уравнения (4.21) — (4.24)) рассмотрены реакции, продукты которых покрывают лишь пренебрежимо малую долю поверхности, например, в случае невысокой константы b_R или низкой степени превращения:

$$r = \frac{k b_A b_B p_A p_B}{(1 + b_A p_A + b_B p_B)^2}. \quad (4.21)$$

Частные случаи:

малое общее покрытие поверхности, $(1 + b_A p_A + b_B p_B)^2 \approx 1$

$$r = k b_A b_B p_A p_B = k' p_A p_B, \quad (4.22)$$

небольшое покрытие веществом А, $b_A p_A \ll (1 + b_B p_B)$

$$r = \frac{k b_A b_B p_A p_B}{(1 + b_B p_B)^2} = k' \frac{p_A p_B}{(1 + b_B p_B)^2}, \quad (4.23)$$

сильная адсорбция вещества В, $b_B p_B \gg (1 + b_A p_A)$

$$r = \frac{k b_A b_B p_A p_B}{(b_B p_B)^2} = k' \frac{p_B}{p_B}. \quad (4.24)$$

Если продукт реакции сильно ее тормозит, то из уравнения (4.20) следует, что

$$r = \frac{k b_A b_B p_A p_B}{(b_R p_R)^2}. \quad (4.25)$$

Уравнения (4.20) — (4.25) были получены в предположении, что молекулы А и В адсорбируются на одинаковых центрах и могут вытеснять друг друга. Если же реакция идет между двумя молекулами, адсорбированными на разных центрах, то каждый реагент адсорбируется независимо, и в кинетическое уравнение входят степени покрытия, получаемые из изотермы Лэнгмюра для адсорбции каждого компонента:

$$\theta_A = \frac{b_A p_A}{1 + b_A p_A}, \quad \theta_B = \frac{b_B p_B}{1 + b_B p_B},$$

$$r = \frac{k b_A b_B p_A p_B}{(1 + b_A p_A)(1 + b_B p_B)}. \quad (4.26)$$

2. Механизм Ридила — Или

Адсорбированная молекула А реагирует с налетающей из газовой фазы молекулой В:

$$r = k \theta_A p_B.$$

Если вещество В также адсорбируется, а продукт реакции практически не адсорбируется, то

$$\theta_A = \frac{b_A p_A}{1 + b_A p_A + b_B p_B}, \quad (4.27)$$

$$r = \frac{k b_A p_A p_B}{1 + b_A p_A + b_B p_B}$$

Если В не адсорбируется, то отпадает член $b_B p_B$:

$$r = \frac{k b_A p_A p_B}{1 + b_A p_A}. \quad (4.28)$$

Механизм Ридила — Или установлен для немногих реакций, прежде всего для реакций рекомбинации радикалов.

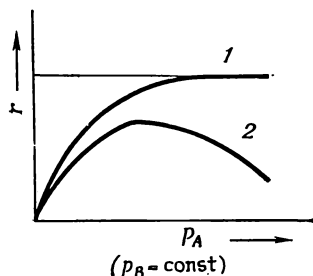


Рис. 18. Зависимость от давления скорости бимолекулярной реакции на поверхности, идущей по механизмам Ридила — Или (1) и Лэнгмюра — Хиншеллвуда (2).

Механизмы реакций, описываемые уравнениями (4.20) и (4.27), сильно отличаются по виду зависимости скорости реакции от давления (рис. 18). Если парциальное давление вещества В поддерживается постоянным, а парциальное давление вещества А повышается, то скорость реакции, идущей по механизму Лэнгмюра — Хиншеллвуда, проходит через максимум. Для случая полного покрытия поверхности положение этого максимума определяется условием $b_A p_A = b_B p_B$. При более высоких значениях p_A вещество А все больше вытесняет вещество В с поверхности и вероятность того, что молекулы А и В окажутся на соседних центрах, уменьшается. Следовательно, убывает и скорость реакции.

4.2.3. ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ РЕАКЦИИ НА ПОВЕРХНОСТИ

Рассмотрим приведенное выше уравнение (4.22):

$$r = k b_A b_B p_A p_B = k' p_A p_B$$

По зависимости константы k' от температуры находим кажущуюся энергию активации E'_A , которая включает теплоты адсорбции и поэтому имеет ограниченную ценность:

$$\frac{d \ln k'}{dT} = \frac{d \ln k}{dT} + \frac{d \ln b_A}{dT} + \frac{d \ln b_B}{dT},$$

$$E'_A = E_A + \Delta H_{A, \text{ads}} + \Delta H_{B, \text{ads}}.$$

Соотношения кажущейся и истинной энергий активации для полученных ранее кинетических уравнений представлены в табл. 8.

Таблица 8

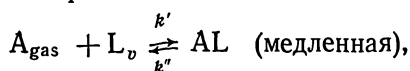
Кажущаяся (E'_A) и истинная (E_A) энергии активации

Кинетическое уравнение	Уравнение	Истинная энергия активации E_A
$r = kb_A p_A$	(4.11)	$E_A = E'_A - \Delta H_{A, \text{ads}}$
$r = k$	(4.12)	$E_A = E'_A$
$r = k \frac{b_A}{b_R} \frac{p_A}{p_R}$	(4.16)	$E_A = E'_A + \Delta H_{R, \text{ads}} - \Delta H_{A, \text{ads}}$
$r = kb_A b_B p_A p_B$	(4.22)	$E_A = E'_A - \Delta H_{A, \text{ads}} - \Delta H_{B, \text{ads}}$
$r = k \frac{b_A}{b_B} \frac{p_A}{p_B}$	(4.24)	$E_A = E'_A - \Delta H_{A, \text{ads}} + \Delta H_{B, \text{ads}}$
$r = k \frac{b_A b_B p_A p_B}{(b_R p_R)^2}$	(4.25)	$E_A = E'_A - \Delta H_{A, \text{ads}} - \Delta H_{B, \text{ads}} + 2\Delta H_{R, \text{ads}}$

4.3. Кинетическое уравнение Хоугена—Уотсона

Описанные в разд. 4.2 методы получения кинетического уравнения можно распространить на случаи, в которых лимитирующей стадией является адсорбция, десорбция или одна из стадий реакции на поверхности. В этом случае скорость реакции совпадает со скоростью самой медленной стадии, а остальные стадии можно считать равновесными и записать для них константы равновесия. Предположив, что лимитирующей стадией является адсорбция, для мономолекулярной реакции $A \rightleftharpoons R$ получаем следующее кинетическое уравнение:

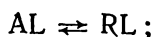
адсорбция



$$r = k' (p_A c_{L_v} - c_{AL} / b_A), \quad (4.29)$$

$$b_A = \frac{k'}{k''};$$

реакция на поверхности



$$K_r = c_{RL}/c_{AL}; \quad (4.30)$$

десорбция

$$RL \rightleftharpoons R_{\text{gas}} + L_v,$$

$$b_R = c_{RL} / (p_R c_{L_v}), \quad (4.31)$$

где L — активный центр; L_v — свободный активный центр; AL — поверхностный комплекс; $b_{A(R)}$ — константа адсорбционного равновесия вещества $A(R)$; K_r — константа равновесия реакции на поверхности.

Общее число активных центров представляет собой сумму чисел свободных центров L_v и занятых центров AL и RL :

$$c_L = c_{L_v} + c_{AL} + c_{RL}. \quad (4.32)$$

Константа равновесия реакции на поверхности связана с другими константами равновесия следующим соотношением:

$$K = \frac{p_{R_e}}{p_{A_e}} = \frac{p_{R_e} c_{L_{ve}}}{c_{RL_e}} \frac{c_{AL_e}}{p_{A_e} c_{L_{ve}}} \frac{c_{RL_e}}{c_{AL_e}} = \frac{1}{b_R} b_A K_r. \quad (4.33)$$

Здесь K — константа термодинамического равновесия реакции $A \rightleftharpoons R$; индексом e отмечены равновесные величины.

Из системы уравнений (4.29) — (4.33) получаем кинетическое уравнение (4.34), которое уже не содержит величин K_r , c_{AL} , c_{RL} , c_{L_v} :

$$r = \frac{c_L k' (p_A - p_R/K)}{1 + \frac{b_A p_R}{K} + b_R p_R} \quad (4.34)$$

Произведение $c_L k'$, которое нельзя расчленить на основе одних кинетических исследований, обозначим через k :

$$r = \frac{k (p_A - p_R/K)}{1 + \frac{b_A p_R}{K} + b_R p_R}.$$

Уравнения типа Хоугена — Уотсона можно представить в общем виде:

$$r = \frac{(\text{кинетический член}) (\text{потенциальный член})}{(\text{адсорбционный член})^n}. \quad (4.35)$$

Кинетический член содержит концентрацию активных центров, константу скорости лимитирующей стадии и в большинстве случаев адсорбционные константы. Этот член уравнения используется для сравнения каталитических свойств различных катализаторов.

Адсорбционным членом описывается доля покрытия активных центров. Показатель степени n соответствует числу активных центров, участвующих в элементарной реакции. Потенциальный член характеризует движущую силу реакции — удаление газовой фазы от состояния термодинамического равновесия.

Хоуген и Уотсон вывели указанные члены для ряда механизмов реакций. В качестве примера в табл. 9 приведены некоторые системы уравнений для реакции $A \rightleftharpoons R$.

Таблица 9

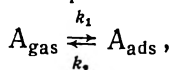
Кинетические уравнения Хоугена — Уотсона для реакции $A \rightleftharpoons R$

Лимитирующая стадия	Потенциальный член	Кинетический член	Адсорбционный член	
Адсорбция А	$p_A - \frac{p_R}{K}$	$k c_L$	$\left(1 + \frac{b_A p_R}{K} + b_R p_R\right)$	1
Десорбция R	$p_A - \frac{p_R}{K}$	$k K b_R c_L$	$(1 + b_A p_A + K b_R p_A)$	1
Реакция на поверхности	$p_A - \frac{p_R}{K}$	$b_A c_L$	$(1 + b_A p_A + b_R p_R)$	1
Диссоциативная адсорбция А	$p_A - \frac{p_R}{K}$	$k b_A c_L$	$\left(1 + 2 \sqrt{\frac{b_A p_A}{K}} + b_R p_R\right)$	2
Реакция на поверхности после диссоциативной адсорбции А	$p_A - \frac{p_R}{K}$	$k b_A c_L$	$(1 + 2 \sqrt{b_A p_A} + b_R p)$	2

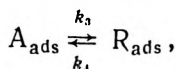
4.4. Принцип стационарности

Рассмотрим снова простейший случай мономолекулярной реакции $A \rightleftharpoons R$. Согласно схемам

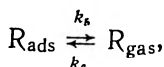
адсорбция



реакция на поверхности



десорбция



все стадии реакции должны протекать со сравнимыми скоростями. Скорости этих трех стадий можно выразить следующими уравнениями:

$$r_{\text{ads}} = k_1 p_A (1 - \theta_A - \theta_R) - k_2 \theta_A, \quad (4.36)$$

где $(1 - \theta_A - \theta_R)$ — свободная доля поверхности,

$$r_{\text{обл}} = k_3 \theta_A - k_4 \theta_R, \quad (4.37)$$

$$r_{\text{des}} = k_5 \theta_R - k_6 p_R (1 - \theta_A - \theta_R), \quad (4.38)$$

$$r = r_{\text{ads}} = r_{\text{обл}} = r_{\text{des}}. \quad (4.39)$$

(условие стационарности)

Из уравнений (4.36) — (4.39) следует

$$r = \frac{k_1 k_3 k_5 p_A - k_2 k_4 k_6 p_R}{(k_2 k_4 + k_3 k_5) + (k_1 k_3 + k_1 k_4 + k_1 k_5) p_A + (k_2 k_6 + k_3 k_6 + k_4 k_6) p_R + k_2 k_5} \quad (4.40)$$

Из уравнения (4.40) можно получить уравнения для частных случаев. Например, если реакция на поверхности является лимитирующей стадией и скоростью обратной реакции можно пренебречь, то $k_3, k_4 \ll k_1, k_2, k_5, k_6$ и выражения в адсорбционном члене, содержащие k_3 и k_4 , можно опустить. При $\frac{k_1}{k_2} = b_A; \frac{k_6}{k_5} = b_R$ и пренебрежимо малой скорости обратной реакции получается уравнение (4.14).

4.5. Степенные кинетические уравнения

Применение кинетических уравнений тех типов, которые обсуждены в разд. 4.2—4.4, часто дает хорошие результаты, однако необходимо иметь в виду пределы применимости моделей, пол-

женных в их основу (однородная поверхность, отсутствие взаимодействия между адсорбированными молекулами). Может оказаться, что такое уравнение удовлетворительно описывает экспериментальные данные, но получаемые физические величины, например теплота адсорбции или энтропия адсорбции, не являются приемлемыми. В некоторых случаях экспериментальные данные одинаково хорошо описываются различными уравнениями.

Некоторые авторы используют кинетические уравнения вида

$$r = k p_A^m p_B^n p_C^q, \quad (4.41)$$

где показатели степени m , n , q могут быть дробными и отрицательными.

Уравнения такого типа можно получить, используя уравнение изотермы Фрейндлиха. Для простейшего случая мономолекулярной реакции на поверхности, когда эта реакция является лимитирующей стадией,

$$r = k' \theta_i, \quad (4.42)$$

$$\theta_i = b_i p_i^n, \quad (4.43)$$

$$r = k' b_i p_i^n = k p_i^n \quad (4.44)$$

Например, для скорости хемосорбции азота N_2 на промотированном железном катализаторе было получено уравнение

$$r = k_1 p \theta^{-\alpha} - k_2 \theta^{\beta} \quad (4.45)$$

При равновесии, когда $r=0$, изотерма Фрейндлиха получается при

$$n = \frac{1}{\alpha + \beta}, \quad b = \left(\frac{k_1}{k_2} \right)^{1/(\alpha + \beta)}$$

Такие кинетические уравнения являются в основном эмпирическими и почти никогда не позволяют судить о механизме реакции.

4.6. Получение кинетических данных

4.6.1. ЛАБОРАТОРНЫЕ РЕАКТОРЫ

При изучении гетерогенно-каталитических реакций в газовой фазе чаще всего используют проточные реакторы, которые в зависимости от характера получаемых данных называют интегральными, дифференциальными или импульсными.

Интегральный реактор представляет собой трубку, в которую помещен катализатор. Реагенты подаются непрерывно с задан-

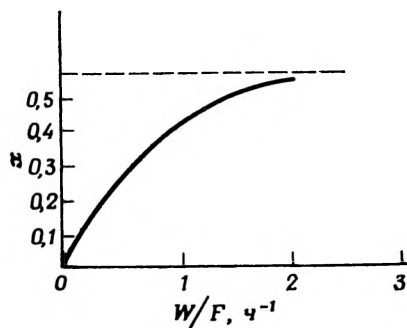


Рис. 19. Зависимость степени превращения толуола в эквимольную смесь ксилола и бензола на цеолитовом катализаторе НУ при 755 К и начальном парциальном давлении паров толуола $1,2 \cdot 10^4$ Па от обратной нагрузки катализатора.

— — — равновесное превращение.

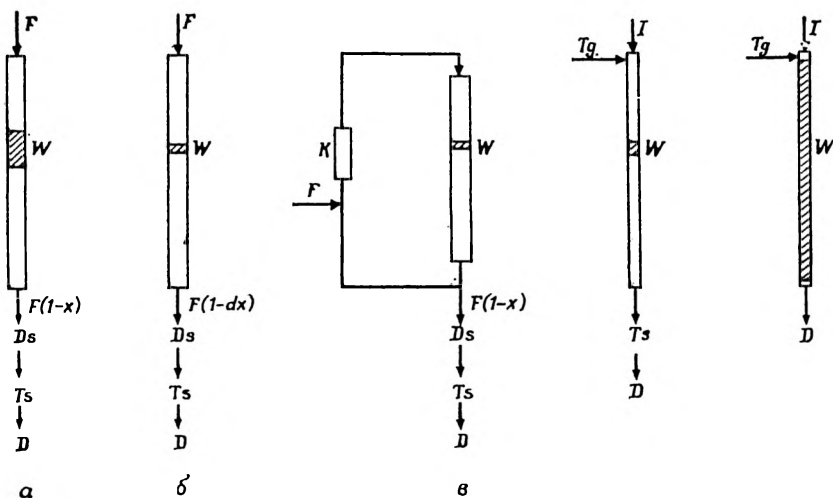


Рис. 20. Лабораторные реакторы с детекторами для газохроматографического анализа продуктов.

a — интегральный реактор, $x = f(W/F)$; b — дифференциальный реактор, $r \approx dx/(W/F)$, $dx < 0,1$; c — дифференциально-циркуляционный реактор, $r \approx x/(W/F)$; d — импульсный реактор, x ; e — импульсный реактор газохроматографического режима, x , время удерживания на катализаторе (\rightarrow постоянная адсорбции); Tg — газ-носитель; I — импульс; K — циркуляционный насос; Ds — дозатор; Ts — разделительная колонка; D — детектор.

ной скоростью. На катализаторе достигается тем более глубокое превращение, чем больше изменяются концентрации реагентов и соответственно скорость реакции* в направлении потока в слое катализатора. На выходе из реактора определяется интегральное превращение, которое зависит от массы использованного катализатора, скорости подачи реагентов, давления и т. д. В изо-

* Это не относится только к реакциям нулевого порядка.

термических условиях превращение удобно представить как функцию величины W/F , обратной нагрузке катализатора (рис. 19). Дифференцирование такой кривой дает скорость реакции

$$\frac{dx}{d(W/F)} = r.$$

В *дифференциальном реакторе* изменения всех величин, влияющих на скорость реакции, пренебрежимо малы (рис. 20). Реализуется псевдонулевой порядок реакции, так что по превращению сразу можно вычислить скорость реакции [$r = x(F/W)$]. Эти условия часто выполняются при степени превращения $\Delta x < 10\%$. Однако верхний предел Δx зависит от вида кинетического уравнения. Использование таких измерений предъявляет высокие требования к точности анализа. Дифференциальный циркуляционный реактор свободен от этого недостатка, так как прошедшие через реактор вещества снова возвращаются в него циркуляционным насосом. Небольшое количество исходных веществ непрерывно подается и такое же количество продуктов реакции выводится из контура циркуляции для анализа. По скорости подачи и измеренному в стационарных условиях превращению непосредственно вычисляют скорость реакции даже для высоких степеней превращения.

В *импульсном реакторе* реагент вводится определенными дозами в поток газа-носителя, проходящий через реактор. Возможны два режима работы:

без разделения компонентов реакционной смеси на катализаторе (микрокаталитический импульсный реактор) и с хроматографическим разделением компонентов в ходе реакции (хроматографический импульсный реактор).

Опыты с импульсным реактором дополняют данные, получаемые в проточных системах, и особенно полезны для изучения механизма реакции. Ввиду высокой информативности импульсные методы оказались пригодными для быстрой оценки относительной активности различных катализаторов. Следует, однако, учитывать, что в импульсном режиме не всегда достигается состояние устойчивой активности катализатора, соответствующее его активности в проточном реакторе.

4.6.2. АНАЛИЗ КИНЕТИЧЕСКИХ ДАННЫХ

Анализ кинетических данных охватывает два аспекта:

1. Определение вида кинетического уравнения. Кинетическое уравнение выбирают так, чтобы одно уравнение из ряда возможных кинетических уравнений наилучшим образом описывало экспериментальные данные. Для кинетиче-

ского уравнения, полученного на основании модельного представления о механизме реакции, это означает также выбор кинетической модели (дискриминацию модели).

2. Определение значений параметров кинетического уравнения. Кинетические данные анализируют как дифференциальным, так и интегральным методами.

4.6.2.1. ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЙ МЕТОД

В этом случае данные должны быть представлены в виде $r = f(W, F, p, \dots)$. Такими экспериментальными данными являются результаты измерений в дифференциальном реакторе или результаты дифференцирования кривых зависимости степени превращения от обратной нагрузки, полученные в интегральном реакторе.

Для дифференцирования можно, например, подобрать полином $W/F = b_1x + b_2x^2 + \dots + b_nx^n$, где b_i — коэффициенты регрессии, описывающие кривую $x = f(W/F)$. Дифференцирование полинома дает величину, обратную скорости реакции:

$$\frac{d(W/F)}{dx} = b_1 + 2b_2x + \dots + nb_nx^{n-1} = \frac{1}{r}.$$

В качестве примера рассмотрим необратимую мономолекулярную реакцию $A \rightarrow B$. К таким реакциям относится крекинг парафинов. Возможны следующие модели механизма этой реакции*:

Модель А. Лимитирующей стадией является реакция на поверхности, в которой участвует только один каталитически активный центр (одноцентровый механизм):

$$r = \frac{k b_A p_A}{1 + b_A p_A + b_R p_R}. \quad (4.46) = (4.14)$$

Модель Б. Лимитирующей стадией является реакция на поверхности, в которой участвуют два активных центра (двухцентровый механизм):

$$r = \frac{k b_A p_A}{(1 + b_A p_A + b_R p_R)^2}. \quad (4.47)$$

Модель В. Лимитирующей стадией является адсорбция:

* Число возможных моделей и кинетических уравнений, конечно, не ограничивается тремя рассматриваемыми; авторы стремились лишь показать принцип анализа.

$$r = \frac{k p_A}{1 + \frac{b_A p_R}{K} + b_R p_R}. \quad (4.48) \hat{=} (4.34)$$

Для дискриминации этих моделей можно использовать линейную регрессию, нелинейную регрессию и метод зависимости начальной скорости реакции от давления. Применение линейной регрессии возможно при линеаризации кинетического уравнения:

$$y = a + b p_A + c p_R,$$

модель А

$$\frac{p_A}{r} = \frac{1}{k b_A} + \frac{1}{k} p_A + \frac{b_R}{k b_A} p_R, \quad (4.49)$$

модель Б

$$\sqrt{\frac{p_A}{r}} = \frac{1}{\sqrt{k b_A}} + \frac{b_A}{\sqrt{k b_A}} p_A + \frac{b_R}{\sqrt{k b_A}} p_R, \quad (4.50)$$

модель В

$$\frac{p_A}{r} = \frac{1}{k} + \left(\frac{b_A}{k K} + \frac{b_R}{k} \right) p_R. \quad (4.51)$$

По методу наименьших квадратов находят коэффициенты регрессии a , b и c , а по ним вычисляют значения параметров k , b_A , b_R .

После преобразования уравнений (4.46) — (4.48) к виду (4.49) — (4.51) целевой функцией становится уже не исходная зависимая переменная r , а сложный член, включающий и зависимую и независимую переменные $\left(\frac{p_A}{r}, \sqrt{\frac{p_A}{r}} \right)$. Поэтому

многие авторы предпочитают брать за основу регрессии неизменную форму кинетических уравнений (4.46) — (4.48). Тогда регрессия будет нелинейной и вычисление производится итерацией. При этом значения параметров систематически варьируют по программе поиска, минимизируя сумму квадратов отклонений.

Основным условием применимости кинетического уравнения является положительное значение всех находимых параметров. Однако, прежде чем отбросить некоторый механизм вследствие отрицательности адсорбционного коэффициента или константы скорости реакции, следует статистическим анализом показать, что данный параметр действительно значимо отрицателен.

Зависимость параметров кинетического уравнения от температуры должна описываться уравнением Аррениуса и изобарой

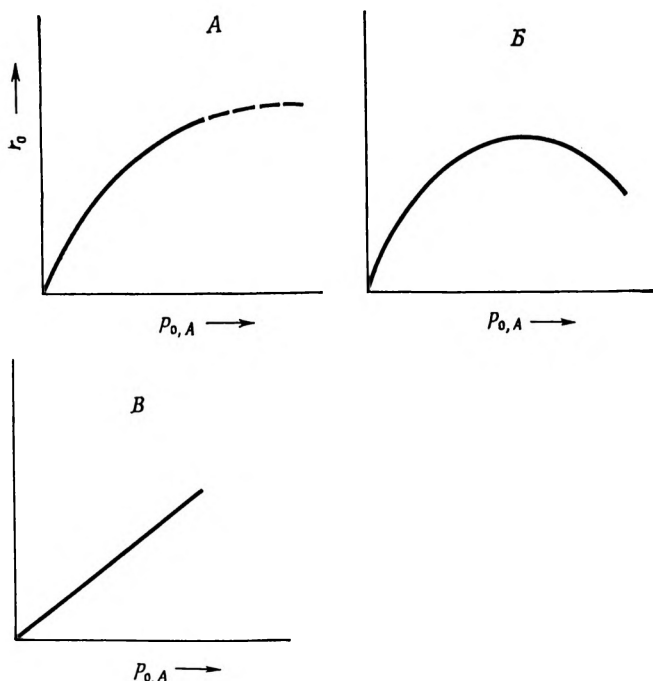


Рис. 21. Зависимость начальной скорости от давления для моделей А, Б и В.

Вант-Гоффа. Стандартные значения энтальпии и энтропии, получаемые из адсорбционных констант, должны иметь физический смысл. Заключение, делаемое на основании кинетических данных, должны согласовываться с результатами других методов исследования: адсорбционных, изотопных, изучения распределения продуктов реакции и др.

Предварительный отбор кинетических уравнений нередко возможен уже по виду зависимости начальной скорости от давления. Начальную скорость r_0 определяют при столь малом превращении, что можно пренебречь влиянием продуктов реакции ($p_R=0$) и считать парциальное давление исходного вещества равным его начальному давлению ($p_A=p_{0,A}$). Тогда уравнения (4.46) — (4.48) упрощаются:

модель А

$$r_0 = \frac{k b_A p_{0,A}}{1 + b_A p_{0,A}}, \quad (4.52)$$

модель Б

$$r_0 = \frac{kb_A p_{0,A}}{(1 + b_A p_{0,A})^2}, \quad (4.53)$$

модель В

$$r_0 = kp_{0,A}. \quad (4.54)$$

Представленные на рис. 21 зависимости начальной скорости от давления для этих трех моделей достаточно отличаются друг от друга, чтобы выбрать модель, соответствующую опытным данным.

4.6.2.2. ИНТЕГРАЛЬНЫЙ МЕТОД

Условием применения интегрального метода является интегрирование кинетического уравнения, приводящее к соотношению $W/F = f(x, k, b...)$. Тогда путем минимизации суммы квадратов отклонений $\Sigma (W/F - \hat{W}/F)^2$ или $\Sigma (x - \hat{x})^2$ можно получить значения параметров, с помощью которых проводится дискриминация моделей, как уже было описано при рассмотрении дифференциального метода.

Интегрирование кинетического уравнения необходимо и при обработке данных, полученных в интегральном реакторе, например, для определения кажущегося времени пребывания W/F , при котором достигается определенная степень превращения. Интегрирование может быть графическим, численным или аналитическим.

Аналитическое интегрирование можно показать на примере вывода уравнения Фроста для необратимой одноцентровой реакции с лимитирующей стадией реакции на поверхности. Исходным является уравнение (4.14).

Для рассматриваемой реакции $A \rightarrow R$

$$p_A = (1 - x) p_{0,A}, \quad p_R = x p_{0,A},$$

$$r = \frac{kb_A (1 - x) p_{0,A}}{1 + b_A (1 - x) p_{0,A} + b_R x p_{0,A}}. \quad (4.55)$$

Обозначив $A = kb_A p_{0,A}$, $B = 1 + b_A p_{0,A}$ и $C = (b_R - b_A) p_{0,A}$, вместо (4.55) получим

$$r = \frac{A(1 - x)}{B + Cx}. \quad (4.56)$$

Уравнение (4.56) можно проинтегрировать при постоянном начальном давлении $p_{0,A}$:

$$\frac{W}{F} = \int_{x_1=0}^{x_2=x} \frac{dx}{r} = \int_0^x \frac{B+Cx}{A(1-x)} dx \quad (4.57)$$

Решение дает уравнение Фроста, в котором параметры α и β включают константы A , B и C :

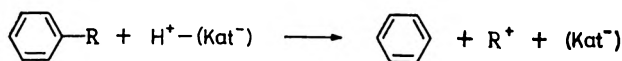
$$\frac{F}{W} \ln \frac{1}{1-x} = \alpha + \beta \frac{F}{W} x. \quad (4.58)$$

Аналитическое интегрирование возможно лишь для ограниченного числа уравнений типа Хюгенса — Уотсона.

4.6.3. ЛИНЕЙНОЕ СООТНОШЕНИЕ СВОБОДНЫХ ЭНТАЛЬПИЙ

При исследовании гетерогенно-каталитических реакций можно использовать часто оправдывающееся в кинетике линейное соотношение свободных энтальпий. Для многих реакций, в которых стерический эффект не играет роли, установлена применимость соотношения Гаммета $\lg(k/k_0) = \rho\sigma$. В наибольшей степени это соотношение применимо к мономолекулярным реакциям, в которых лимитирующей стадией является перенос протона.

Реакцию такого типа представляет собой, например, деалкилирование алкилароматических соединений на кислотных катализаторах. В качестве механизма реакции приняты перенос протона к углеродному атому цикла, с которым связана алкильная группа, и отщепление карбониевого иона:



На рис. 22 графически представлено соотношение между константами скоростей реакций деалкилирования различных моноалкилбензолов и энтальпиями образования соответствующих карбониевых ионов R^+ .

Справедливость этого соотношения показана для различных твердых катализаторов ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, MgO/SiO_2 , $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{B}_2\text{O}_3$). Данное соотношение можно выразить уравнением

$$\ln \left[\frac{k_{(\text{R})}}{k_{(\text{изопропил})}} \right] = m [\Delta H_{\text{C}^+ (\text{изопропил})} - \Delta H_{\text{C}^+ (\text{R})}]. \quad (4.59)$$

Константа m равна 0,048. В соответствии с отрицательным значением константы ρ в соотношении Гаммета прямая рис. 22 показывает убыль $\ln \left[\frac{k_{(\text{R})}}{k_{(\text{изопропил})}} \right]$ с увеличением $\Delta H_{\text{C}^+ (\text{R})}$. Это

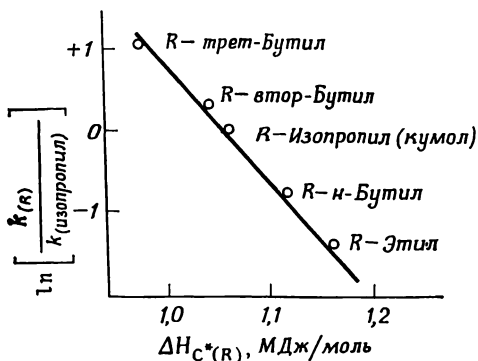


Рис. 22. Линейное соотношение свободной энтальпии для деалкилирования моноалкилбензолов C_6H_5R на катализаторе крекинга (Mochida I., Yoneda Y., J. Catalysis, 7, 386 (1967)).

$\Delta H_{C^+ (R)}$ — изменение энтальпии при образовании R^+ из RH ; $k_{(R)}$ — константа скорости деалкилирования C_6H_5R ; $k_{(изопропил)}$ — константа скорости деалкилирования кумола.

согласуется с электрофильной атакой протоном в лимитирующей стадии.

Выполнимость линейного соотношения свободных энтальпий подтверждает предполагаемый механизм реакции. На основании таких исследований можно не только судить о механизме, но и определить пределы возможности оценки эффективности данного катализатора для некоторого ряда реакций по одной стандартной тестовой реакции.

4.6.4. СРАВНЕНИЕ ВЕЛИЧИН КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ. КОМПЕНСАЦИОННЫЙ ЭФФЕКТ

Для качественного сравнения различных катализаторов по их каталитической активности используются следующие данные:

- степень превращения при постоянной температуре;
- температура реакции, при которой и прочих равных условиях достигается одна и та же степень превращения;
- константа скорости реакции;
- энергия активации.

Условием точного количественного сравнения на основе истинной энергии активации и константы скорости является знание кинетического уравнения (согласно Борескову, энергию активации можно при определенных условиях оценить и не зная вида кинетического уравнения). Если имеет место компенса-

онный эффект, то для сравнения различных катализаторов по их активности всегда следует указывать зависимость скорости реакции от температуры.

Компенсационный эффект, наблюдаемый особенно часто на оксидных катализаторах, количественно описывается соотношением Кримера — Констэбла

$$\ln A = bE_A + c,$$

где A — предэкспоненциальный множитель; b и c — константы; E_A — энергия активации.

При наличии компенсационного эффекта уменьшение энергии активации некоторой реакции на различно модифицированных катализаторах сопровождается уменьшением частотного фактора. Обусловленное этим смещение прямой Аррениуса показано в качестве примера на рис. 23.

Компенсационный эффект, в частности, был обнаружен для метанирования СО на металлах VIII группы периодической системы элементов. Как видно из рис. 24, предэкспоненциальный множитель изменяется на пять порядков величины, а энергия активации — всего на 50 кДж/моль. Наклон прямой рис. 24 равен $\frac{1}{R}\theta$, где θ — изокINETическая температура, при которой скорость реакции на всех катализаторах этой группы одинакова. В данном случае $\theta = 436$ К.

Компенсационный эффект интерпретировали и выводили исходя из различных предположений. Констэбл предполагал, что поверхность энергетически неоднородна. Кэмпбол интерпретиро-

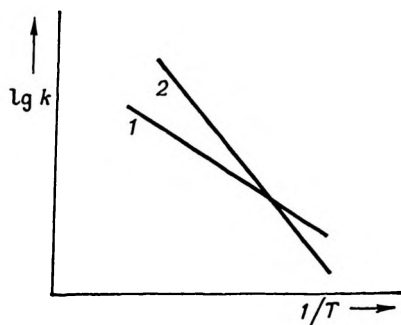


Рис. 23. Схема компенсационного эффекта: прямые Аррениуса для двух катализаторов (1 и 2).

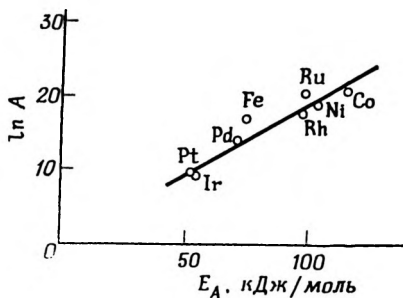


Рис. 24. Компенсационный эффект в реакции метанирования (Vannice M. A., J. Catalysis, 37, 465 (1975)).

вал компенсационный эффект, предполагая линейную зависимость между энтальпией и энтропией адсорбции (см. разд. 3.1).

В некоторых случаях установлена сильная зависимость числа активных центров от температуры. Тогда скорость реакции достигает максимума при повышении температуры. В таких случаях для сравнения свойств различных катализаторов необходимо рассматривать зависимость активности от температуры.

ДИФФУЗИЯ И РЕАКЦИЯ

Протекание каталитической реакции охватывает как химические реакции, так и физические процессы (см. разд. 4.1). Если процессы диффузии происходят быстрее, чем химические реакции, то диффузия не влияет на суммарную скорость процесса. При этом концентрации реагентов в порах и над внешней поверхностью катализатора соответствуют их концентрациям в газовой фазе.

Если же скорость диффузии сравнима со скоростью реакции, то последняя уменьшается вследствие неполноты массопереноса. В предельном случае скорость процесса может полностью определяться диффузией.

Различают два вида диффузии: диффузию к внешней поверхности зерен катализатора (внешняя диффузия) и диффузию в порах (внутренняя диффузия).

При изучении кинетики химической реакции влияние диффузии должно быть исключено. Поэтому следует указать критерии, позволяющие обнаружить влияние диффузии. При знании кинетики реакции и влияния диффузии на реакцию можно математически описать реакции, осложненные процессами диффузии.

5.1. Внешняя диффузия

Вокруг зерна катализатора, омываемого потоком субстрата, образуется ламинарный пограничный слой, который разрушается только при интенсивной турбулизации. Массоперенос через этот пограничный слой осуществляется путем молекулярной диффузии. Формирование пограничного слоя зависит от типа потока, характеризуемого числом Рейнольдса:

$$Re = \frac{d_p G}{\mu}, \quad (5.1)$$

где d_p — диаметр зерна; G — скорость массы газа в сечении слоя катализатора; μ — вязкость.

Скорость массопереноса N выражается как

$$N = k_D (p - p_s), \quad (5.2)$$

где k_D — коэффициент массопереноса; p — парциальное давление субстрата в газовой фазе; p_s — парциальное давление субстрата у поверхности.

Взаимосвязь между k_D и Re определяется уравнением

$$f(Re) = \frac{k_D P}{G_M} Sc^{2/3} = j_D, \quad (5.3)$$

где G_M — мольная скорость в сечении слоя катализатора;

P — полное давление; $Sc = \mu/D_{1m}$ — число Шмидта;

D_{1m} — коэффициент молекулярной диффузии вещества 1 в многокомпонентной смеси.

Функция $j_D = f(Re)$, которая была представлена графически (де Ацетис и Тодос), может быть описана уравнением

$$j_D = \frac{0,725}{Re^{0,41} - 1,5}. \quad (5.4)$$

С помощью уравнений (5.4) и (5.3) определяют k_D .

а. В стационарных условиях устанавливаются одинаковые скорости массопереноса и реакции. Тогда из соотношения

$$(p - p_s) = \frac{r}{k_D}$$

[ср. уравнение (5.2)] можно определить числовое значение давления p_s и таким образом оценить влияние диффузии на скорость химической реакции. Влиянием внешней диффузии можно пренебречь, если относительная разность концентраций между потоком газа и поверхностью катализатора $\Delta c/c \cdot 100 < 1\%$. Этот критерий указан Боресковым. Величина Δc равна

$$\Delta c = \frac{2,32rd_p}{D_{1m}S_v Re_B^{0,7} Pr^{0,3}}, \quad (5.5)$$

где S_v — внешняя поверхность зерна катализатора, отнесенная к объему зерна; $Pr = 3600\mu/\rho D_{1m}$ — число Прандтля; $Re_B = 4\rho U\varepsilon/\mu S_v$ — число Рейнольдса по Борескову; U — линейная скорость потока; ε — пористость катализатора; ρ — плотность газа.

б. Для экспериментальной проверки возможного влияния внешней диффузии на скорость реакции варьируют массу катализатора W и скорость подачи F так, чтобы отношение W/F ос-

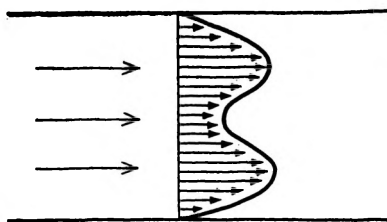
тавалось постоянным. В этих опытах изменяют и гидродинамические условия. Поскольку степень превращения x зависит от соотношения W/F ($x = \int rd(W/F)$), при работе в кинетической области будет получаться одно и то же значение x до тех пор, пока не проявятся ограничения вследствие внешней диффузии. Тогда превращение возрастает с увеличением F .

5.1.1. АКСИАЛЬНАЯ ДИФФУЗИЯ

Продольное и обратное перемешивание в направлении оси реактора можно исключить при $Re > 2$.

5.1.2. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПОТОКА В НАСЫПНОМ СЛОЕ КАТАЛИЗАТОРА

В проточных реакторах возникает некоторый профиль распределения скоростей, зависящий от диаметра реактора d_R и диаметра зерна катализатора d_p .



Непосредственно у стенки реактора скорость потока сильно падает вследствие образования пограничного слоя. Вблизи стенки возникает максимум, так как плотность упаковки зерен катализатора у самой стенки меньше, чем в середине слоя. Отклонения от плоского профиля возрастают с уменьшением отношения диаметров d_R/d_p . Например, при $d_R/d_p = 8$ максимальная скорость равна 200% значения в центре слоя, а при $d_R/d_p = 32$ максимальная скорость равна 125% значения в центре слоя.

Избежать образования сильно выраженного профиля скоростей потока можно при $d_R/d_p > 30$. Это означает, что в лабораторных реакторах катализатор должен находиться в виде порошка.

Гелбин с сотрудниками сравнили лабораторный, стендовый и промышленный реакторы при одинаковой нагрузке и $Re > 2$ (см. табл. 10). В то время как для промышленного реактора все параметры потока отвечают необходимым требованиям, для

Таблица 10

Сравнений условий работы различных реакторов

	Реакторы		
	лабораторный	стендовый	промышленный
Диаметр реактора, м	0,012	0,096	1,000
Высота реактора, м	0,055	0,210	8,000
Диаметр таблеток катализатора d_p , м	0,0015	0,010	0,010
Необходимые критерии потока			
$d_R/d_p > 30$	8	9,6	100
$Re > 2$	4,73	120,5	4580
$\frac{\Delta c}{c} \cdot 100 (\%) < 1$	0,93	4,07	0,32

двух других реакторов этого трудно достичь при тех же значениях \bar{W}/F .

5.2. Внутренняя диффузия

5.2.1. МОЛЕКУЛЯРНАЯ ДИФФУЗИЯ

При высоком давлении и большом сечении пор средняя длина свободного пробега молекул значительно меньше диаметра пор. Поэтому молекулы сталкиваются друг с другом гораздо чаще, чем со стенками пор. При атмосферном давлении ($\lambda \approx 10^{-5}$ см) массоперенос в порах, диаметр которых больше 10^{-4} см, осуществляется путем молекулярной диффузии, скорость которой описывается первым законом Фика:

$$N = -D \frac{dc}{dt}. \quad (5.6)$$

Коэффициент диффузии D , согласно кинетической теории газов, равен

$$D = \frac{1}{3} u \lambda, \quad (5.7)$$

где u — средняя скорость молекул.

Чтобы учесть геометрию пористой структуры, используют эффективный коэффициент диффузии

$$D_{\text{eff}} = D \varepsilon / \tau, \quad (5.8)$$

где τ — фактор кривизны; ε — пористость.

5.2.2. КНУДСЕНОВСКАЯ ДИФФУЗИЯ

При низких давлениях и малом диаметре пор средняя длина свободного пробега молекул превышает диаметр пор и молекула чаще ударяется о стенки пор, чем сталкивается с другими молекулами газа. При ударах о стенки пор молекулы диффузно отражаются. Многие катализаторы, применяемые в промышленности, в том числе алюмосиликатные катализаторы крекинга, имеют поры диаметром менее 10 нм. Для реакций при атмосферном давлении на таких катализаторах можно ожидать влияния кнудсеновской диффузии на скорость процесса. Массоперенос путем кнудсеновской диффузии описывается уравнением (5.6) с использованием коэффициента кнудсеновской диффузии D_K :

$$D_K = \frac{1}{3} u d_K, \quad (5.9)$$

где d_K — диаметр капилляра.

Подставив в (5.9) значение u из кинетической теории газов, получим уравнение

$$D_K = \frac{4\bar{r}_p}{3} \sqrt{\frac{2RT}{\pi M}}. \quad (5.10)$$

Эквивалентный (средний) радиус пор \bar{r}_p определяется как

$$\bar{r}_p = \frac{2V_p}{S} = \frac{2\varepsilon}{S\rho_p}, \quad (5.11)$$

где ρ_p — плотность зсрен. Комбинируя уравнения (5.8), (5.10) и (5.11), получаем.

$$D_{K \text{ eff}} = \frac{D_K \varepsilon}{\tau} = \frac{8\varepsilon^2}{3\tau S\rho_p} \sqrt{\frac{2RT}{\pi M}}.$$

Таким образом, коэффициент кнудсеновской диффузии пропорционален радиусу пор и не зависит от давления, в то время

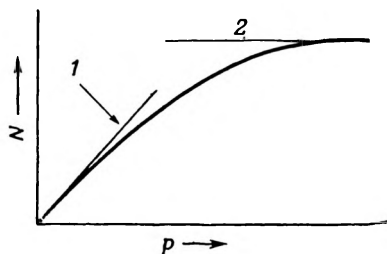


Рис. 25. Зависимость диффузионного потока от давления при внутренней диффузии.

1 — кнудсеновская диффузия; 2 — молекулярная диффузия.

как коэффициент молекулярной диффузии не зависит от радиуса пор и обратно пропорционален давлению.

Зависимость диффузионного потока от давления показана на рис. 25. При низких давлениях основную роль играет кнудсеновская диффузия, и, согласно уравнению (5.2), диффузионный поток пропорционален давлению p .

При более высоком давлении ($\lambda < \bar{r}_p$) происходит молекулярная диффузия. И в этом случае диффузионный поток N описывается уравнением (5.2), но, поскольку коэффициент диффузии обратно пропорционален давлению, диффузионный поток не зависит от давления.

В переходной области диффузионный поток определяется уравнениями

$$N = -D_{\text{eff}} \frac{dc}{dl}, \quad (5.13)$$

$$\frac{1}{D_{\text{eff}}} = \frac{1}{D_{K_{\text{eff}}}} + \frac{1}{D_{N_{\text{eff}}}}. \quad (5.14)$$

Если средняя длина свободного пробега $\lambda < 2\bar{r}$ и внутри пор имеется градиент давления, то массоперенос может осуществляться не только диффузией, но и вынужденным течением. Таких условий следует ожидать только для реакций при высоких давлениях в реакторах с неподвижным слоем катализатора.

5.2.3. ПОВЕРХНОСТНАЯ (ФОЛЬМЕРОВСКАЯ) ДИФФУЗИЯ

Если при высоких степенях покрытия поверхности в адсорбированной фазе существует градиент концентрации, то он может уменьшаться вследствие поверхностной диффузии. Энергия активации этого процесса имеет тот же порядок величины, что и изостерические теплоты адсорбции. Диффузионный поток можно описать уравнением

$$N = D_s \frac{S_p}{L} (c_{1(2),s}^2 - c_{2,s}^2), \quad (5.15)$$

где D_s — коэффициент поверхностной диффузии; $c_{1(2),s}$ — концентрация в адсорбированной фазе на участке 1(2); S_p — поверхность поры; L — длина поры.

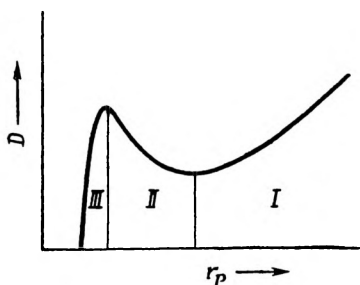


Рис. 26. Зависимость коэффициента внутренней диффузии от радиуса пор.

5.2.4. ДИФФУЗИЯ В ПОРАХ, ДИАМЕТР КОТОРЫХ СОИЗМЕРИМ С ДИАМЕТРОМ МОЛЕКУЛ

На рис. 26 схематически показана зависимость коэффициента диффузии от радиуса пор в широких пределах радиусов пор.

В области I массоперенос осуществляется кнудсеновской диффузией. В области II радиус пор равен нескольким диаметрам молекул. Потенциальные поля противоположных стенок пор перекрываются, и результирующее взаимодействие реагент — поверхность уменьшается. Вследствие этого коэффициент диффузии в данной области возрастает с уменьшением радиуса пор. Если же диаметр пор соизмерим с диаметром молекул, то силы отталкивания обуславливают быстрое снижение коэффициента диффузии с уменьшением радиуса пор (область III). В этой области при заданном радиусе пор коэффициент диффузии очень сильно зависит от эффективного диаметра молекул.

Такое молекулярно-ситовое действие в наибольшей мере присуще цеолитам, некоторым сортам пористых стекол и активированным углям. На таком принципе основаны промышленные методы разделения *n*- и *изо*-парафинов (процесс Лейна-Парекс).

5.3. Влияние диффузии на скорость реакций

Степень влияния внутренней диффузии на скорость реакции определяется величиной

$$\eta = \frac{r \text{ (наблюдаемая)}}{r \text{ (без влияния диффузии)}}, \quad 0 < \eta < 1. \quad (5.16)$$

Согласно Викке, η можно рассматривать как относительную глубину проникновения, до которой поры используются полностью. Тогда скорость реакции равна

$$r \text{ (наблюдаемая)} = kc^n \eta. \quad (5.17)$$

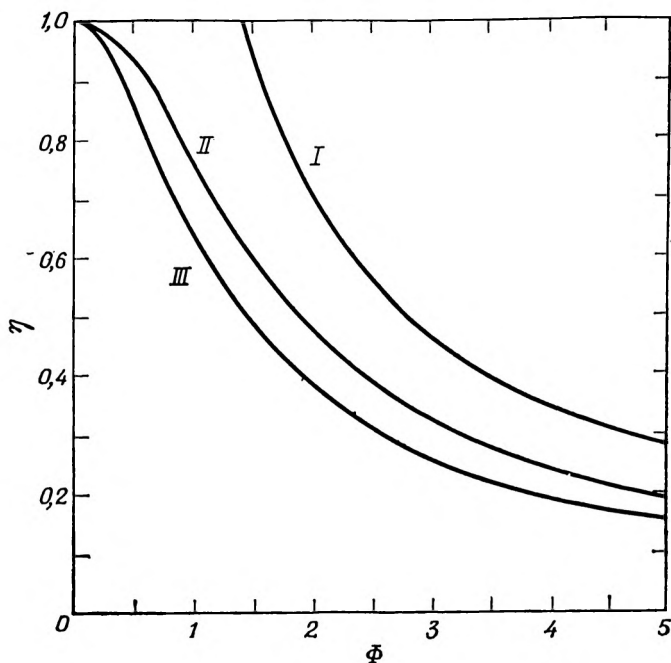


Рис. 27. Зависимость степени использования внутренней поверхности катализатора η от числа Тиле Φ для цилиндрических зерен.

Кривые 1, 2 и 3 относятся к порядкам реакции 0, 1 и 2 соответственно.

Определить η — степень использования внутренней поверхности катализатора — можно по числу Тиле Φ , которое характеризует активность поры в отношении реакции:

$$\Phi_s = R_p \sqrt{\frac{k_v c_s^{n-1}}{D_{\text{eff}}}}, \quad (5.18)$$

где Φ_s — число Тиле для сферических зерен катализатора; k_v — истинная скорость реакции, отнесенная к объему катализатора; c_s — концентрация субстрата на внешней поверхности зерна катализатора; n — порядок реакции; R_p — радиус зерна.

Для данного порядка реакции и при известной геометрии зерен катализатора можно найти функцию $\eta = f(\Phi)$. Эти функции для второго, первого и нулевого порядков реакции показаны на рис. 27.

Предельными значениями этой функции являются следующие:

$$\eta < 0,2 \Rightarrow \eta \approx \frac{1}{\Phi},$$

$$\Phi \rightarrow 0 \Rightarrow \eta \rightarrow 1.$$

Диффузионное торможение не проявляется ($\eta \sim 1$) при малых радиусах зерен, низкой активности и высоком эффективном коэффициенте диффузии [ср. уравнение (5.18)].

5.3.1. ВЛИЯНИЕ ДИФФУЗИИ НА ПОРЯДОК РЕАКЦИИ

При сильном диффузионном торможении η можно считать обратно пропорциональной Φ . Если Φ выразить уравнением (5.18), то скорость реакции, отнесенная к единице объема катализатора, будет равна

$$r_v = k_v c_s^n \eta, \quad (5.19)$$

$$r_v = \frac{1}{R_p} \sqrt{k_v D_{\text{eff}}} c_s^{(n+1)/2} = k' c_s^{(n+1)/2} \quad (5.20)$$

При сильном влиянии кнудсеновской диффузии порядок реакции уменьшается от n до $(n+1)/2$ (табл. 11).

Таблица 11

Порядок реакции и диффузия

Истинный порядок реакции	Диффузия	
	кнудсеновская	молекулярная
n	$(n+1)/2$	$n/2$
Второй	3/2	1
Первый	1	1/2
Нулевой	1/2	0

Поскольку коэффициент диффузии при молекулярной диффузии обратно пропорционален давлению, D_{eff} нужно заменить дробью D'/c . Под влиянием молекулярной диффузии порядок реакции убывает от n до $n/2$.

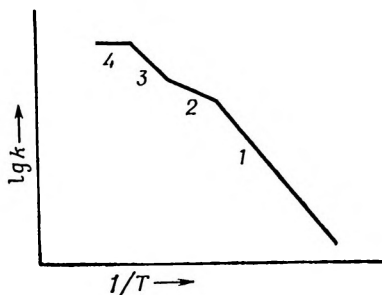


Рис. 28. Схема температурной зависимости константы скорости реакции в широком интервале температур.

1 — кинетическая область; 2 — область, в которой самой медленной стадией является диффузия в порах; 3 и 4 — области, в которых работает только внешняя поверхность зерна катализатора; лимитирующей стадией в области 3 является реакция на внешней поверхности зерна катализатора, а в области 4 — диффузия из газовой фазы к зерну катализатора.

5.3.2. ВЛИЯНИЕ ДИФФУЗИИ НА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО ОПРЕДЕЛЯЕМУЮ ЭНЕРГИЮ АКТИВАЦИИ

При условии экспоненциальной зависимости коэффициента диффузии от температуры зависимость константы скорости реакции от температуры можно выразить уравнением

$$k' = \frac{1}{R_p} \left(k_{v,0} e^{-E_A/RT} D_{\text{eff},0} e^{-E_D/RT} \right)^{1/2} = k'_0 e^{-(E_A + E_D)/2RT} \quad (5.21)$$

где E_D — энергия активации диффузии.

Для процессов молекулярной и кнудсеновской диффузии $E_D \ll E_A$. Измеряемая энергия активации уменьшается до половины истинного значения энергии активации реакции. В предельном случае измерения зависимости скорости реакции от температуры могут дать ломаную кривую, показанную на рис 28.

5.3.3. ВЛИЯНИЕ ДИФФУЗИИ НА СЕЛЕКТИВНОСТЬ

Для сложных реакций селективность может сильно изменяться под влиянием диффузионного торможения. Рассмотрим простейший случай одновременных, параллельных и последовательных реакций, выражая селективность как соотношение скоростей реакций

1. Одновременно протекающие реакции



Для реакции первого порядка, на которую влияет диффузия,

$$S_{R, \text{exp}} = \frac{r_A}{r_B} = \frac{k_A c_A \eta_A}{k_B c_B \eta_B}, \quad (5.22)$$

и при одинаковых концентрациях веществ А и В

$$S_{R, \text{exp}} = \frac{k_A}{k_B} \frac{\eta_A}{\eta_B}. \quad (5.23)$$

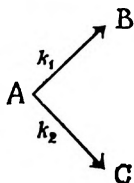
Принимая, что $\eta \approx 1/\Phi$ и Φ выражается уравнением (5.18), после подстановки значений η в (5.23) получим уравнение:

$$S_{R, \text{exp}} = \sqrt{\frac{k_A}{k_B} \frac{D_A}{D_B}} = \sqrt{S_R} \sqrt{\frac{D_A}{D_B}}, \quad (5.24)$$

где S_R — селективность в кинетической области; $S_{R, \text{exp}}$ — экспериментально найденная селективность.

Селективность может также измениться вследствие перехода в область внутренней диффузии. Если, например, селективность в кинетической области $S_R = \frac{k_A}{k_B} = \frac{1}{9}$, то под влиянием внутренней диффузии при $D_A = D_B$ селективность может возрасти до $1/3$. Еще одна возможность увеличения селективности связана с влиянием эффективного радиуса пор на эффективные коэффициенты диффузии.

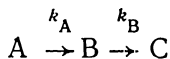
2. Параллельные реакции



Под влиянием диффузии селективность изменяется только при условии, что порядки двух параллельных реакций различны. Для более низкого порядка величина η больше, чем для более высокого (см. разд. 5.3), и под влиянием внутренней диффузии реакция низкого порядка получит преимущество. Если В является целевым продуктом и k_1 — константа скорости реакции

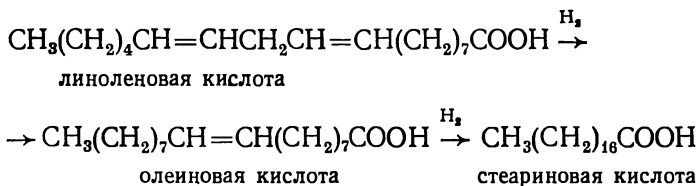
первого порядка, а k_2 — константа скорости реакции второго порядка, то селективность можно увеличить, используя более крупные зерна катализатора с мелкими порами.

3. Последовательные реакции



Реакции этого типа играют важную роль в гетерогенном катализе (см. гл. 9). Под влиянием диффузии в порах относительное содержание промежуточного продукта в них возрастает и этот продукт быстро превращается в С. Если В нужно получить или ввести в другую реакцию на другом компоненте катализатора, например в бифункциональной каталитической системе, то следует подавить влияние диффузии в порах.

Рассмотрим в качестве примера гидрирование линоленовой кислоты в олеиновую кислоту, при котором необходимо избежать последовательной реакции гидрирования олеиновой кислоты до стеариновой:



Реакция происходит между жидкими жирными кислотами и растворенным в жидкости небольшим количеством водорода на диспергированном в жидкой фазе твердом катализаторе (металлический никель на силикагеле). В диффузионной области легко идет гидрирование олеиновой кислоты до стеариновой. Чтобы перевести реакцию из диффузионной области в кинетическую, повышением температуры можно ускорить диффузию молекул жирной кислоты, а повышение скорости реакции компенсировать, например, уменьшением парциального давления водорода или частичным отравлением катализатора. В последнем случае нужно обеспечить равномерное распределение яда по поверхности катализатора.

5.4. Критерии оценки влияния внутренней диффузии

1. Уменьшение размеров зерен катализатора. Согласно уравнению (5.18) $\Phi \sim R_p$. Поэтому с уменьшением размеров зерен катализатора Φ уменьшается, а η возрастает. Если скорости реак-

ции, измеренные на зернах разной величины, одинаковы, то диффузионного торможения нет.

2. *Изменение порядка реакции и энергии активации* при изменении условий реакции указывает на возможность влияния диффузии.

3. *Критерий Вайса — Прэтера*. В изотермических условиях диффузионное торможение отсутствует, когда величина Φ , используемая авторами в модифицированном виде, не превышает следующих значений:

$\Phi \leq 0,3$ для реакций второго порядка,

$\Phi \leq 1$ для реакций первого порядка,

$\Phi \leq 6$ для реакций нулевого порядка.

4. *Зависимость скорости реакции от радиуса пор* проявляется при влиянии кнудсеновской диффузии на реакцию. Радиус пор в некоторых случаях можно изменить прессованием.

5.5. Градиент температуры внутри зерна катализатора

В стационарных условиях количество тепла, выделяющееся при реакции внутри зерна катализатора, должно быть равно отводимому количеству тепла:

$$D_{\text{eff}} \frac{dc}{dl} \Delta H_R = \lambda_T \frac{dT}{dl}, \quad (5.25)$$

где λ_T — коэффициент теплопроводности. Интегрирование уравнения (5.25) дает

$$\Delta T = T - T_s = \frac{\Delta H_R D_{\text{eff}}}{\lambda_T} (c_s - c), \quad (5.26)$$

где T_s — температура внешней поверхности зерна; T — температура внутренней части зерна; $c_s - c$ — разность концентраций субстрата на внешней поверхности (c_s) и внутри зерна.

Разность температур может достигать очень высоких значений. При большей скорости реакции внутри зерна $c=0$. При $\lambda_T = 8,4 \cdot 10^{-3}$ Дж/(К·см·с), коэффициенте диффузии 10^{-1} см²/с и энтальпии реакции $\Delta H_R = -84$ кДж/моль величина $D\Delta H_R/\lambda_T$ будет равна 10^6 К·см³/моль.

Предполагая, что $c_s = 10^{-4}$ моль/см³, находим, что разность температур между поверхностью зерна и его внутренней частью равна 100 К!

Появление градиента температуры внутри зерен катализатора, конечно, сложным образом влияет на все зависящие от температуры параметры (k , D , η , S_R и т. д.).

КАТАЛИЗ НА ТВЕРДЫХ ОКСИДАХ С КИСЛОТНЫМИ СВОЙСТВАМИ ПОВЕРХНОСТИ

Химическая природа поверхности катализатора определяется характером взаимодействия с заданным адсорбируемым веществом. Это взаимодействие может состоять в переходе одного электрона или электронной пары между катализатором и реагентом. Переходы одиночных электронов, наблюдаемые на металлах и полупроводниках, ведут к окислительно-восстановительному катализу (см. гл. 7). Для кислотного катализа характерен переход электронных пар между реагентом и функциональными группами поверхности катализатора.

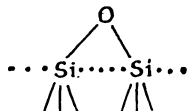
6.1. Функциональные группы поверхности оксидов

Наличие поверхности означает граничное нарушение кристаллической решетки, особенно резкое для ионных и ковалентных пространственных сетчатых структур. Находящиеся на поверхности твердого тела атомы или ионы являются или координационно ненасыщенными, как например, в ионной решетке, или обладают свободными валентностями в атомной решетке. Поэтому между адсорбентом и адсорбатом может возникать довольно прочная связь. Прочность связи адсорбированных частиц с поверхностью изменяется в широких пределах в зависимости от природы и прочности связей внутри адсорбента и поверхностных оксидов и гидроксидов.

6.1.1. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ГРУППЫ НА SiO_2

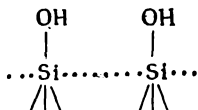
Кристаллическая решетка диоксида кремния, если не рассматривать волокнистый SiO_2 со структурой SiS_2 , а также коэсит и стишовит со структурой рутила, состоит из соединенных вершинами тетраэдров SiO_4 . Такая структура присуща и силикагелю, получаемому осаждением. На поверхности диоксида кремния могут находиться группы двух типов: силосановые и силанольные.

а) Силоксановые группы



Валентный угол Si—O—Si силоксановой группы, равный 140° , определяется участием в связях $d_\pi p_\pi$ -орбиталей. Этим же объясняются устойчивость, низкая реакционная способность и слабая льюисовская основность кислорода силоксановой группы. Указанные концевые группы проявляют очень слабую способность к образованию соединений с водородными мостиками и гидратации. Прогретый при высокой температуре (дегидроксилированный) диоксид кремния является гидрофобным. Оказалось, что в системе H_2O — прокаленный SiO_2 изотерма адсорбции принадлежит к типу III по классификации Брунауэра.

б) Силанольные группы



Наличие силанольных групп на поверхности SiO_2 обнаруживают инфракрасные спектры. На рис. 29 представлена область OH-колебаний ИК-спектра рентгеноаморфного силикагеля. Наряду с изолированными OH-группами обнаруживаются OH-группы, соединенные водородными мостиками. Если силикагель был подвергнут термообработке при 800 К, то сначала уменьшается интенсивность полосы при 3520 см^{-1} , а затем — полосы при 3660 см^{-1} . Интенсивность полос свободных силанольных групп сначала увеличивается. Так как при отщеплении одной молекулы воды исчезают две OH-группы, но одновременно наб-

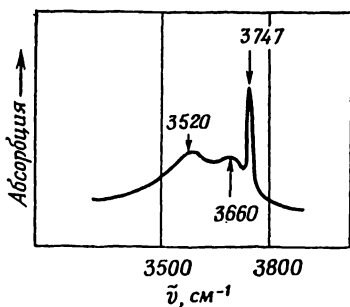


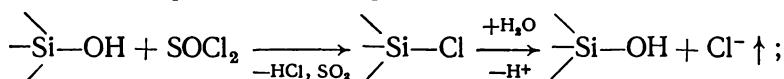
Рис. 29. Инфракрасный спектр кабосила, откачанного при 303 К.

Отнесение полос Пери: 3747 см^{-1} — изолированные OH-группы; 3660 см^{-1} — OH-группы со слабыми водородными связями; 3520 см^{-1} — OH-группы с более сильными водородными связями.

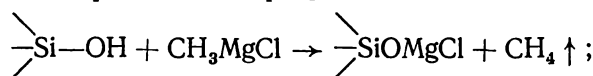
людается увеличение концентрации изолированных ОН-групп, следует сделать вывод об участии более чем двух ОН-групп в одном комплексе с водородными мостиками. Концентрация ОН-групп на диоксиде кремния составляет 2,5—4,5 групп/нм².

Количественное определение силанольных групп принципиально возможно путем нейтрализационного титрования раствором едкого натра или гидроксида кальция. Однако в водной среде поверхность может гидратироваться. Поэтому превращение SiOH-групп осуществляют или в неводной среде или с газообразным реагентом. Приведем примеры таких методов:

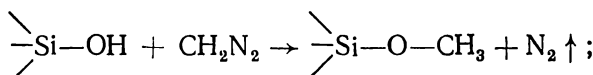
а) взаимодействие с тионилхлоридом и потенциометрическое титрование хлорид-ионов, получающихся при гидролизе образовавшегося поверхностного хлорида:



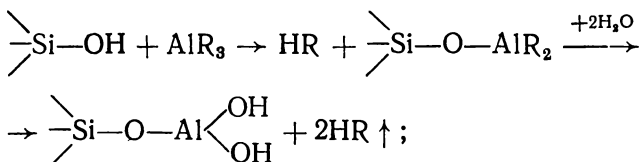
б) взаимодействие с реагентом Церевитинова и волюметрическое определение образующегося метана:



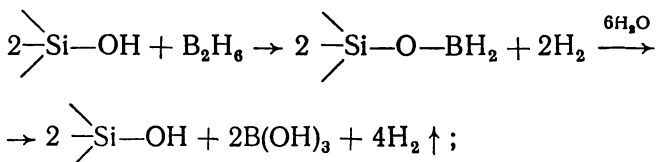
в) взаимодействие с диазометаном и волюметрическое определение образующегося азота:



г) взаимодействие с алюминийалкилами и волюметрическое определение образующегося алкана:



д) взаимодействие с бораном или алюмогидридом лития и волюметрическое определение образующегося водорода:



е) этерификация спиртами с немедленным определением содержания углерода в твердом теле;

ж) определение емкости изотопного обмена с D_2O или D_2 ;

з) определение потери массы при прокаливании.

Указанными методами можно определять ОН-группы и в других твердых телах.

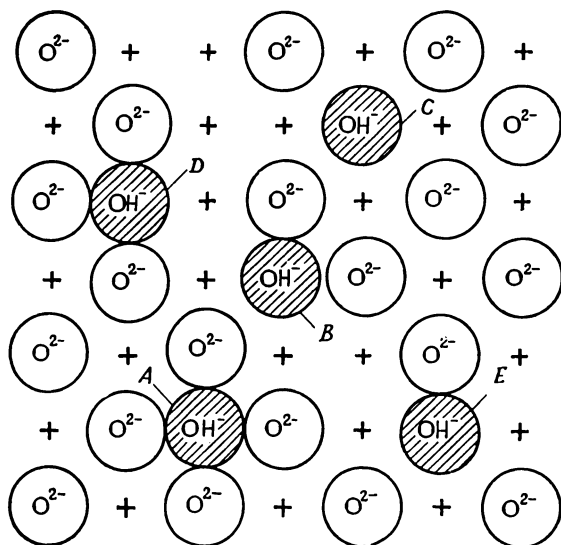


Рис. 30. ОН-группы на Al_2O_3 .

+ ионы Al^{3+} нижележащего слоя.

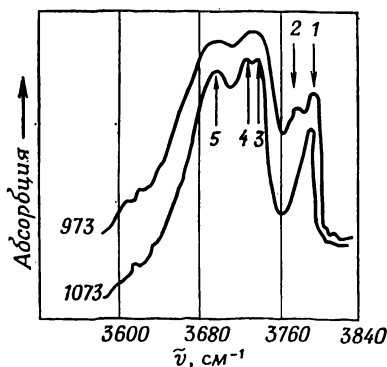


Рис. 31. Инфракрасный спектр Al_2O_3 в области колебаний ОН-групп после прокаливании Al_2O_3 при 973 и 1073 К соответственно (Peri J. B., J. Phys. Chem., 69, 211 (1969)).

Отнесение полос Перри: 1—3800 см^{-1} , ОН-группы окружены четырьмя ионами O^{2-} ; 2—3780 см^{-1} , ОН-группы окружены тремя ионами O^{2-} ; 3—3744 см^{-1} , ОН-группы окружены двумя ионами O^{2-} ; 4—3733 см^{-1} , ОН-группы с одним ближайшим ионом O^{2-} ; 5—3700 см^{-1} , изолированные ОН-группы.

6.1.2. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ГРУППЫ НА Al_2O_3

Оксид алюминия, особенно его γ - и η -формы, широко применяется как катализатор и носитель катализаторов. Химия поверхности Al_2O_3 достаточно хорошо изучена. Пери показал, что при постепенном обезвоживании полностью гидроксильированной поверхности образуются пять различных типов ОН-групп, которые отличаются своим окружением (рис. 30). Этим группам Пери приписал пять различных полос ОН, найденных в ИК-спектре (рис. 31).

6.2. Кислотные центры оксидных катализаторов

6.2.1. ОКСИД АЛЮМИНИЯ

В соответствии с моделью Пери на поверхности Al_2O_3 должны находиться кислотные центры Льюиса (координационно ненасыщенные ионы Al^{3+}) и кислотные центры Бренстеда (доноры протонов). Эти типы центров можно различить, например, по тому, что у координационно связанной и протонированной молекулы пиридина ИК-спектры в области колебаний цикла сильно

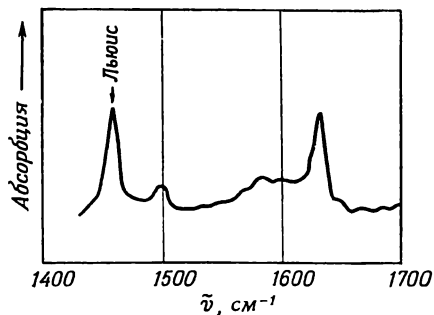


Рис. 32. Инфракрасный спектр адсорбированного на Al_2O_3 пиридина в области колебаний его кольца.

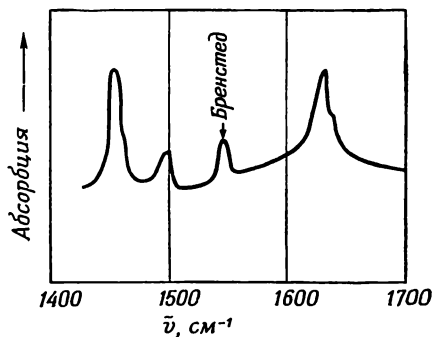


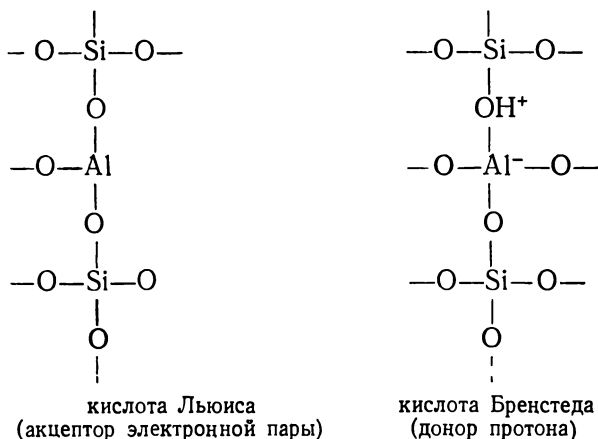
Рис. 33. Инфракрасный спектр адсорбированного на алюмосиликате $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ пиридина в области колебаний его кольца.

отличаются друг от друга. Полоса поглощения при 1450 см^{-1} в спектре адсорбированного пиридина соответствует кислотным центрам Льюиса, а полоса при 1550 см^{-1} характеристична для кислотных центров Бренстеда. Как видно из рис. 32, ОН-группы Al_2O_3 , как правило, не способны протонировать пиридин. Однако в отношении более сильных оснований они могут проявлять себя как кислоты Бренстеда. В ИК-спектре NH_3 , адсорбированного на Al_2O_3 , присутствует характеристичная для NH_4^+ -групп полоса поглощения при 1450 см^{-1} . По данным Пери, добавление даже незначительных количеств аммиака сначала понижает интенсивность высокочастотной полосы ОН в ИК-спектре оксида алюминия. Различные ОН-группы обладают кислотностью разной силы.

6.2.2. РЕНТГЕНОАМОРФНЫЕ АЛЮМОСИЛИКАТЫ

В ИК-спектре пиридина, адсорбированного на алюмосиликатных катализаторах, наряду с характеристическими полосами координационно связанного пиридина имеются, как показывает рис. 33, полосы пиридина, связанного с центрами Бренстеда. Следовательно, на поверхности алюмосиликата имеются ОН-группы большей кислотности, чем у Al_2O_3 .

Появление льюисовских и бренстедовских центров у алюмосиликатных катализаторов обусловлено поверхностными группировками, в которых алюминий замещает кремний и имеет координационное число 4 (бренстедовский центр) или 3 (льюисовский центр):



Концентрация кислотных центров на поверхности и отношение концентраций кислотных центров Льюиса и Бренстеда за-

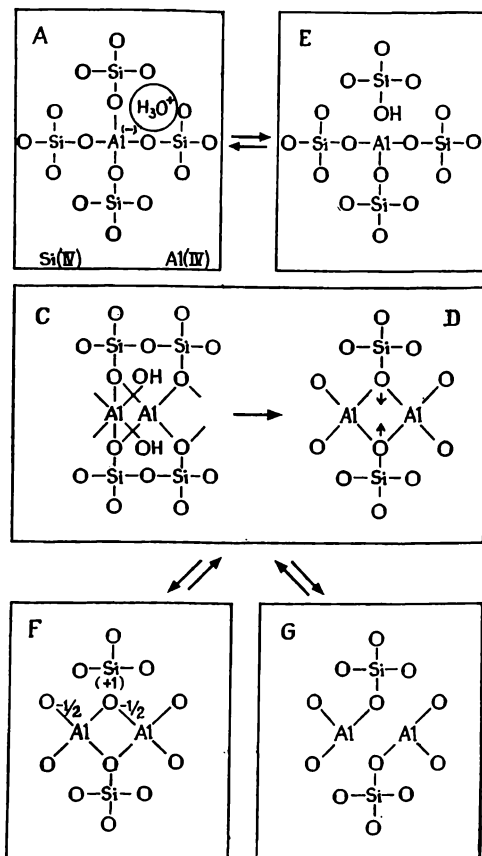


Рис. 34. Структуры аморфных алюмосиликатных катализаторов (Fripiat J. J., Léonard A., Uytterhoeven J. B., J. Phys. Chem., 69, 3274 (1965)).

висят от отношения Al/Si, распределения ионов алюминия в матрице SiO₂ и степени гидратации поверхности.

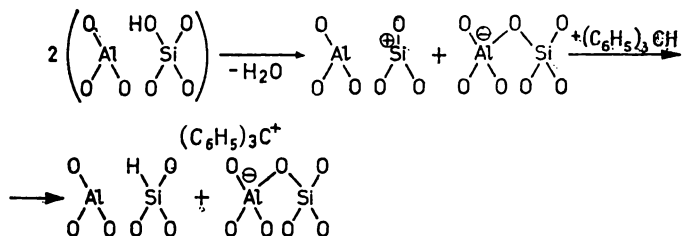
Структуру аморфных алюмосиликатов подробно изучили Леонард и Фрипиат. На основании исследований адсорбции, рентгеновской флуоресценции и ИК-спектров они предложили модель, показанную на рис. 34.

После высушивания при низкой температуре (около 400 К) и содержании Al₂O₃ ниже 33% преобладает структура А, а при содержании Al₂O₃ выше 33% сосуществуют структуры А и С. При нагревании структура А переходит в структуру Е. Отщепление воды приводит к обратимому превращению центров Бренстеда в центры Льюиса, локализованные у Al. Необратимое

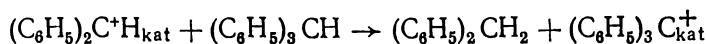
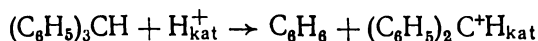
дегидрирование формы Е происходит только при температурах выше 920 К. При большем содержании Al_2O_3 преобладает структура С, в которой Al находится в октаэдрической координации. Очевидно, непосредственная связь между двумя тетраэдрами $(\text{AlO}_4)^-$, которая необходима для сохранения координационного числа 4 у Al, является неустойчивой. При обезвоживании возникает структура D, которая может перейти в структуры F и G. Предполагается, что этот переход индуцирует взаимодействия с молекулами основного характера, такими, как пиридин и аммиак. В структуре F кислотный центр Льюиса находится у атома кремния, а в структуре G — у атома алюминия. Соотношение количеств структур F и G зависит от основности адсорбируемого вещества.

Эта структурная схема согласуется с данными о кислотности и каталитической активности аморфных алюмосиликатов: кислотность Бренстеда и каталитическая активность, обусловленная бренстедовскими кислотными центрами, возрастают при увеличении содержания Al_2O_3 до 25—33% (структура А), а при дальнейшем увеличении содержания Al_2O_3 убывает.

При более глубокой дегидратации формы Е образуются структуры с анионными и катионными вакансиями, которые, согласно Холлу, способны образовывать и стабилизировать ионы карбония, например ионы трифенилметилкарбония $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}^+$ из трифенилметана $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CH}$:



Однако более вероятен указанный Ву и Холлом механизм образования ионов трифенилкарбония с участием центров Бренстеда:

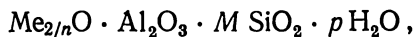


6.2.3. ЦЕОЛИТЫ

За последние годы цеолиты приобрели большое значение как катализаторы и носители катализаторов процессов нефте-

переработки и нефтехимии. Большая внутренняя поверхность* (400—800 м²/г) и структура пор цеолитов определяют их особую пригодность в качестве высокоселективных адсорбентов. По сравнению с аморфными алюмосиликатами цеолиты обладают обычно более высокой термостабильностью и легкой модифицируемостью, по которой они превосходят аморфные алюмосиликаты по кислотности поверхности.

Цеолиты являются алюмосиликатами общей формулы



где Me — катион с зарядом n ; M — модуль, равный мольному отношению $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Основными элементами структуры цеолитов являются тетраэдрические группы SiO_4 и AlO_4 , соединенные между собой общими ионами кислорода. По правилу Лёвенштейна, связь между двумя группами $(\text{AlO}_4)^-$ неустойчива. Замена групп SiO_4 группами $(\text{AlO}_4)^-$ обуславливает отрицательный заряд каркаса, компенсируемый катионами. Цеолиты можно рассматривать как соли высококонденсированных твердых кислот, анионный каркас которых определяет кристаллографический характер цеолита. Алюмосиликатный каркас имеет полости и каналы определенной величины и формы. В них находятся катионы и молекулы воды, которые в определенной степени подвижны, что делает возможным ионный обмен и глубокую обратимую дегидратацию. Входные отверстия полостей имеют молекулярные размеры (0,3—1 нм) и обуславливают молекулярно-ситовые свойства цеолитов. К молекулярным ситам относятся также некоторые сорта пористых стекол, получаемых обработкой химически неустойчивых стекол минеральными кислотами, и мелкопористые активированные угли, получаемые термическим разложением синтетических полимеров.

Цеолиты встречаются в природе, и большое число цеолитов получено синтетически. Особый интерес для каталитических процессов представляют цеолит морденит (модуль=10), цеолиты типа А (модуль=1,9±0,9) и относящиеся к группе фожазита, X (модуль=2,5±0,5) и Y (модуль=3,0—6,0). Характеристическим элементом структуры фожазита является содалитовая ячейка, представляющая собой кубооктаэдр, который состоит из 24 ионов Al^{3+} и Si^{4+} и 36 ионов O^{2-} . Ионы алюминия и кремния находятся в вершинах кубооктаэдра (рис. 35), а ионы кислорода — на ребрах. Содалитовые ячейки могут быть связаны друг с другом ионами кислорода двумя способами. Связи, выходящие из квадратных граней, образуют структуру типа А.

* Корректнее говорить о сорбционной емкости, так как заполняется не только поверхность, но и объем полостей цеолитов. — *Прим. перев.*

Структуры типа X и Y получаются при соединении ячеек гексагональными гранями. При таком соединении кубооктаэдров образуются большие полости.

Диаметр окон (входных отверстий) этих больших полостей составляет у цеолитов типа X и Y 0,75—1,0 нм. Таким образом, внутренняя поверхность этих цеолитов доступна для многих органических молекул. Для сравнения следует иметь в виду, что критический диаметр молекулы *n*-гексана равен 0,49 нм, метилпентана — 0,56 нм и бензола — 0,66 нм. Окна цеолита типа A гораздо меньше и в зависимости от природы содержащихся в цеолите катионов равны от 0,3 до 0,5 нм (для калиевой формы ~ 0,3 нм, для натриевой формы ~ 0,4 нм, для кальциевой формы ~ 0,5 нм). СаА-цеолит используется в процессе Лейна-Парекс селективной адсорбции *n*-парафинов из их смесей с изопарафинами. Если модифицировать этот цеолит, создав в нем активные центры крекинга, то из смеси углеводородов можно селективно подвергнуть крекингу *n*-парафины. Такой принцип осуществлен в процессе селектоформинга. На последней ступени процесса реформинга подобным образом можно дополнительно повысить на 3—7 пунктов октановое число продуктов за счет селективного крекинга *n*-парафинов, имеющих низкое октановое число. Для этого каталитического процесса высококремнистые цеолиты, например морденит, имеют преимущества перед цеолитом A вследствие их более высокой активности и термической устойчивости.

При синтезе цеолиты обычно получают в щелочной форме. Центры Бренстеда можно создать путем обмена ионов щелочных металлов на протоны при обработке цеолита кислотой. Необходимо только следить, чтобы под действием кислоты не разрушалась кристаллическая решетка. Чтобы уменьшить из-

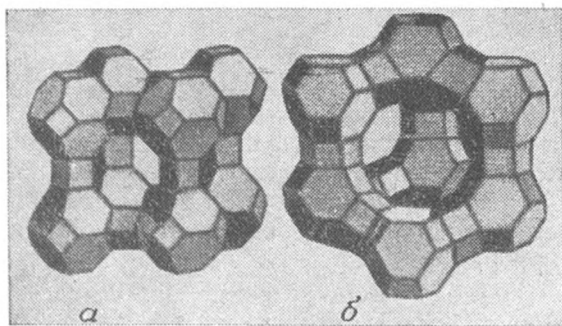
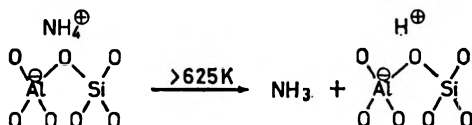


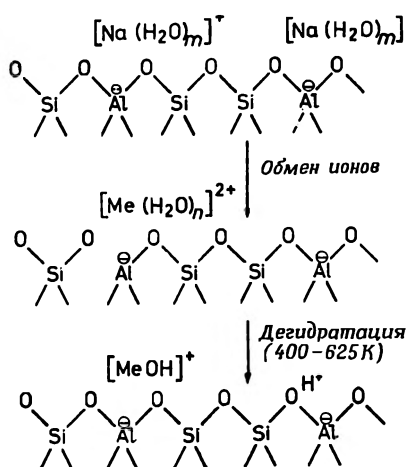
Рис. 35. Структуры цеолитов типа A (a), X или Y (б).

Вершины заняты кремнием или алюминием, кислород находится вблизи ребер структуры.

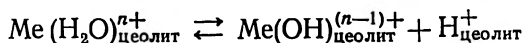
влечение алюминия из решетки цеолита (деалюминирование) или возможное разрушение решетки, водородную форму цеолита получают термическим разложением аммонийной формы, которая образуется при обмене ионов щелочных металлов на ионы NH_4^+ :



Центры Бренстеда могут образовываться также при диссоциации молекул воды на введенных путем обмена многозарядных катионах:



Состояние равновесия диссоциации



зависит от поляризующего действия катиона Me^+ и от силы электростатических полей катионов и анионной решетки.

Цеолиты с высоким модулем обладают более сильным электростатическим полем и поэтому являются более кислыми. Однако при очень высоком модуле усиление электрического поля нейтрализуется значительным уменьшением числа кислых или потенциально кислых центров. Так, MgX — более кислый, чем CaX , а MgY — более кислый, чем MgX .

Из всех обсуждавшихся здесь цеолитов наибольшей кислотностью обладает морденит в H-форме. Но техническое приме-

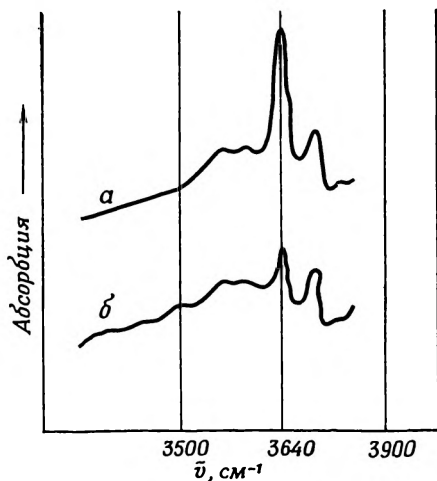


Рис. 36. Инфракрасные спектры цеолита MgNaY в области колебаний OH-групп до адсорбции (а) и после адсорбции (б) пиридина (Hofmann F., Technische Hochschule Leuna-Merseburg, Dissertation, 1975).

нение Н-морденита затруднено тем, что в ходе превращений углеводов он быстро дезактивируется вследствие обусловленного его сильной кислотностью отложения продуктов поликонденсации в узких порах этого цеолита.

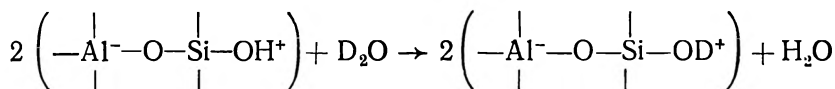
Для изучения поверхностных групп цеолитов с успехом применяется ИК-спектроскопия. На рис. 36 представлена OH-область ИК-спектра цеолита MgY. Добавляемый пиридин связывается с образованием ионов пиридиния кислотными OH-группами, полоса поглощения которых лежит при 3670 см^{-1} . Поэтому интенсивность указанной полосы уменьшается при адсорбции пиридина. Гидроксильные группы, связанные с катионом (3600 см^{-1}), так же как концевые OH-группы решетки (3750 см^{-1}) не обладают кислотными свойствами.

6.3. Функциональные группы и катализ

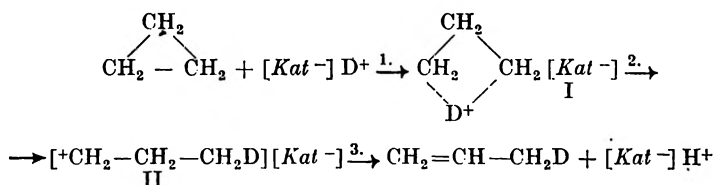
Подобно кислотам в гомогенно-каталитических реакциях твердые тела с поверхностными кислотными группами могут служить катализаторами реакций, которые катализируются кислотами. Установлено непосредственное участие поверхностных кислотных центров во многих реакциях (см. табл. 1).

В качестве модельной реакции, идущей на бренстедовских кислотных центрах, на цеолите Y была подробно изучена изомеризация циклопропана в пропилен. Лимитирующей стадией изомеризации является реакция на поверхности. При использовании пердейтероциклопропана не обнаружено изотопного

эффекта. Напротив, на дейтерированном перед реакцией катализаторе



был обнаружен первичный кинетический изотопный эффект. В ходе изомеризации один атом D поверхностной группы в среднем на 86% ($6/7$) обменивается на атом H молекулы углерода. Параллельно происходящий H—D-обмен между циклопропаном и OD-группами, который не связан с изомеризацией, можно отделить и не учитывать в данном обсуждении. При исследовании продуктов методом ЯМР было выявлено статистическое распределение обменявшихся в ходе изомеризации дейтерия и пропилена. Эти результаты могут быть истолкованы с помощью следующего механизма реакции:



Лимитирующей является стадия I — перенос протона. В переходном состоянии I происходит полное изотопное H—D-смешение. Вероятность того, что от катиона II будет отщеплен и замещен на H^+ один ион D^+ , равна $1/7$, так как по данным, полученным при изомеризации, один атом H молекулы субстрата с вероятностью $6/7$ обменивается на атом D. Таким образом, каталитически активными центрами этой реакции изомеризации являются кислотные OH-группы поверхности твердого тела.

При разработке оптимальной каталитической системы для реакций, катализируемых кислотами, необходимо знать, какой кислотностью обладает катализатор, как ее можно изменить в желаемом направлении и какие центры с определенной кислотностью нужны для данной реакции. Для полного определения свойств поверхности необходимо изучить ее кислотность, что осуществляют путем взаимодействия поверхности катализатора с основаниями. Например, мерой силы кислотных центров поверхности твердого тела могут служить теплоты адсорбции и энергии десорбции аминов и аммиака. Функцию распределения центров по кислотности можно найти из зависимости теплоты адсорбции от степени покрытия в предположении, что подаваемое основание сначала занимает наиболее сильные из еще сво-

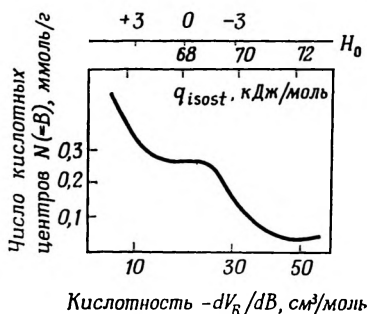


Рис. 37. Интегральное распределение кислотности алюмосиликатного катализатора крекинга (Misono M., Saito Y., Yoneda Y., Proc. 3rd Int. Congr. Catalysis, North-Holland Publ. Co., Amsterdam, 1965, p. 408).

V_R — удерживаемый объем; B — добавленное количество пиридина. 1 ккал = 4,19 кДж.

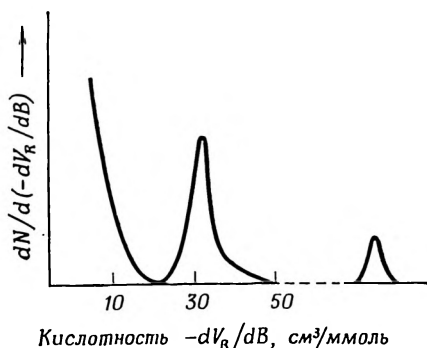


Рис. 38. Дифференциальное распределение кислотности, полученное дифференцированием кривой рис. 37.

$$\frac{dN}{d\left(-\frac{dV_R}{dB}\right)} = \frac{d(\text{число кислотных центров})}{d(\text{кислотность})}$$

бодных кислотных центров. Зависимость теплоты адсорбции от количества адсорбированного вещества находят путем измерения дифференциальных теплот адсорбции или рассчитывают по изотермам (изобарам) адсорбции.

Силу и число кислотных центров характеризует также поведение катализатора в отношении индикаторов. Некоторые кислотно-основные индикаторы (индикаторы Гаммета) адсорбируются на поверхности достаточно кислотных твердых тел с таким же изменением окраски, как и в кислых растворах. Кислотным центрам, которые вызывают изменение окраски, можно припи-

дать значение H_0 , которое равно или меньше известного значения H_0 индикатора. Число таких кислотных центров определяют, титруя *n*-бутиламином суспендированный в неводной среде катализатор до изменения окраски красителя, адсорбированного на катализаторе.

Используя несколько индикаторов с различными значениями H_0 , методом Бенеша находят интегральную функцию распределения кислотности (рис. 37). Газохроматографическое определение изменения времени удерживания слабого основания (бензола) при постепенно возрастающем отравлении катализатора сильным основанием (пиридином) позволяет найти распределение силы кислотности в условиях катализа.

Показанная на рис. 37 интегральная функция распределения получена на алюмосиликате при 473 К. Эта функция вычислена по адсорбированному количеству пиридина (B) и соответствующему удерживаемому объему бензола V_R . Мерой кислотности является dV_R/dB , так как удерживаемые объемы уменьшаются с возрастанием кислотности. Каждому значению кислотности соответствует определенная изостерическая теплота адсорбции q_{isost} (см. разд. 6.3). Из этого значения для адсорбированного количества пиридина находят число кислотных центров.

Из функции распределения, представленной на рис. 37 и 38, следует, что на данном катализаторе наряду со слабыми кислотными центрами имеется около 0,05 ммоль/г центров с очень сильной кислотностью и 0,1—0,2 ммоль/г центров средней кислотности. Кислотные центры алюмосиликатных катализаторов крекинга по кислотности сравнимы с сильными неорганическими кислотами (до 96%-ной H_2SO_4).

Общее число кислотных центров средней и высокой кислотности, наиболее важных для большинства реакций, идущих через карбониевые ионы (см. табл. 12 и рис. 37), определяют с диметилowym желтым ($H_0 = +3,3$) в качестве индикатора.

В табл. 12 показана зависимость активности алюмосиликатного катализатора крекинга, функцию распределения кислотности которого характеризуют рис. 36 и 37, в отношении различных реакций от степени отравления добавками разных количеств пиридина.

Из табл. 12 следует, что для скелетной изомеризации бутена и деалкилирования *трет*-бутилбензола необходимы центры очень сильной кислотности. Крекинг изооктена и перемещение двойной связи в бутене-1 катализируются центрами средней кислотности, а дегидратация *трет*-бутанола происходит даже на слабокислотных центрах.

Число брэнстедовских центров в цеолитах можно довольно легко варьировать с помощью ионного обмена. Например, крекирующая активность морденита прямо пропорциональ-

Таблица 12

Влияние кислотности аморфного алюмосиликата
на его каталитическую активность (температура реакции 473 К)

Адсорбированное количество пириди- на, ммоль/г	Кислотные центры, имеющиеся на поверхности катализатора	Степень превращения, %				
		дегидратация <i>трет</i> -бутанола	крекинг изоок- тена	перемещение двойной связи в бутене-1	крекинг <i>трет</i> - бутилбензола	скелетная изо- меризация изо- бутена
0	Очень сильные	Продукт состоит из бутенов и углеводородов C_3 , C_5 , C_6				
0,053	Средние до слабых	100	100	100	1	1
0,106		100	100	100	1	—
0,149		100	22	1—10	1	—
0,289	Слабые	100	1	1	—	—
0,415		100	1	1	—	—
0,531		12	—	—	—	—

на концентрации катионов, обмененных на протоны. Щелочные формы этого цеолита неактивны. Подобным образом крекирующая активность аморфного алюмосиликата уменьшается при замещении протонов кислотных ОН-групп ионами щелочных металлов. Этими ионами можно также уменьшить число кислотных центров на поверхности оксида алюминия, а следовательно, и каталитическую активность в отношении реакций, катализируемых кислотами (рис. 39).

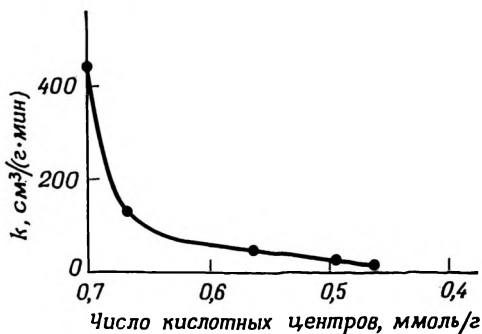
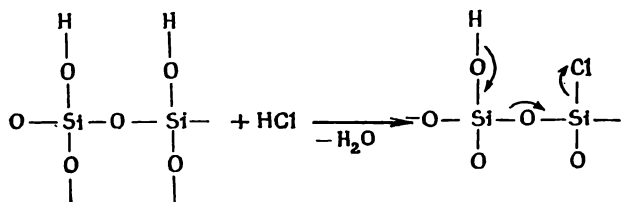


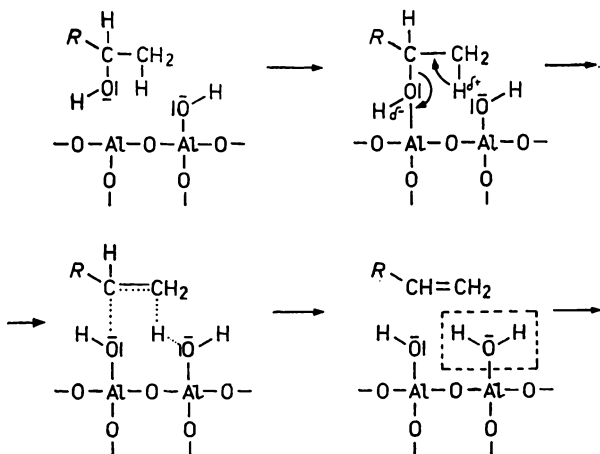
Рис. 39. Зависимость между числом кислотных центров на отравленном ионами натрия катализаторе Al_2O_3 и его активностью по дегидратации изопропильного спирта (Bremer H. et al., Z. Chem., 10, 161 (1970)).

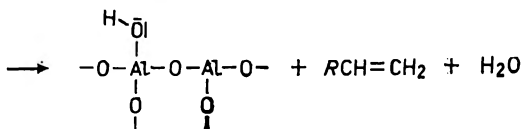
Как указывалось выше, к аналогичным результатам приводит отравление кислотных центров адсорбцией сильных органических оснований, подобных пиридину и хинолину.

Напротив, введение ионов высокой электроотрицательности, особенно путем замещения ОН-групп изоэлектронными ионами Cl^- и F^- , повышает кислотность и каталитическую активность:



Различные реакции в одинаковых условиях могут протекать на отличающихся друг от друга кислотных центрах. Например, Al_2O_3 , действующий как кислота Льюиса, проявляет высокую каталитическую активность в дегидратации спиртов и относительно мало активен в крекинге кумола. В отличие от Al_2O_3 алюмосиликат хорошо катализирует обе эти реакции. При дегидратации первичных спиртов на Al_2O_3 может происходить последовательная реакция перемещения двойной связи в образующемся олефине, которая осуществляется на более сильных кислотных центрах, чем дегидратация. При селективном отравлении более сильных кислотных центров можно получить чистый Δ^1 -олефин.



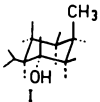
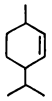
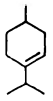
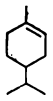
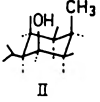
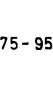


Различие в каталитическом поведении оксида алюминия и алюмосиликата обусловлено природой их кислотных центров: алюмосиликат обладает ярко выраженной кислотностью Бренстеда, а оксид алюминия проявляет главным образом кислотность Льюиса. На Al_2O_3 дегидратация спирта идет не через свободный ион карбония, как на сильных кислотах Бренстеда, а по синхронному механизму с одновременным участием ионов кислорода поверхности катализатора, обладающих некоторой основностью. Таким образом, Al_2O_3 обнаруживает бифункциональное кислотно-основное действие (см. выше).

На оксиде алюминия дегидратация спирта происходит обычно не как простое 1,2-элиминирование, а как стереоселективное *транс*-элиминирование. Пайнс наглядно показал это при изучении дегидратации ментола и неоментола на Al_2O_3 : из ментола (I) образуется преимущественно ментен-2, а из неоментола (II) — ментен-3 (табл. 13).

Таблица 13

Распределение продуктов дегидратации на Al_2O_3

Исходное вещество	Содержание отдельных продуктов дегидратации в смеси, %		
	ментен-2	ментен-3	ментен-1
 I	 80 - 90	 18 - 10	 2
 II	 4 - 25	 75 - 95	 1

Теоретически обоснованное количественное соотношение между кислотными свойствами катализатора и его каталитиче

ской активностью в отношении некоторой данной реакции вывести чрезвычайно сложно. Прежде всего необходимо точно знать механизм реакции и кинетическое уравнение, чтобы можно было сопоставить константу скорости реакции с кислотными свойствами катализатора. В общем случае следует ожидать зависимости константы скорости как от концентрации, так и от силы кислотных центров. При этом остаются еще неучтенными другие возможные факторы, например влияние кислотности на величину константы адсорбции или совместное действие удаленных друг от друга групп поверхности на протекание реакции, как в рассмотренном выше механизме дегидратации спиртов на Al_2O_3 . Несмотря на это прямую зависимость каталитической активности от числа и силы кислотных центров катализатора для многих реакций можно считать установленной.

ЭЛЕКТРОННАЯ ТЕОРИЯ КАТАЛИЗА НА МЕТАЛЛАХ И ПОЛУПРОВОДНИКАХ

Изучение состояния хемосорбированных молекул во многих случаях показало, что в хемосорбции на полупроводниках и металлах принимают участие электроны или электронные дырки твердого тела. В связи с этим необходимо было исследовать влияние электронных свойств твердых тел на их поведение в процессах адсорбции и катализа. Существование электронного фактора в катализе общепризнано, однако его трудно описать не только количественно, но и качественно. Причины этого разнообразны. Вряд ли можно указать реальную систему катализатор — реагент, в которой одновременно с электронными не действовали бы в большей или меньшей мере другие факторы, например геометрические. Кроме того, для теоретической интерпретации необходимо точно знать как электронное состояние твердого тела, так и характер взаимодействия твердого тела с реагентом или адсорбированным веществом.

Теоретической основой исследования электронного фактора были в основном теория валентных связей, зонная модель, теория кристаллического поля и теория поля лигандов. В прошлом большая часть исследований базировалась на представлении о существовании в твердых телах коллективных электронных состояний (зонная модель), а в более новых исследованиях повышено внимание к отдельным ионам поверхности твердых тел как реакционным центрам, свойства которых описывают теория кристаллического поля и теория поля лигандов.

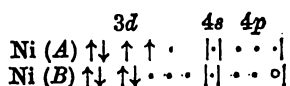
7.1. Теория валентной связи металлов

Полинг предложил разграничить d -орбитали переходных металлов на три типа: связывающие d -орбитали, которые участвуют в ковалентных dsp -гибридизациях, металлические d -орбитали и атомные d -орбитали.

Он ввел новую величину δ , % d — характера ковалентной связи:

$$\delta = \frac{\text{Число связывающих } d\text{-электронов}}{\text{Связывающие электроны} + \text{Металлические орбитали}} \cdot 100.$$

По Полингу в никеле имеются оба предельных резонансных состояния, А и В:



Здесь — связывающий электрон, \circ — металлическая (свободная) орбиталь, \uparrow — электрон на несвязывающей атомной орбитали. Неспаренные электроны атомных d -орбиталей обуславливают магнитный момент, который для никеля равен 0,6 магнетона Бора. Отсюда следует, что соотношение количеств резонансных форм А и В равно 30:70 и степень d -характера никеля $\delta = \left(\frac{30}{100} \frac{2}{6} + \frac{70}{100} \frac{3}{7} \right) \cdot 100 = 40\%$.

Для данного металла величина δ показывает долю участия d -электронов в spd -гибридах и (при учете общего числа внешних и d - и s -электронов) число незанятых атомных d -орбиталей. В зонной модели незанятые атомные d -орбитали соответствуют электронным дыркам d -зоны. Если при реакции происходит вза-

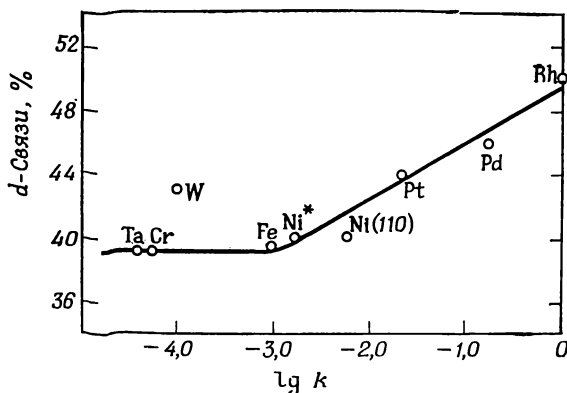


Рис. 40. Зависимость между процентом d -характера связей в металлах по Полингу и константой скорости гидрирования этилена на соответствующем металле при 273 К (Beck O., Disc. Faraday Soc., 8, 118 (1950)).

k , см⁻²·с⁻¹; Ni* — неопределенная структура.

имедействие электронов реагента и атомных d -орбиталей катализатора, то можно ожидать корреляции каталитической активности с величиной δ . Для гидрирования этилена на различных металлах Бик нашел такую корреляцию (рис. 40). Однако следует подчеркнуть, что истолкование этой корреляции тесно связано с вопросом о физическом содержании теории валентных связей и полученной на ее основе величины δ .

7.2. Зонная модель металлов

7.2.1. ОПИСАНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ С ПОМОЩЬЮ ЗОННОЙ МОДЕЛИ

Функция распределения энергии электронов проводимости описывается статистикой Ферми — Дирака. Применение статистики Максвелла — Больцмана исключается принципом Паули.

При 0 К N имеющихся электронов находятся на $N/2$ низших энергетических уровнях до уровня Ферми E_F с энергией E_{\max} — предельной энергией Ферми.

Вероятность W нахождения электрона на некотором уровне описывается как функция абсолютной температуры T :

$$W = \{[\exp(E - E_{\max})/kT] + 1\}^{-1},$$

$$T = 0 \begin{cases} E > E_{\max}, & W = 0, \\ E < E_{\max}, & W = 1, \end{cases}$$

$$T > 0, \quad E = E_{\max}, \quad W_{E_{\max}} = 1/2 \quad (\text{определение энергии Ферми})$$

Из рис. 41 следует, что даже при 0 К электроны должны иметь довольно высокую полную энергию. Например, для меди $E_F \approx 7$ эВ. Напротив, тепловая энергия электронов проводимости E_{kin} составляет при температуре плавления $T_m = 1356$ К всего около 0,1 эВ.

Вследствие взаимодействия в кристалле ранее изолированных атомов происходит расщепление уровней энергии внешних электронов и образуются перекрывающиеся (s , p)- и d -зоны, показанные на рис. 42 и 43.

Из рис. 43 и табл. 14 ясно, что в большинстве случаев заполнение зон в кристалле металла вследствие перекрывания уже не совпадает с последовательностью заполнения электронных уровней изолированных атомов.

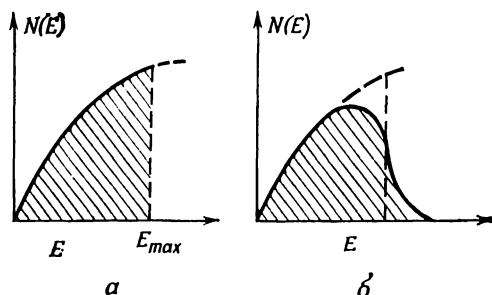


Рис. 41. Функция распределения электронной плотности, соответствующая модели свободных электронов при $T=0K$ (а) и $T>0K$ (б). $N(E)$ — плотность состояний, число занятых квантовых состояний.

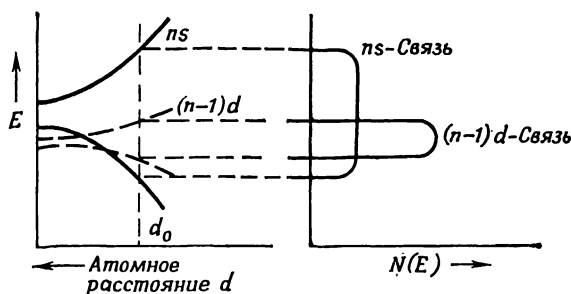


Рис. 42. Схема расщепления и перекрыwania s - и d -уровней переходного металла.

d_0 — состояние равновесия в металле.

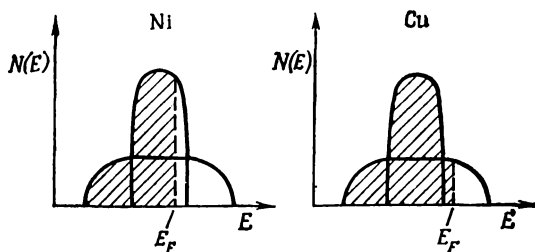


Рис. 43. Схемы функций распределения состояний электронов в никеле и меди.

Число электронов, которые дополнительно могут разместиться в заданном интервале энергий dE частично заполненной d -зоны переходного металла зависит от вида функции распределения электронной плотности $[N(E)=f(E)]$.

Если при хемосорбции электроны переносятся в d -зону металла, то прочность и число образующихся связей металл — адсорбат зависят не только от наличия дырок в d -зоне, но и от плотности состояний $N(E)$ на поверхности Ферми.

Таблица 14

Заполнение зон в некоторых переходных металлах

Металл	Электронная конфигурация	Заполнение зон
Fe	$3d^8 4s^2$	$3d^{7,05} 4s^{0,95}$
Ni	$3d^8 4s^2$	$3d^{9,45} 4s^{0,55}$
Pd	$4d^{10}$	$4d^{9,64} 5s^{0,36}$
Pt	$5d^9 6s^1$	$5d^{9,76} 6s^{0,3}$
Cu	$3d^{10} 4s^1$	$3d^{10} 4s^1$

7.2.2. ТЕОРИЯ ДАУДЕНА

Дауден рассмотрел факторы, которые, согласно зонной модели, влияют на образование положительных или отрицательных ионов, а также ковалентных связей на поверхности металла. Он исходил из трех следующих предположений:

распределение электронной плотности на поверхности металлического кристалла соответствует распределению электронов в кристалле;

лимитирующей стадией катализируемой реакции является образование хемосорбированного комплекса;

при адсорбции происходит сдвиг электронного облака адсорбированных частиц или электронов катализатора.

Сдвиг электронной плотности в направлении металла происходит, например, при адсорбции бензола и олефинов вследствие взаимодействия с π -электронами и при адсорбции водорода вследствие перехода валентных электронов. С металлами VIII группы периодической системы элементов водород связывается в виде протонов, которые размещаются преимущественно в октаэдрических полостях, а электроны водорода переходят в еще не целиком заполненную d -зону (протонная модель растворимости водорода).

Согласно Даудену, переносу электронов от адсорбированных частиц к адсорбенту благоприятствуют следующие факторы:

1. Высокое значение работы выхода электрона E_{eA} , при котором поглощению электрона металлом соответствует увеличение полной энергии. Если пренебречь потенциалом поверхности, то $E_{eA} = E_F$.

2. Высокая плотность состояний $N(E_F)$ электронов на поверхности Ферми. Тогда в примыкающей к уровню Ферми бесконечно малой области энергий dE , где размещаются электроны адсорбированных частиц, имеется большое число незаполненных уровней энергии, которые могут принять значительное число электронов без существенного повышения энергии.

3. Большой положительный градиент плотности состояний на поверхности Ферми $dN(E_F)/dE$, который означает крутой подъем кривой распределения и сильное увеличение числа незаполненных уровней энергии.

Сведенные в табл. 15 значения работы выхода электрона ясно показывают особую роль металлов побочных групп.

Таблица 15

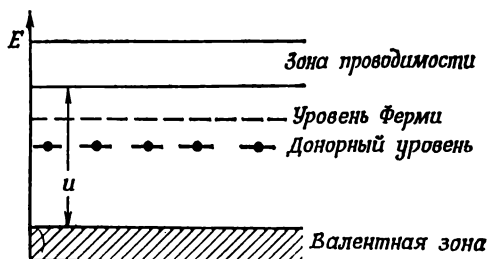
Работа выхода электрона различных металлов

Металл	Е, эВ	Металл	Е, эВ
K	2,2	Fe	4,5—4,7
Ca	2,8	Co	5,0
Rb	2,1	Ni	4,4—5,3
Sr	2,4	Pd	5,4
Ti	3,6—4,3	Pt	5,6—5,8
V	3,8	Cu	4,4—5,1
Cr	3,9—4,4	Ag	4,4
Mn	3,8—4,1	Au	4,8—5,5

В частности, плотность электронных состояний на поверхности Ферми достигает максимальных значений у Ni, Pd и Pt, наиболее активных катализаторов реакций активирования водорода.

7.3. Зонная модель полупроводника

Энергетическое состояние, из которого происходит возбуждение электронов, описывается статистикой Ферми — Дирака как уровень Ферми (E_F). Уровень Ферми можно рассматривать как электрохимический потенциал электронов в твердом теле. Вероятность того, что уровень Ферми занят электронами, $W = 1/2$

Рис. 44. Зонная модель полупроводника n -типа.

u — ширина запрещенной зоны; для изолятора $u > kT$; для полупроводника $u < kT$.

Zn^{2+}	O^{2-}	Zn^{2+}	O^{2-}
	Zn^{+e}		
O^{2-}	Zn^{2+}	O^{2-}	Zn^{2+}
Zn^{2+}	O^{2-}	Zn^{2+}	O^{2-}

а) ZnO (полупроводник n -типа)

Zn^{2+}	O^{2-}	Zn^{2+}	O^{2-}
	Zn^{2+}		
O^{2-}	Li^{+}	O^{2-}	Zn^{2+}
Li^{+}	O^{2-}	Zn^{2+}	O^{2-}

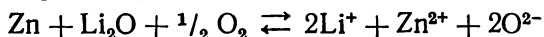
б) $\text{ZnO} + \text{Li}_2\text{O}$

Рис. 45. Схема введения оксида лития в оксид цинка.

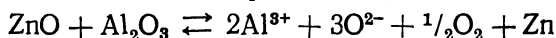
(см. разд. 7.2.1). Поскольку в истинном полупроводнике лишь немногие электроны могут переходить из первоначально целиком заполненной валентной зоны (ВЗ) в зону проводимости (ЗП), для валентной зоны $W(E) > 1/2$, а для зоны проводимости $W(E) < 1/2$. Следовательно, уровень E_F должен лежать между ВЗ и ЗП. У полупроводников n -типа E_F лежит между донорным уровнем и зоной проводимости, а у полупроводников p -типа — между акцепторным уровнем и валентной зоной (рис. 44).

Сдвиг уровня Ферми возможен вследствие изменения концентрации донорных или соответственно акцепторных центров, в простейшем случае путем введения ионов противоположного знака. Другие нарушения решетки тоже могут приводить к появлению уровней энергии внутри запрещенной зоны. К ним принадлежат донорные уровни F -центров. Согласно Тамму, разрыв периодичности идеального кристалла поверхностью также вы-

зывает появление таких уровней энергии (уровней Тамма). В дегидрирующем катализаторе ZnO донорными уровнями являются избыточные (сверхстехиометрические) атомы цинка, находящиеся в междоузлиях решетки. Введение в решетку ZnO однозарядных ионов Li^+ уменьшает число донорных центров (рис. 45):

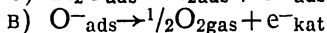
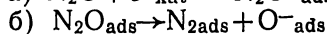


В противоположность введению однозарядных катионов введение ионов с числом зарядов больше 2, например Al^{3+} , увеличивает число донорных центров:

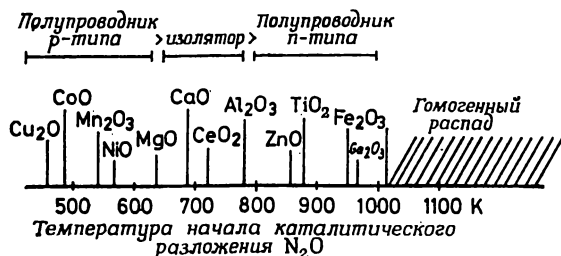


Введение посторонних ионов можно экспериментально контролировать, измеряя электронные свойства, которые являются функциями уровня Ферми (электропроводность, работа выхода электрона, термоэлектродвижущая сила). По результатам этих измерений можно судить и о характере взаимодействия адсорбат — адсорбент. Например, в простых случаях хемосорбция кислорода уменьшает электропроводность полупроводника n -типа вследствие притяжения его элементов, но увеличивает электропроводность полупроводника p -типа.

На полупроводниках подробно изучен распад N_2O как модельная реакция. Лимитирующей стадией является десорбция кислорода (стадия «в»):



На лимитирующей стадии происходит присоединение электрона катализатором, чему соответствует общий ряд активности:



Изменение каталитической активности полупроводникового оксида при введении добавок соответствует указанному механизму разложения N_2O : добавление Li_2O к ZnO повышает каталитическую активность оксида цинка в отношении этой реакции.

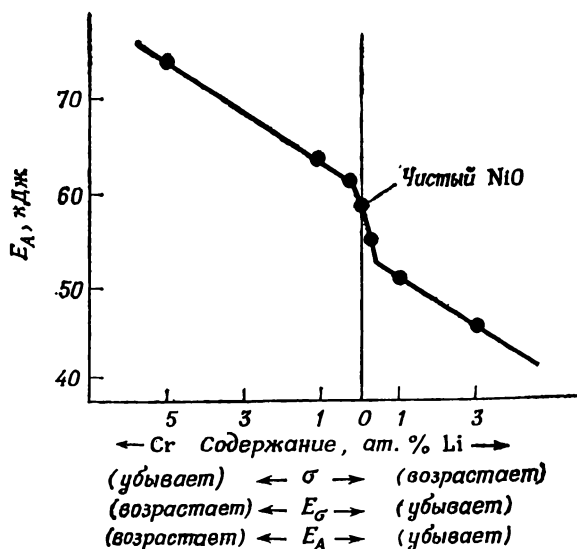


Рис. 46. Изменение энергии активации E_A окисления СО, электропроводности σ и энергии активации электропроводности E_{σ} при введении примесей в оксид никеля (NiO — полупроводник p -типа) (Schwab G. M., Semiconductors Surface Physics, Univ. Penn. Press, Philadelphia, 1957, p. 283).

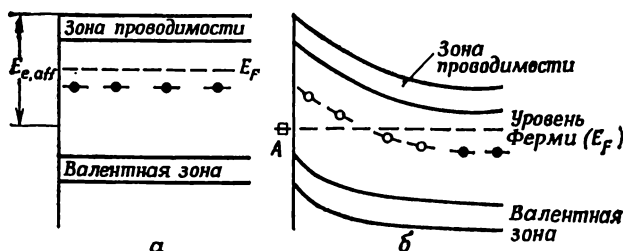


Рис. 47. Влияние хемосорбции на энергетическую схему полупроводника n -типа согласно зонной модели.

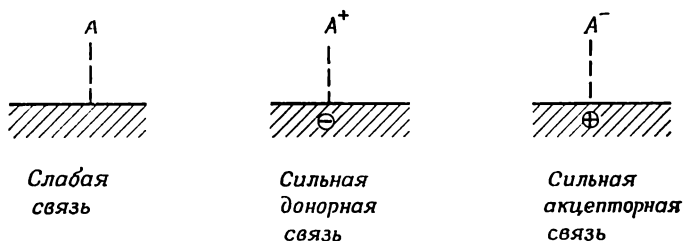
а — в начале хемосорбции вещества А; б — после установления адсорбционного равновесия $A_{\text{gas}} \rightleftharpoons A_{\text{ads}}$; ● занятый донорный уровень; ○ незанятый донорный уровень; $E_{d, \text{aff}}$ — средство к электрону; А — адсорбируемое вещество.

Корреляция электронных и каталитических свойств наблюдалась и при окислении СО на NiO с добавками. Ход кривой рис. 46 можно объяснить тем, что на лимитирующей стадии окисления СО электроны переходят от реагента к NiO — полупроводнику p -типа.

Примером адсорбции с переносом заряда может служить адсорбция молекул А на полупроводнике n -типа с образовани-

ем отрицательно заряженных частиц A^- . Относительное положение адсорбированных частиц A^- на энергетической схеме определяется соотношением молекул A к электрону $E_{e,aff}$. Энергия, выделяющаяся при хемосорбции первых молекул A , равна $(E_{e,aff} - E_F)/N_L$ (рис. 47, а). При хемосорбции следующих молекул A электроны поступают от донорных центров, лежащих более глубоко в кристалле, и поверхностный слой приобретает объемный заряд. Это энергетически затрудняет дальнейший переход электронов, уровень Ферми понижается. Когда энергия электронов твердого тела E_F становится равной энергии электронов в адсорбированном веществе, достигается хемосорбционное равновесие (рис. 47, б).

Согласно этой модели, положение уровня Ферми полупроводника определяет прочность и степень хемосорбции. Волькенштейн предложил различать три вида хемосорбции:



При прочной хемосорбции из валентнонасыщенной молекулы образуется ион-радикал вследствие локализации свободного электрона или дырки, а из радикала получается валентнонасыщенная заряженная частица. Адсорбированные частицы сами действуют как доноры или акцепторы электронов и влияют на положение уровня Ферми полупроводника.

Доли трех видов хемосорбции, которые можно описать, используя статистику Ферми — Дирака, изменяются при сдвиге уровня Ферми. Сдвиг уровня Ферми в направлении зоны проводимости повышает относительную долю отрицательно заряженных частиц, как видно из рис. 48.

На поверхности могут находиться как активные, так и неактивные в отношении определенной реакции хемосорбированные частицы. При прочих одинаковых условиях скорость реакции будет определяться долей активных хемосорбированных частиц на поверхности. Так как доля хемосорбированных частиц изменяется с изменением положения уровня Ферми, изменить активность и селективность катализатора можно, влияя на положение уровня Ферми.

Марголис с сотрудниками исследовали изменение работы выхода электрона E_{ea} и селективности ΔS_R окисления пропилен-

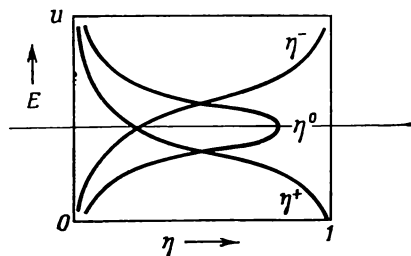


Рис. 48. Зависимость относительной доли η различных форм хемосорбции от положения уровня Ферми (Волькенштейн Ф. Ф., Электронная теория катализа на полупроводниках, М., Физматгиз, 1960, с. 66).

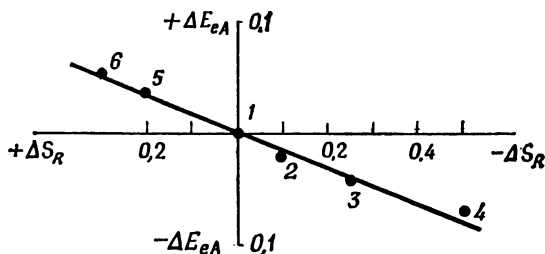


Рис. 49. Изменение селективности окисления пропилена на Cu_2O -катализаторах с введенными примесями при изменении работы выхода электрона E_{eA} (Марголис Л. Я., Исаев О. В., Еникеев Е. Ч., Кинетика и катализ, 1, 431 (1960)).

$S_R = r_1 / (r_1 + r_2)$; r_1 — скорость образования акролеина; r_2 — скорость полного окисления.

на образцах Cu_2O с добавками. Рис. 49 показывает, что селективность увеличивается с возрастанием потенциала выхода электрона.

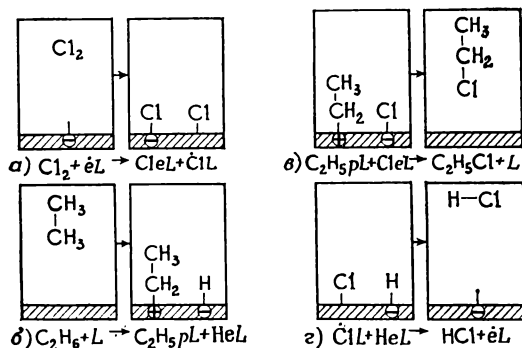


Рис. 50. Механизм хлорирования этана на хлориде цинка (Волькенштейн Ф. Ф., Электронная теория катализа на полупроводниках, М., Физматгиз, 1960, с. 73).

L — катализатор; e — электрон; p — электронная дырка; $\text{Cl}L$ — атом хлора, адсорбированный в радикальном состоянии.

Согласно Волькенштейну, промежуточными продуктами катализируемой реакции являются преимущественно радикалы и ион-радикалы вследствие их высокой реакционной способности. Активные центры катализатора (электроны и дырки) могут действовать как свободные валентности или радикалы, разрывая связи в хемосорбированных молекулах. Одновременно эти центры насыщаются, образуя соединения.

Пример протекания катализируемой реакции по Волькенштейну — хлорирование этана на ZnCl_2 — представлен на рис. 50. Реакцию можно считать цепной; цепи возникают на свободных валентностях катализатора.

7.4. Применение современных представлений теории химической связи к проблеме адсорбции и катализа

Попытка дать обзор этой проблемы вышла бы за рамки настоящей книги. Остановимся только на двух примерах.

В своем уже классическом, но далеко не во всем бесспорном исследовании Хабер и Стоун рассмотрели изменение энергии стабилизации кристаллическим полем (ЭСКП) при хемосорб-

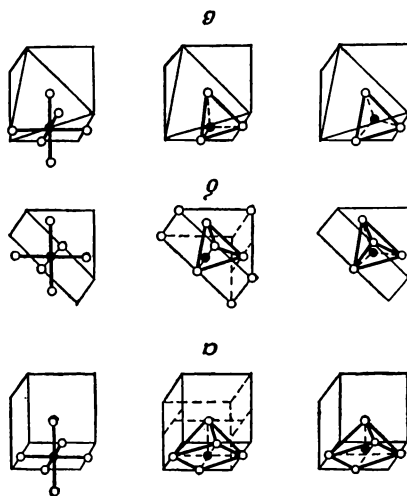


Рис. 51. Изменение координации иона никеля на гранях (100) (а), (110) (б) и (111) (в) оксида никеля (*Haber J., Stone F. S., Trans. Faraday Soc., 59, 192 (1953)*).

Слева — до хемосорбции кислорода, в середине — в ходе хемосорбции, справа — после завершения хемосорбции; ● ионы никеля; ○ ионы кислорода.

ции кислорода на различных кристаллографических гранях оксида никеля. Ионы Ni^{2+} поверхности, не имеющие заполненной координационной сферы, при хемосорбции кислорода переходят в октаэдрическую координацию (см. рис. 51 и табл. 16).

Таблица 16

Изменение ЭСКП* в ходе хемосорбции кислорода на NiO

Грань	Координация Ni^{2+} на поверхности	ЭСКП, Dq	Число адсорбированных атомов O на ион Ni^{2+}	Координация в хемосорбционном комплексе	ЭСКП, Dq	Выигрыш энергии на адсорбированный атом O, Dq
(100)	Квадратно-пирамидальная	-10,0	1	Октаэдрическая	-12	2,0
(110)	Тетраэдрическая	-3,6	2	»	-12	4,2
(111)	Тригональная	-10,9	3	»	-12	0,4

* 10 Dq — энергия расщепления термов d -уровня в октаэдрическом поле; $Dq = \frac{\Delta}{10} = 10,9 \text{ кДж/моль} = 910 \text{ см}^{-1}$.

Сопоставление значений ЭСКП в табл. 16 показывает, что энергетически наиболее выгодна адсорбция кислорода на грани (110). При малых степенях покрытия кислород должен адсорбироваться главным образом на грани (110), что и было установлено экспериментально.

На основе этих представлений можно предложить механизм фотодесорбции в системе оксид никеля — кислород. Опыты показали, что свет с длиной волны от 650 до 900 нм вызывает фотодесорбцию адсорбированного кислорода. Хабер и Стоун предположили, что октаэдрически координированный ион Ni^{2+} из основного состояния ${}^3A_{2g}$ сначала переходит в возбужденное состояние ${}^3T_{1g}$, которое неустойчиво в отношении основного состояния тетраэдрически координированного иона Ni^{2+} , достигаемого при десорбции кислорода. Состояние ${}^3T_{1g}$ характеризует «активированный комплекс» и энергию активации перехода ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$. Спектральный переход ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$ должен дать полосу с максимумом при 650 нм.

Описанная в разд. 7.2 и 7.3 зонная модель совершенно не учитывает кристаллическую структуру металла и полупроводника. В более новых представлениях исходят из того, что электронные зоны образуются при перекрывании орбиталей, которые под влиянием окружающего кристаллического поля имеют определенную пространственную ориентацию. Рассмотрим переходный металл. В кубической гранецентрированной координ-

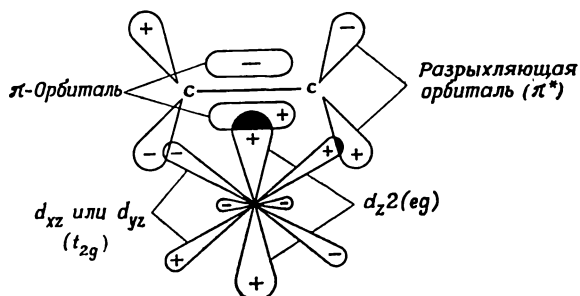


Рис. 52. π -Комплекс этилена на грани (100) никеля (Cossee P., J. Catalysis, 3, 80 (1964)).

нации пятикратно вырожденный d -уровень атома, рассматриваемого сначала как изолированный, расщепляется на один трижды вырожденный и один дважды вырожденный: уровень t_{2g} , включающий орбитали d_{xy} , d_{yz} и d_{xz} , и уровень e_g , образованный орбиталями $d_{x^2-y^2}$ и d_{z^2} . В классической модели это соответствует образованию в d -зоне t_{2g} - и e_g -подзон. У никеля орбитали e_g -группы ориентируются вдоль осей координат, а орбитали t_{2g} -группы — по направлениям к 12 ближайшим соседним атомам, т. е. между осями координат. Эти представления в принципе позволяют связать адсорбционные и каталитические свойства металла с его электронными и геометрическими параметрами. На этой основе описана также адсорбция этилена на кубической гранецентрированной модификации никеля; из геометрических соображений для каждой грани можно указать направления орбитали на поверхности металла.

Таблица 17

Расположение орбиталей на поверхностях граней (100), (110) и (111) никеля

Уровень	Орбиталь	(100)	(110)	(111)
t_{2g}	d_{xy}	0°	30° (2)	30° (1)
t_{2g}	d_{xz}	45° (2)	30° (2)	30° (1)
t_{2g}	d_{yz}	45° (2)	90° (1)	30° (1)
e_g	$d_{x^2-y^2}$	0°	45° (1)	36° (2)
e_g	d_{z^2}	90° (1)	45° (1)	36° (1)

В табл. 17 приведены углы, которые образуют с поверхностью орбитали граней никеля с низкими кристаллографически-

ми индексами. В скобках указано число соответствующих орбиталей. Такое расположение орбиталей на поверхности получается, если исходить из описанной выше ориентации орбиталей относительно осей координат и, кроме того, совместить плоскости кристалла с системой осей.

Этилен в виде π -комплекса должен легче всего связываться с гранью (100), имеющей частично незаполненные уровни e_g (90°) и t_{2g} (45°) для образования связей (рис. 52). На других гранях нет столь благоприятного расположения орбиталей. Эта модель позволяет также объяснить экспериментальные данные о предпочтительной адсорбции этилена на грани (100) никеля*.

7.5. Сплавы как катализаторы

Изучение электронного фактора в катализе на металлах тесно связано с исследованиями каталитических свойств сплавов**. На основе простой зонной модели проблема первоначально представлялась такой. Компоненты сплава образуют общую энергетическую зону; при сплавлении «богатого электронами» металла с переходным металлом число вакансий в d -зоне последнего должно уменьшаться. Когда кристаллическая решетка остается неизменной, т. е. когда образуются статистические смешанные кристаллы, должна существовать прямая корреля-

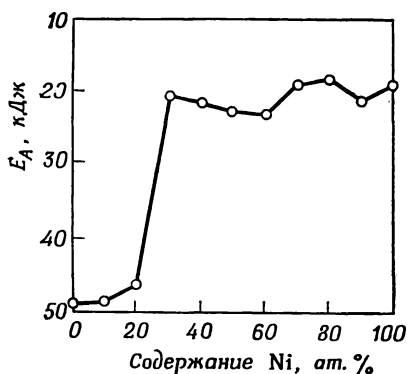


Рис. 53. Зависимость энергии активации пара — орто-превращения водорода от содержания никеля в никель-медном катализаторе (Rienäcker G., Vormum G., Z. anorg. allgem. Chem., 283, 287 (1956)).

* Однако следует иметь в виду и ту интерпретацию, которая будет дана в разд. 8.1.

** Комплексное изучение каталитических свойств сплавов за последние годы особенно усилилось в связи с разработкой промышленных полиметаллических катализаторов.

ция между каталитическими свойствами сплава и числом d -вакансий, которое задано составом сплава.

В основополагающих работах Ринеккера с сотрудниками были особенно подробно изучены сплавы никеля, палладия и платины с металлами I побочной группы периодической системы элементов (Cu, Ag, Au), у которых d -зона заполнена целиком. На рис. 53 показаны данные такого модельного исследования системы Cu—Ni. Пока незаполненные квантовые состояния в обоих металлах образуют общую d -зону сплава, последний по каталитическим свойствам аналогичен матрице металлического никеля. Напротив, при полном заполнении зоны исчезает необходимая для активации молекул водорода «действующая доля» d -вакансий, и каталитические свойства сплава изменяются скачкообразно.

Однако эта простая зонная модель (модель жесткой зоны) не позволяла объяснить все экспериментальные данные. Например, сплав 20 ат. % Ni и 80 ат. % Cu, согласно простой зонной модели, не может иметь d -вакансий и поэтому должен быть полностью лишен каталитической активности, чего не наблюдается. Для истолкования этого факта можно использовать другие модельные представления, такие, как модель минимума полярности (Ланг, Эренрайх, 1968), приближение конкретного потенциала (Совэн, 1967) или модель междоузельных электронов (Джонсон, 1972)*.

В некоторых новейших исследованиях принимают, что при сплавлении электронные свойства отдельных компонентов сплава в существенной степени сохраняются. Захтлер подчеркнул значение отдельных атомов для катализа и описал влияние компонентов сплава как эффект лигандов. Свойства рассматриваемого атома поверхности матрицированного металла при замене таких же соседних атомов атомами второго компонента модифицируются так же, как и свойства центрального атома при замене лигандов.

Если каталитически активные центры образуются при группировании атомов на поверхности металла в ансамбли, то введение в сплав неактивного компонента может сделать невероятным формирование таких центров. Эффектом ансамбля было объяснено также изменение селективности никеля при сплавлении с медью в отношении реакции гидрогенолиза. Предполагается, что гидрогенолиз высших углеводов с образованием метана происходит вследствие образования связей атомов углерода исходной молекулы с несколькими соседними атомами никеля. Вследствие этого активность никеля в отно-

* Обзор этих моделей дан, например, в работе *Engels S., Wilde M., Tran-Kim-Thank, Z. Chem., 17, 10 (1977)*.

шении гидрогенолиза при сплавлении со вторым компонентом подавляется быстрее, чем активность в отношении гидрирования.

Однако добавка второго металла может изменить не только электронные свойства основного компонента, при этом может измениться также способность к восстановлению и дисперсность. В частности, дисперсность частиц металла в катализаторе на носителе может увеличиться при добавлении второго металла с более высокой температурой плавления. Так, добавка рения к катализатору реформинга (Pt на Al_2O_3) вызывает увеличение площади поверхности платины. При исследовании сплавов необходимо учитывать возможные отклонения состава поверхностного слоя от состава всего объема сплава. Поверхностный слой может обогащаться легирующим компонентом*.

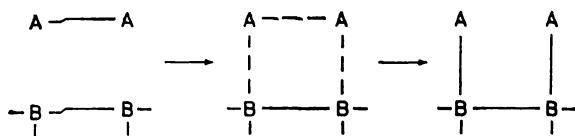
* Поверхностный слой сплавов на основе палладия обогащается более тугоплавким компонентом в ходе катализа. Эти сплавы используются как проницаемые для водорода мембранные катализаторы (см. [2*], с. 80—93). — *Прим. перев.*

ГЕОМЕТРИЧЕСКИЕ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ В ГЕТЕРОГЕННОМ КАТАЛИЗЕ

В органической химии известна зависимость реакционной способности соединения от его структуры. Такая зависимость была обнаружена и для гетерогенно-каталитических реакций. Например, вторичные спирты дегидратируются, как правило, быстрее, чем первичные, а разветвленные парафины крекируются легче, чем нормальные. Скорость реакции на поверхности катализатора зависит от силы взаимодействия реагент — поверхность и от геометрического расположения атомов поверхности катализатора.

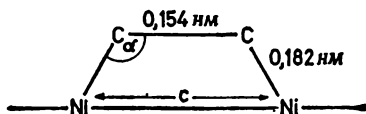
8.1. Геометрический фактор

Значение структуры поверхности, особенно параметра решетки, можно легко показать на примере диссоциативной хемосорбции вещества А на катализаторе В, например H_2 на Ni:



Энергия активации этого процесса проходит через минимум с увеличением расстояния В—В. При малом расстоянии В—В проявляется отталкивание между атомами А в адсорбированной частице. При очень большом расстоянии В—В хемосорбции должен предшествовать полный разрыв связи А—А.

Постоянная решетки может влиять не только на энергию активации, но и на теплоту адсорбции. Рассмотрим хемосорбционный комплекс этилена на Ni:



Примем расстояние С—С равным 0,154 нм, как для простой связи, и расстояние С—Ni—0,182 нм, соответствующее данным для $\text{Ni}(\text{CO})_4$. Тогда для заданного расстояния Ni—Ni можно вычислить валентный угол α . Из рис. 54 видно, что следует принять во внимание два возможных расстояния Ni—Ni: 0,248 и 0,351 нм.

При $c=0,248$ нм $\alpha=105^\circ$ и при $c=0,351$ нм $\alpha=123^\circ$. В последнем случае тетраэдрический валентный угол ($109^\circ 28'$) деформируется сильнее, что повышает энергию адсорбционного комплекса, уменьшает теплоту хемосорбции и обуславливает более высокую реакционную способность адсорбированного этилена.

Действительно, каталитическая активность в отношении гидрирования этилена у пленок никеля с ориентацией (110) выше, чем у неориентированных пленок никеля, на поверхности которых реже встречаются расстояния Ni—Ni, равные 0,351.

При изучении разложения аммиака на разных гранях монокристалла меди было найдено, что грань (111) более активна, чем грань (100). Это можно объяснить из простых геометрических соображений. Как видно из рис. 55, молекула аммиака налагается на три атома меди октаэдрической грани (111) гораздо лучше, чем на атомы кубической грани (100). Сильная зависимость каталитической активности от ориентации поверхности показывает, что места каталитической активности в отношении этой реакции, как и в отношении реакции образования NH_3 из элементов находятся на правильно сформированных плоскостях, а не являются дефектами кристаллической решетки.

При рассмотрении геометрических факторов сравнивают каталитическую активность различных металлов. На рис. 56

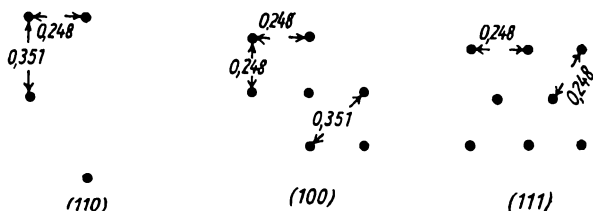


Рис. 54. Межатомные расстояния (в нм) Ni—Ni на различных гранях монокристалла никеля.

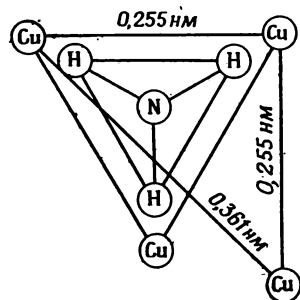


Рис. 55. Схема расположения молекулы аммиака на атомах меди грани (111) (равносторонний треугольник) и грани (100) (равнобедренный треугольник) (Völter J., Schön M., Z. anorg. allgem. Chem., 322, 202 (1963)).

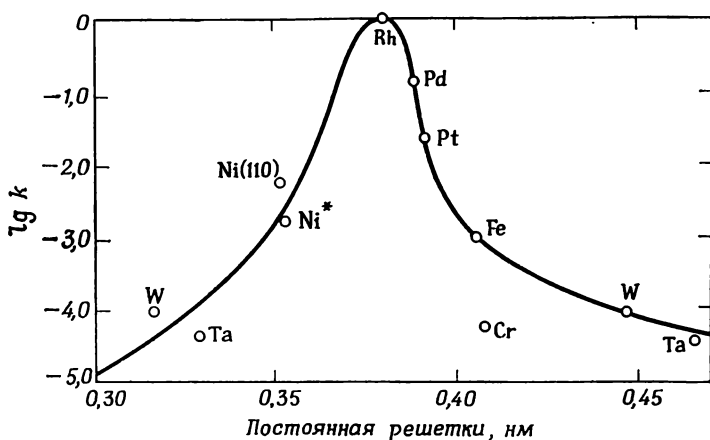


Рис. 56. Активность пленок металлов в отношении гидрирования этилена при 273 К (Beeck O., Disc. Faraday Soc., 8, 118 (1950)).
 k , см⁻²·с⁻¹; Ni* — неопределенная структура.

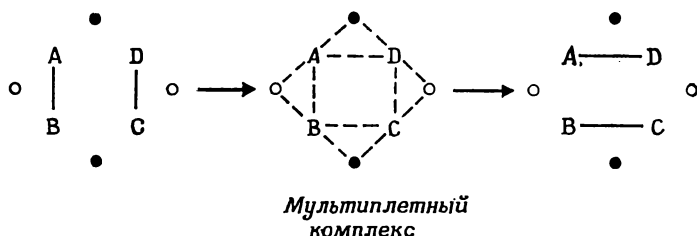
удельная каталитическая активность некоторых пленок металлов в отношении гидрирования этилена сопоставлена с межатомными расстояниями в кристаллической решетке. Для металлов с объемноцентрированной кубической решеткой взяты расстояния в плоскости (110). С возрастанием межатомного расстояния в решетке каталитическая активность проходит через максимум*.

Значение геометрических факторов в гетерогенном катализе было указано еще в 1929 г. Баландиным. В качестве каталитически активных центров были приняты определенным образом

* В [10*] отмечено, что при переходе от одного металла к другому изменяются не только геометрические, но и энергетические характеристики. — Прим. перев.

расположенные группы соседних атомов поверхности — мультиплеты, которые обеспечивают необходимую для реакции ориентацию реагентов на поверхности. Таким образом, в рамках мультиплетной теории геометрический фактор включает не только межатомное расстояние в решетке, но и вид расположения атомов на поверхности.

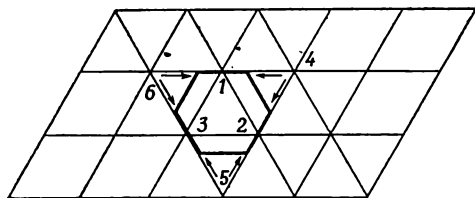
Многие реакции идут с разрывом связи. Для протекания реакции $AB + CD \rightarrow AD + BC$ Баландин предложил дублетный механизм (черные и светлые кружки обозначают на схеме один дублет):



Для описания всех известных гетерогенно-каталитических реакций достаточно предположить дублетный, триплетный, секстетный механизмы и их сочетания.

Согласно мультиплетной теории, необходимо структурное соответствие между мультиплетом и ориентированной на нем частью молекулы реагента, изменяющейся при реакции.

Для гидрирования бензола предложен секстетный механизм с шестью связями металл—углерод в мультиплетном комплексе, которые могут образоваться на плоскости гексагональной симметрии, например на грани (111) платины:



Необходимая для этой реакции гексагональная симметрия мультиплета реализуется только на кубических гранецентрированных и гексагональных кристаллах, но не на кубических объемноцентрированных. В то время как сплав 74,9% Co и 25,1% Fe (с кубической гранецентрированной решеткой) каталитически активен, сплав 50% Co и 50% Fe (с кубической

объемноцентрированной решеткой) не является катализатором гидрирования бензола.

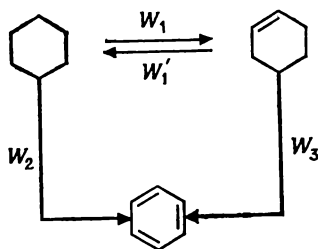
Таблица 18

Межатомные расстояния (нм) в металлах

Тип A_1 кубическая гранецентриро- ванная	Тип A_2 кубическая объемно- центрированная	Тип A_3 гексагональная
α -Ca 0,3947	K 0,4544	β -Cr 0,432; 0,4324
Ce 0,3650	Eu 0,3989	Er 0,3468; 0,3559
Sc 0,3212	Ta 0,286	Mg 0,31917; 0,32094
Ag 0,28896	W 0,27409	α -Ti 0,28956; 0,29505
Au 0,28841	Mo 0,27251	Re 0,2741; 0,2760
Al 0,28635	V 0,26224	Tc 0,2741; 0,2760
Pt 0,27746	Cr 0,24980	Os 0,2703; 0,2735
Pd 0,27511	γ -Fe 0,24823	Zn 0,26754; 0,29129
Ir 0,2714		Ru 0,26502; 0,27058
Rh 0,26901		α -Be 0,2226; 0,22856
Co 0,25061		
Ni 0,24916		

В табл. 18 металлы сгруппированы по типам кристаллических решеток и расположены по величине межатомных расстояний. Обведены рамками металлы, активные в реакции гидрирования бензола. Это металлы с решетками типов A_1 и A_3 и межатомными расстояниями от 0,24 до 0,28 нм.

Для дегидрирования циклогексана Баландин указывает два возможных пути:



С помощью изотопного обмена было показано, что на $\text{Re } W_2 \gg W_3$ и реакция идет главным образом по секстетному механизму. Аналогичные опыты с Cr_2O_3 показали, что $W_3 > W_2$, т. е. в этом случае осуществляется в основном последовательная реакция. Истинная энергия активации реакции с дублет-

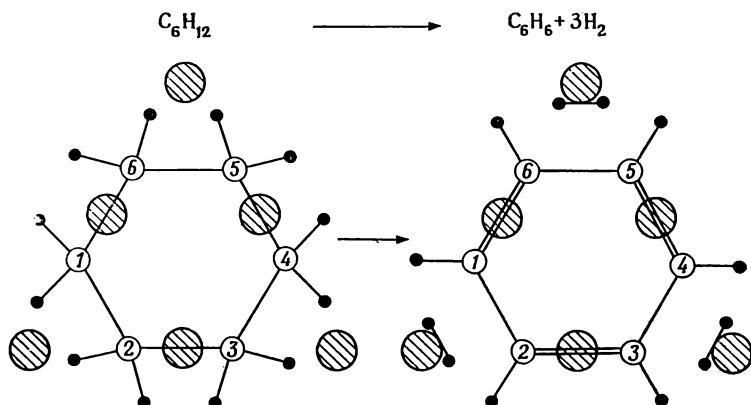


Рис. 57. Секстетный механизм дегидрирования циклогексана на платине. Заштрихованные кружки — атомы Pt, светлые — атомы С, черные — атомы Н.

ным механизмом выше ($E_A = 84\text{—}168$ кДж/моль), чем для реакции с секстетным механизмом ($E_A = 54\text{—}75$ кДж/моль).

Если на катализаторе одновременно протекает несколько реакций, для которых необходимы различные поверхностные структуры, то селективность каталитического действия должна сильно зависеть от расположения атомов поверхности.

Один из путей изменения структуры поверхности металлических кристаллов состоит в изменении величины кристаллитов металла, особенно в диапазоне диаметров частиц от 1 до 5 нм, так как более крупные кристаллы проявляют «объемные» свойства*. Экспериментальное изучение влияния размера кристаллов на скорость реакции затруднено тем, что при вариациях величины частиц не исключено изменение и других параметров. Однако можно ожидать сильного влияния размера частиц от 1 до 5 нм на селективность, когда реагент параллельно превращается в два продукта и хотя бы одна реакция является структурно чувствительной. Пример такой реакции — превращение неопентана на платине. Реакция идет или через 1,3-состояние двухточечной адсорбции, ведущее к гидрогенолизу до метана и изобутана, или через трехточечную адсорбцию, при которой происходит изомеризация в изопентан. Трехточечная адсорбция осуществляется на триплете, особенно часто обра-

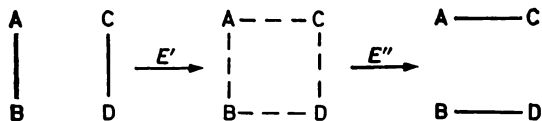
* Метод раздельного изучения каталитических свойств граней, ребер и структурных дефектов металлических кристаллов по данным об активности частиц металла с размерами от 0,8 до 3 нм предложили Полторак и Боронин (см. [10*]). — *Прим. перев.*

зующемся на грани (111). И действительно на более крупных кристаллитах в диапазоне диаметров от 1 до 5 нм, как и на грани (111) платины, изомеризация выражена сильнее, чем гидрогенолиз. Будар назвал «требовательными» реакции, которые являются структурно чувствительными, подобно изомеризации неопентана на платине, а структурно нечувствительные реакции — простыми реакциями.

Каталитическая активность в отношении некоторых реакций явно не связана с наличием правильно образованных граней кристалла. Тэйлор первым указал на возможность действия как каталитически активных центров тех мест решетки (вершин, ребер, нарушений порядка), которые являются координационно ненасыщенными и обладают повышенной энергией. Увеличение дефектности решетки металлического никеля механической активацией или нейтронным облучением действительно повышает каталитическую активность в отношении таких реакций, как гидрирование этилена или разложение муравьиной кислоты. Хэдвалл показал, что активность оксидных катализаторов особенно велика в области фазовых превращений, когда достигаются наибольшая концентрация дефектов решетки и повышенное содержание энергии в твердом теле (эффект Хэдвалла). Наряду с изменением общей поверхности генерация дефектов решетки может привести к изменениям электронных свойств и повышению общей энергии твердого тела. Поэтому опытным путем трудно установить, какой из этих факторов обусловил изменение каталитической активности.

8.2. Энергетический фактор

Исходя из представления о существовании в мультиплетном комплексе изолированных хемосорбированных частиц, Баландин ввел величины энергии образования (E') и энергии распада (E'') мультиплетного комплекса и описал течение реакции $AB + CD \rightarrow AC + BD$ схемой



$$E' = -Q_{AB} - Q_{CD} + (Q_{AK} + Q_{BK} + Q_{CK} + Q_{DK}), \quad (8.1)$$

$$E'' = +Q_{AC} + Q_{BD} - (Q_{AK} + Q_{BK} + Q_{CK} + Q_{DK}), \quad (8.2)$$

Q_{AK} — энергия связи, A — катализатор.

Введение следующих обозначений позволяет получить из уравнений (8.1) и (8.2) уравнения (8.3) и (8.4):

энергия реакции

$$U = -Q_{AB} - Q_{CD} + Q_{AC} + Q_{BD},$$

сумма энергий связей

$$s = Q_{AB} + Q_{CD} + Q_{AC} + Q_{BD},$$

адсорбционный потенциал

$$q = Q_{AK} + Q_{BK} + Q_{CK} + Q_{DK},$$

$$E' = q - \frac{s}{2} + \frac{U}{2}, \quad (8.3)$$

$$E'' = -q + \frac{s}{2} + \frac{U}{2}. \quad (8.4)$$

Поскольку для данной реакции U и s постоянны, E' и E'' для различных катализаторов являются линейными функциями величины q .

В левой части рис. 58, соответствующей невысоким адсорбционным потенциалам, энергетически определяющая стадия — образование мультиплетного комплекса, а при $q > s/2$ связи с катализатором столь прочны, что лимитирующей стадией является распад мультиплетного комплекса. Оптимально равенство $E' = E''$, и, так как согласно уравнениям (8.3) и (8.4) $E' + E'' = U$, для оптимума*

$$q = s/2,$$

$$E = U/2.$$

Таким образом, адсорбционный потенциал q характеризует степень энергетического использования катализатора.

Баландин установил соотношение между E и энергией активации E_A :

$$E_A = A - \gamma E,$$

где $\gamma = 0,25$ и $A = 46$ кДж/моль для экзотермических и $\gamma = 0,75$ и $A = 0$ для эндотермических реакций.

Энергии связей реагент — катализатор можно оценить на основании термохимических и кинетических измерений или по положению адсорбционного равновесия. При этом возможна оценка энергии активации данной реакции без прямых каталитических опытов.

* В [10*] показано, что этот метод расчета неприменим при $|\Delta U| < Q$, где Q — тепловой эффект эндотермической реакции. — Прим. перев.

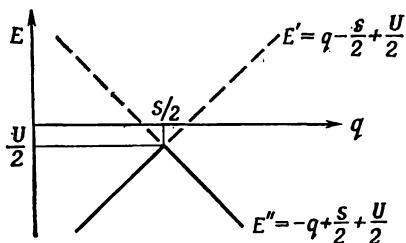
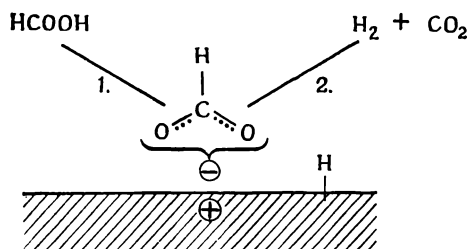


Рис. 58. Диаграмма $E-q$ по Баландину для эндотермической реакции.

«Вулканообразная» кривая зависимости E от q , показанная на рис. 58, была получена, например, для разложения HCOOH на металлах, идущего через промежуточное образование формиата:



На рис. 59 теплоты образования формиатов сопоставлены с температурой, при которой на каждом из катализаторов при

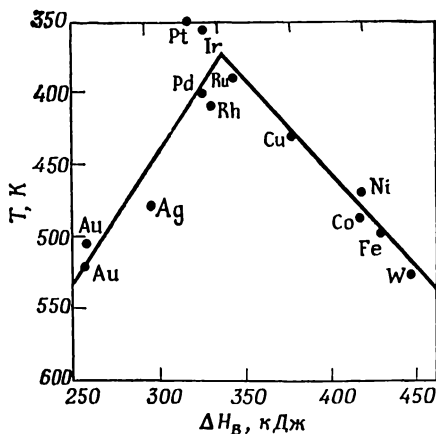


Рис. 59. Каталитическая активность различных металлов в отношении распада HCOOH как функция энтальпии образования соответствующих формиатов (Fahrenfort J., Van Reijen L., Sachtler W. M., in "The Mechanism of Heterogeneous Catalysis", Elsevier, Amsterdam, 1960, p. 23).

прочих равных условиях достигается одинаковая степень превращения.

Снижение каталитической активности, которому соответствует правая часть вулканообразной кривой, обусловлено слишком прочной связью формиата с поверхностью. Эта интерпретация подтверждена кинетическими измерениями. При более низких энергиях связи покрытие поверхности незначительно и лимитирующей стадией является адсорбция. С этим согласуется первый порядок данной реакции, найденный для реакций на золоте и серебре. При высоких энергиях связи, например, на никеле степень покрытия $\theta \approx 1$, что соответствует большому значению константы адсорбции, и лимитирующей стадией является реакция распада. На никеле наблюдается нулевой порядок реакции (см. разд. 4.2, уравнения (4.11) и (4.12)).

НЕКОТОРЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

9.1. Изомеризация ароматических углеводородов C_8

Значительные количества *о*-ксилола и *п*-ксилола перерабатываются соответственно во фталевый ангидрид и терефталевую кислоту. Эти изомеры выделяют из ароматической фракции C_8 дистилляцией, кристаллизацией или адсорбционными методами. Остающийся *м*-ксилол можно изомеризовать в продукты, состав которых близок к составу равновесной смеси (20—21% *п*-ксилола, 53—55% *м*-ксилола, 25—27% *о*-ксилола [1]). Первые крупные промышленные установки изомеризации ксилола были пущены в эксплуатацию около 20 лет назад [2—4].

В связи с работами Фриделя и Крафтса [5] Хайзе и Тёль [6] провели первые исследования гомогенной изомеризации ксилола на кислотных катализаторах. Дальнейшие сведения о механизме этой реакции дали Макколей и Лайен [7], Браун [8] и Эллен [9]. Особенно подробно были изучены такие катализаторы, как $AlCl_3$ и BF_3/HF . В качестве первой стадии реакции изомеризации было принято образование σ -комплекса. Перегруппировка этого комплекса может происходить (а) через промежуточное образование неклассического карбониевого иона или (б) путем миграции метильного карбониевого иона, связанного π -связью с ароматическим кольцом, как показано на рис. 60.

Для следующих гомологов алкилароматических соединений Макколей и Лайен [7], как и позднее Болтон [10] для изомеризации ксилола на цеолите Y, приняли механизм S_N2 -*транс*-алкилирования. Изомеризация является результатом двух следующих друг за другом межмолекулярных перемещений алкильных групп, первое из которых — диспропорционирование — показано на рис. 61.

В соответствии с этим механизмом изомеризация ксилола идет также на твердых катализаторах, таких, как Al_2O_3 и Al_2O_3/B_2O_3 , аморфные и кристаллические алюмосиликаты, поверхность которых имеет кислотные группы. Каталитическая активность различных катализаторов непосредственно связана

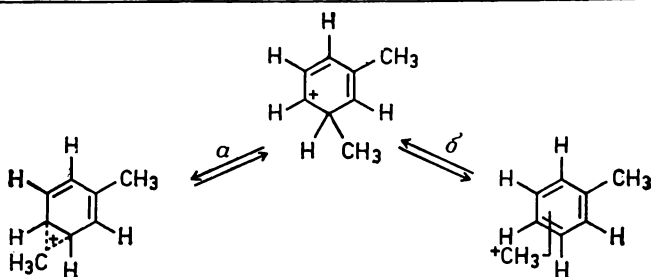


Рис. 60. Механизм изомеризации ксилола, катализируемой кислотными центрами.

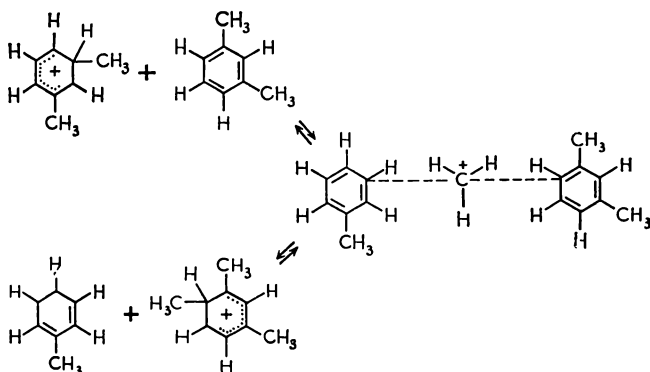


Рис. 61. Механизм трансалкилирования ксилола, катализируемого кислотными центрами.

с их кислотностью типа Бренстеда. Поэтому многие авторы [11—13] использовали эту реакцию для изучения кислотных свойств катализаторов.

Обширные кинетические исследования [14—21] показали, что скорость реакции изомеризации на оксиде алюминия и алюмосиликатах в соответствии с механизмом, представленным на рис. 60, можно описать уравнением Лэнгмюра — Хиншелвуда с мономолекулярной реакцией на поверхности как лимити-

рующей стадией. Для парциальной реакции $m\text{-X} \xrightleftharpoons[k_{n-m}]{k_{m-n}} n\text{-X}$

$$r = \frac{k_{m-n} \left(p_m - \frac{p_n}{K} \right)}{1 + \sum_i b_i p_i},$$

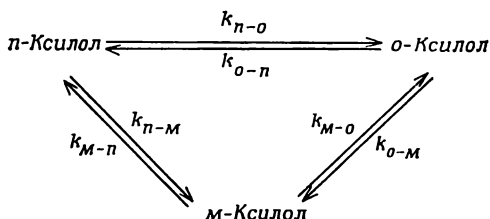
$$r = r_{m-n} - r_{n-m},$$

$$r_{m-n} = \frac{k_{s, m-n} b_m p_m}{1 + \sum b_i p_i} = \frac{k_{m-n} p_m}{1 + \sum b_i p_i},$$

$$r_{n-m} = \frac{k_{s, n-m} b_n p_n}{1 + \sum b_i p_i} = \frac{k_{n-m} p_n}{1 + \sum b_i p_i},$$

$$r = \frac{k_{m-n} p_m - k_{n-m} p_n}{1 + \sum b_i p_i} = \frac{k_{m-n} \left(p_m - \frac{p_n}{K} \right)}{1 + \sum b_i p_i},$$

где k_s — константа скорости реакции на поверхности; K — константа термодинамического равновесия парциальной реакции; p_m — парциальное давление m -ксилола.



В треугольной схеме реакции значения констант k_{n-o} и k_{o-n} относительно невелики и главным направлением изомеризации является последовательная реакция o -ксилол \rightleftharpoons m -ксилол \rightleftharpoons n -ксилол. Это соответствует 1,2-сдвигу метильной группы. С учетом роли катализатора получается следующая схема реакции:



В этой последовательности стадий адсорбции, десорбции и реакций лимитирующей стадией должна быть реакция на поверхности, чтобы совокупность всех стадий была аналогична схеме газофазной последовательной реакции.

Если же реакция на поверхности не является лимитирующей стадией и адсорбционно-десорбционные процессы происходят медленнее, чем реакция на поверхности, то большая часть m -ксилола — продукта первой стадии изомеризации

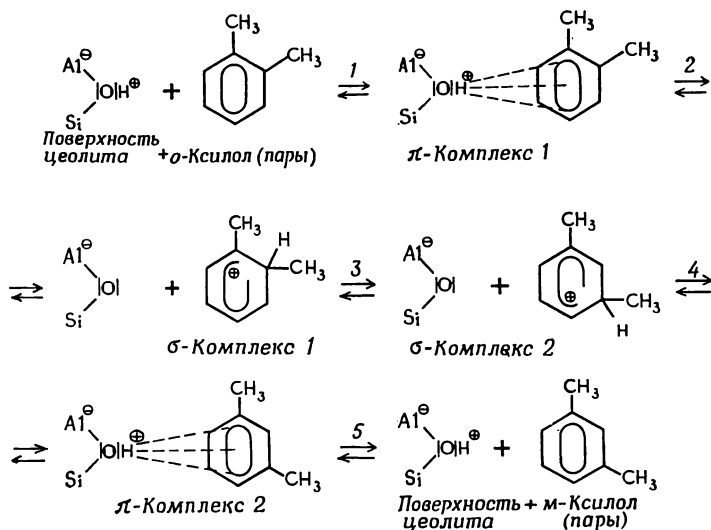


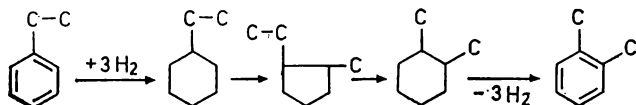
Рис. 62. Изомеризация ксилола на цеолите.

о-ксилола — может до десорбции прореагировать далее с образованием п-ксилола. В этом случае простой анализ продуктов треугольной схемы привел бы к кажущемуся непосредственному пути реакции от о-ксилола к п-ксилолу. Треугольная схема для реакций этого типа могла быть также принята за проявление влияния диффузии.

Из совокупности приведенных выше соображений об изомеризации ксилола на кислотных катализаторах выведена схема, представленная на рис. 62 (для цеолитового катализатора).

В настоящее время в промышленности для изомеризации применяют не чисто кислотные, а бифункциональные катализаторы [22] (см. разд. 9.5) и ведут процесс в условиях, близких к условиям реформинга (атмосфера H_2 , полное давление около 2 МПа, соотношение продукт: H_2 около 1 : 10, температура 680—800 К). Невысокий тепловой эффект реакции (0,4 кДж/моль) позволяет проводить процесс в простом реакторе с неподвижным слоем катализатора. В таких условиях значительно увеличивается срок службы катализатора вследствие уменьшения коксоотложения. Одновременно удается изомеризовать в ксилол этилбензол, содержание которого во фракции C_8 достигает 30%. На катализаторах с чисто кислотной функцией эта реакция не происходит [23, 24]. Следовательно, гидрирующий компонент катализатора должен участвовать в изомеризации этилбензола. Доналдсен и Поллитцер [24] предложили

следующий механизм реакции, учитывая механизм образования ароматических углеводородов при каталитическом реформинге:



Такой механизм согласуется с экспериментальными данными этих авторов о том, что при изомеризации этилбензола основным продуктом реакции является *o*-ксилол. Дермитцель и др. [25] с помощью ^{14}C показали, что действительно атом С боковой цепи этилбензола после изомеризации оказывается в ксилольном кольце.

Хотя скорость изомеризации ксилола на кислотных катализаторах значительно выше скорости изомеризации этилбензола, при использовании бифункциональных катализаторов можно и таким путем, который ведет от этилбензола к ксилолу, получить дополнительно некоторое количество ксилола для изомеризации.

Наиболее важной побочной реакцией наряду с реакциями конденсации, крекинга и деалкилирования является диспропорционирование с образованием из ксилола толуола и триметилбензола, а из этилбензола — диэтилбензола и бензола. Поскольку механизм диспропорционирования подобен механизму изомеризации (см. рис. 60 и 61), эта побочная реакция не может быть полностью подавлена. Скорость диспропорционирования можно описать кинетическим уравнением Лэнгмюра — Хиншелвуда с бимолекулярной реакцией на поверхности в качестве лимитирующей стадии [26]:

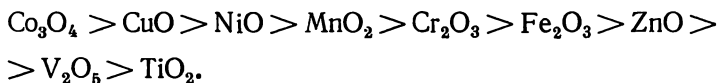
$$r = \frac{kb^2p^2}{\left(1 + \sum_i b_i p_i\right)^2}.$$

Соотношение скоростей реакций изомеризации и диспропорционирования определяется значениями констант скоростей, адсорбционных констант и парциальных давлений. При прочих равных условиях степень превращения в ароматические углеводороды C_7 и C_9 убывает сильнее, чем степень изомеризации, при понижении парциального давления ксилола, а также при его разбавлении водородом.

9.2. Селективное окисление. Окисление *о*-ксилола

Активными компонентами катализаторов окисления углеводородов являются металлы VIII и I побочной групп периодической системы, а также многие оксиды переходных металлов. На благородных металлах эта реакция очень легко ведет к полному окислению. Только после того, как Кембол [27] указал, что селективное окисление возможно и на катализаторах из благородных металлов, начались подробные исследования их действия при селективном окислении*, особенно электрокаталитическом [28]. В промышленной практике по экономическим соображениям предпочитают, где это возможно, использовать оксидные катализаторы.

За последние годы значительно улучшилось понимание способа действия оксидных катализаторов. Важность прочности связи кислорода для каталитической активности была отмечена особенно в работах Ринеккера [29, 30]. Для оксидов переходных металлов четвертого периода установлено прямое соответствие каталитической активности в реакциях окисления с прочностью связи кислорода в решетке оксида [31—34]. Энергия связи кислорода и каталитическая активность в отношении полного окисления, например окисления CH_4 в CO_2 , симбатно убывает в ряду



Подобная корреляция найдена для шпинелей [32]. Действие оксидных катализаторов объясняют на основе двух моделей: модели восстановления — окисления (механизм Марса — ван-Кревелена [35]) и модели адсорбции — реакции [36].

Согласно последнему механизму, реакция происходит между реагентом и одной из адсорбированных частиц кислорода (O_2 , O_2^{2-} или O^-). По механизму восстановления — окисления молекула реагента взаимодействует с кислородом решетки и восстанавливает поверхность катализатора, которая снова окисляется кислородом из газовой фазы. Для многих реакций окисления на оксидных катализаторах может быть принят механизм Марса — ван-Кревелена [35], который объясняет высокую активность оксидов металлов, легко изменяющих степень окисления.

Найти активный катализатор окисления довольно просто. Гораздо труднее выбрать катализатор окисления селективного

* Серебряные катализаторы к этому времени уже применялись в промышленности для окисления этилена в окись этилена. — *Прим. перев.*

действия с достаточно высокой активностью. Необходимо обеспечить десорбцию частично окисленной молекулы с поверхности катализатора до того, как она подвергнется дальнейшему окислению вплоть до CO_2 . Как правило, селективность убывает с повышением активности катализатора. Весьма полезно предложенное Захтлером [31] сопоставление термодинамических свойств оксидных катализаторов с их каталитической активностью в отношении окисления бензальдегида. Сравнение MnO_2 и V_2O_5 и $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{SnO}_2$ показало, что каталитическая активность в реакции окисления тем выше, чем легче поверхность катализатора отдает кислород, т. е. чем меньше свободная энтальпия восстановления. SnO_2 неактивен, но промотирующе действует на V_2O_5 , понижая прочность связи кислорода. Такое же действие оказывают добавки K_2SO_4 , TiO_2 и других веществ к V_2O_5 [37]. Чем более доступен активный кислород, тем легче может идти дальнейшее окисление первого продукта селективного окисления. Это объясняет гораздо более высокую селективность V_2O_5 по сравнению с активированным MnO_2 . Остается только интерпретировать увеличение селективности V_2O_5 добавками SnO_2 . Как видно из табл. 19, при увеличении $\frac{\partial \Delta H (\text{восстановление})}{\partial (\text{степень восстановления})}$ селективность изменяется симбатно с изменением энтальпии восстановления.

Таблица 19

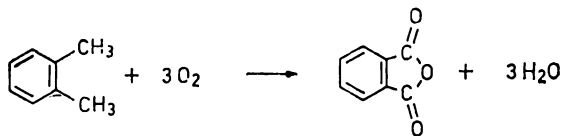
Влияние восстановления поверхности некоторых оксидов на их каталитические свойства в отношении окисления бензальдегида [31]

Катализатор	Параметр активности		Параметр селективности	
	ΔG° восстановления, кДж/моль O_2 при степени восстановления 0,22	относительная каталитическая активность	градиент энтальпии $\frac{\partial \Delta H (\text{восст.})}{\partial (\text{степень восст.})}$, кДж/моль O_2	селективность (бензойная кислота · 100: Σ продукты окисления) при 620 К
MnO_2	42	≥ 10	33	0
V_2O_5	159	1	330	70—80
$\text{V}_2\text{O}_5 - \text{SnO}_2$	100	5	840	90—100
SnO_2		Пренебрежимо мала		

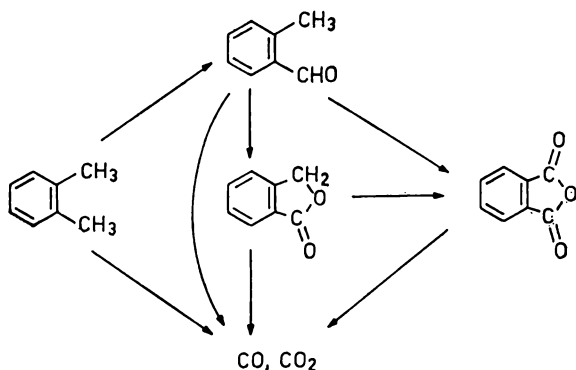
Феноменологически это означает, что дальнейшее окисление будет затруднено, когда для активации второго или третьего

иона кислорода должен преодолеваться более высокий энергетический барьер, чем при активации первого иона кислорода. Превосходство системы $V_2O_5-SnO_2$ над ее отдельными компонентами как по активности, так и по селективности можно объяснить растворением ионов ванадия в SnO_2 и стабилизацией степени окисления 4 ($(VO_2)^{2+}$), облегчающей переход $V^{5+} + e \rightarrow V^{4+}$. Конечно, правило селективности, которое исходит только из определенной оптимальной прочности связи кислорода с решеткой в оксидном катализаторе, может не иметь общей значимости. В частности, нельзя ожидать выполнения этого правила при связывании реагента не с кислородом решетки, а с катионом оксида, что принимается для многих каталитических систем.

Окисление *о*-ксилола во фталевый ангидрид

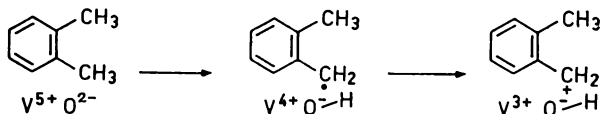


в промышленности проводится аналогично окислению нафталина во фталевый ангидрид и окислению бензола в малеиновый ангидрид при 670—720 К в газовой фазе при высоком соотношении количеств воздуха и продукта ($\sim 90:1$) на промотивированном катализаторе с V_2O_5 . Типичный состав катализатора: 10 масс.% V_2O_5 , 20 масс.% K_2SO_4 и 70 масс.% SiO_2 . SiO_2 действует как структурный промотор и обеспечивает высокую общую поверхность, а на энергию активации и константу скорости реакции, отнесенную к поверхности активного компонента, не влияет. K_2SO_4 (SnO_2 , TiO_2) являются настоящими промоторами, повышая каталитическую активность и селективность каталитической системы. Решающее влияние на селективность по выходу фталевого ангидрида оказывают условия проведения процесса [38]. Особенно важно отведение большого количества тепла, выделяющегося при реакции, путем промежуточного охлаждения, подачи холодного воздуха. В современных промышленных установках селективность превышает 70%. Побочными продуктами каталитического окисления *о*-ксилола являются *о*-толуиловый альдегид, *о*-толуиловая кислота, фталимид, бензальдегид, бензойная кислота, малеиновый ангидрид, диметилмалеиновый ангидрид, ангидрид лимонной кислоты, CO и CO_2 . Комплексные исследования кинетики и распределения продуктов [39—41] позволили предложить следующую схему реакции:



o-Толуиловый альдегид и фталимид являются промежуточными продуктами. CO и CO₂ образуются в результате полного окисления не какого-либо одного компонента, а из всех соединений сложной реакционной смеси. Бензальдегид, бензойная кислота и ангидрид лимонной кислоты образуются в результате окислительного деметилирования. Малениновый ангидрид образуется, как и из бензола, при окислительной атаке на бензольное кольцо. Когда метильные группы *o*-ксилола были помечены ¹⁴C, вся радиоактивность была обнаружена в диметилмалениновом ангидриде, а малениновый ангидрид оказался нерадиоактивным.

Первой стадией окисления *o*-ксилола можно считать образование *o*-метилбензилового спирта, который, однако, адсорбируется настолько прочно, что не переходит в газовую фазу. Взаимодействие катализатора и субстрата на начальной стадии реакции отражает схема



Реакция образующегося иона карбония с анионом кислорода решетки оксида ванадия ведет к иону алкоголята, который затем окисляется в *o*-толуиловый альдегид. Смещение заряда от ароматического соединения к катализатору можно обнаружить, измеряя электропроводность и термоэлектродвижущую силу оксида ванадия в ходе окисления ксилола [42]. С этой схемой согласуется и понижение энергии активации реакции окисления при введении в ароматическое кольцо заместителей, дающих положительный индукционный эффект ($-\text{CH}_3$, $-\text{Cl}$) [43].

Кинетика селективного окисления ксилола и других ароматических соединений описывается [44, 45] моделью стационарно-

го состояния (см. разд. 4.4). Скорость стадии окисления равна скорости адсорбции кислорода (согласно модели адсорбция — реакция) или скорости реокисления поверхности катализатора (согласно механизму Марса — ван-Кревелена).

Скорость реакции:

$$-\frac{dp_X}{dt} = k_r p_X \theta_O.$$

Скорость адсорбции кислорода или реокисления катализатора:

$$-\frac{dp_O}{dt} = k_1 p_O (1 - \theta_O).$$

Если при окислении одной молекулы органического соединения расходуется ν молекул кислорода, то в стационарном состоянии

$$\nu k_r p_X \theta_O = k_1 p_O (1 - \theta_O)$$

и после несложных преобразований

$$r = \frac{k_1 k_r p_O p_X}{k_1 p_O + \nu k_r p_X},$$

где θ_O — степень покрытия кислородом; p_X — парциальное давление ксилола; p_O — парциальное давление кислорода; k_r — константа скорости реакции; ν — стехиометрическое число.

Поскольку k_1 можно рассматривать как константу скорости адсорбции кислорода или константу скорости реокисления поверхности катализатора, по кинетическим данным нельзя различить модели адсорбция — реакция и восстановление — окисление.

9.3. Синтез аммиака

Синтез аммиака является классическим примером применения катализатора в крупных промышленных масштабах. Так как при этом синтезе экзотермическая реакция идет с уменьшением объема, для повышения степени превращения благоприятны низкая температура и высокое давление. На практике при оптимизации по ряду параметров — степени превращения, производительности, размерам установки, затратам энергии, активности катализатора и др. — выбраны давление 20 — 50 МПа и температура около 720 К. Современные установки имеют мощность до 1 млн. т аммиака в год.

Важнейшей стадией реакции синтеза NH_3 из элементов яв-

ляется активация связи в молекуле N_2 . Азот хемосорбируется на переходных металлах, прочность связи с поверхностью возрастает по периоду системы элементов справа налево, как показывают увеличение теплоты адсорбции и уменьшение тенденции к образованию нитридов от Ni к Ti. Слишком прочная связь с поверхностью, например, металлов IV побочной группы, которые образуют стабильные нитриды, препятствует дальнейшим реакциям хемосорбированного азота. С энергетической точки зрения оптимальными должны быть металлы, имеющие среднее сродство к азоту [46]. Такой оптимум Митташ [47] нашел в первом переходном периоде. Каталитическая активность в отношении синтеза аммиака возрастала от марганца к железу, а затем убывала к кобальту и никелю. Эти металлы активируют и второй реагент — водород. Железо оказалось на первом месте как активный и дешевый компонент катализатора. В настоящее время общепринят дважды промотированный железный катализатор с добавками Al_2O_3 (или другого аморфного и трудно восстанавливающегося оксида) и оксида щелочного или щелочноземельного металла (K_2O , CaO).

Для приготовления катализатора чистое железо окисляют в магнетит. В расплаве, образующемся за счет выделения теплоты сгорания, растворяют 3—4 масс. % Al_2O_3 . В условиях реакции Al_2O_3 не восстанавливается и, располагаясь в восстановленном катализаторе между кристаллами железа, образовавшимися из оксида, затрудняет их спекание. В то время как чистое железо имеет поверхность около $1,5 \text{ м}^2/\text{г}$, восстановленный катализатор с 3 масс. % оксида алюминия имеет поверхность $16\text{—}20 \text{ м}^2/\text{г}$. Удельная активность по синтезу аммиака, приходящаяся на единицу поверхности металла, не зависит от добавок Al_2O_3 , который действует только как структурный промотор. Кроме того, Al_2O_3 связывает оксид щелочного металла в дважды промотированном катализаторе. Добавки оксида щелочного металла увеличивают удельную каталитическую активность, оптимальным оказалось его содержание 1—2 масс. %. Более высокие концентрации слишком сильно ускоряют спекание катализатора [49].

В качестве возможных причин промотирующего действия оксида щелочного металла рассматривают два фактора:

а. Влияние на каталитическую активность изменения электронных свойств железа. Добавки оксида щелочного металла понижают работу выхода электрона и, таким образом, облегчают переход электронов от железа к азоту. Корреляция между работой выхода электрона и каталитической активностью железа надежно установлена [50, 51]. С этим согласуется и тот факт, что реакционная смесь $H_2 + N_2$ понижает работу выхода электрона катализатора [52, 53].

б. Оксид щелочного металла отравляет кислотные группы поверхности Al_2O_3 , препятствуя катализируемому кислотами распаду промежуточных продуктов синтеза аммиака, например аммиачных радикалов [54].

Для понимания процессов активирования катализатора и роли промоторов существенно знать, какие твердые фазы присутствуют в невосстановленном и восстановленном катализаторе и как распределяются между этими фазами отдельные компоненты. Все фазы окисленной формы катализатора содержат железо (магнетит, вюстит, феррат (III)). Оксиды щелочных металлов действуют как минерализаторы, ионы Al^{3+} изоморфно замещают ионы Fe^{3+} в магнетите и в феррате (III) калия. Восстановленная форма сохраняет микроструктуру исходной фазы, а дезактивированный катализатор имеет измененную структуру активной поверхности и в нем образуются новые фазы [49, 55, 56].

Различные авторы предпринимали попытки объединить данные адсорбционных и кинетических исследований в единую модель [54, 57—61]. В табл. 20 приведены кинетические уравнения синтеза аммиака, полученные на основе представлений о механизме реакции. Еще в 1940 г. Темкин и Пыжов [57] предложили свое известное уравнение ((9.1) в табл. 20). Из него как предельный случай* для малых степеней превращения следует уравнение (9.4) [62]. Предположение этих авторов о том, что лимитирующей стадией является диссоциативная адсорбция молекул азота, подтверждено совпадением скоростей хемосорбции N_2 и изотопного обмена $^{14}N : ^{15}N$ в молекулах азота на чистом железе со скоростью образования NH_3 [63, 64]. Следующие стадии реакции должны протекать быстрее, так как дейтеро-водородный обмен между NH_3 и D_2 идет быстрее, чем синтез аммиака. Константа скорости реакции в уравнении (9.1) оказалась функцией давления.

Темкин [65] расширил пределы применимости кинетического уравнения, введя летучести и другие факторы, зависящие от давления.

Исследования Тамару [66] показали, что присутствие водорода существенно ускоряет адсорбцию азота, и поэтому последняя не может быть единственной лимитирующей стадией синтеза аммиака. Согласно Тэйлору, Озаки и Будару [54], кинетика синтеза аммиака лучше всего описывается в предположении, что значительная часть поверхности катализатора покрыта иминными радикалами. В пользу этого предположения свидетельствует величина изотопного эффекта при использовании дейтерия.

* В работе [62] выведено кинетическое уравнение, предельными случаями которого являются уравнения (9.1) и (9.4). — *Прим. перев.*

Таблица 20

Кинетические уравнения синтеза аммиака

Уравнение	Предположения при выводе уравнения	Ссылка
(9.1) $r = k_1 p_{N_2} \left(\frac{p_{H_2}^3}{p_{NH_3}^2} \right)^\alpha - k_{-1} \left(\frac{p_{NH_3}^2}{p_{H_2}^3} \right)^{1-\alpha}$ $\alpha = 0,5$	Лимитирующей стадией является диссоциативная адсорбция N_2 . Теплота адсорбции и энергия активации адсорбции линейно зависят от степени заполнения. H_2 и NH_3 не влияют на скорость адсорбции N_2	57
(9.2) $r = \frac{k_{-1} (a_{N_2} K^2 - a_{NH_3}^2 / a_{H_2}^3)}{(1 + K b a_{NH_3} / a_{H_2}^w)^{2\alpha}}$ $w = 1,5, \quad \alpha = 0,75$	Диссоциативная адсорбция азота на энергетически однородной поверхности катализатора	79
(9.3) $r = \frac{k p_{N_2}^{1-\alpha} \left(1 - \frac{1}{K} \frac{p_{NH_3}^2}{p_{N_2} p_{H_2}^3} \right)}{\left(\frac{1}{p_{H_2}} + \frac{1}{K} \frac{p_{NH_3}^2}{p_{N_2} p_{H_2}^3} \right)^\alpha \left(\frac{1}{p_{H_2}} + 1 \right)^{1-\alpha}}$	Скорость реакции определяют две следующие друг за другом стадии: молекулярная адсорбция N_2 и реакция адсорбированной N_2 с H_2 из газовой фазы с образованием хемосорбированных молекул $(N_2 H_2)_{ads}$. Поверхность катализатора энергетически гетерогенна	62
(9.4) $r = k p_{H_2}^\alpha p_{N_2}^{1-\alpha}$	Применимо для малых степеней превращения	62
(9.5) $k = \left(\frac{x}{t} \right) p_{NH_3, eq} / p_{N_2}$	Применимо для малых степеней превращения	78
(9.6) $k = (p_{NH_3, eq} / p_{N_2}) t^{-1} \times \left\{ \frac{1}{2} (1 + a_1^2) \ln \frac{1+x}{1-x} - a_1 \ln (1 - x^2) - a_1^2, x \right\}$ $a_1 = K_1 p_{H_2}^{-1,5} p_{NH_3, eq}$	Лимитирующей стадией является диссоциативная адсорбция молекул N_2 на энергетически однородной поверхности катализатора, на которой преобладающими азотсодержащими частицами являются имидные радикалы $(NH)_{ads}$	54
(9.7) $k = (p_{NH_3, eq} / p_{N_2}) t^{-1} \times \left\{ \frac{1}{2} (a + 1) \ln \frac{1+x}{1-x} - ax \right\}$ $a = b K^{-1} p_{NH_3, eq} / p_{H_2}^3$	Одноцентровая адсорбция молекулярного азота на энергетически однородной поверхности катализатора	59

K_1 — константа равновесия реакции $N_{ads} + 1,5 H_2 = NH_3$ (N_{ads} — адсорбированный атом азота);
 K — константа равновесия газофазной реакции $N_2 + 3 H_2 = 2 NH_3$; $p_{NH_3, eq}$ — равновесное парциальное давление NH_3 ;
 k_{-1} — константа скорости обратной реакции.

Исходя из результатов, полученных с помощью ионного проктора, Брилли, Рихтер и Рух [67] пришли к заключению, что азот адсорбируется преимущественно на грани (111) железа. Согласно представлению Руха, основанного на теории химической связи, хемосорбция молекулярного азота обусловлена перекрыванием заполненной π -орбитали N_2 и незаполненной низкоэнергетической поверхностной орбитали Fe. При этом связь в молекуле N_2 ослабляется. Особенно благоприятные условия для этого имеются на грани (111). Однако грань (111) не является равновесной гранью железа, к которым принадлежат грани (100) и (110). Благодаря адсорбции N_2 поверхностная энергия грани (111) уменьшается, и эта грань становится равновесной. Промышленный железный катализатор восстанавливают в потоке азото-водородной смеси, что создает условия для образования граней (111) на поверхности кристаллов. Цвтеринг и Вестрик [68] установили, что железный катализатор, полученный восстановлением магнетита, имеет главным образом грани (111). Таубе [69] провел синтез аммиака на усах железа, которые были ограничены только гранями (100) и (110). Выход аммиака не составил и 1% получаемого на обычных железных катализаторах. Мольер и Берндт [70] исследовали эти усы методом ДМЭ и не смогли обнаружить адсорбции азота на них. Шмидт [71] методом масс-спектрометрии с эмиссией ионов полем показал, что первым промежуточным продуктом на поверхности катализатора, вероятно, является N_2H . Соответствующий поверхностный комплекс может иметь строение, показанное на рис. 63.

По инфракрасному спектру поверхности катализатора, используемого для синтеза аммиака, Брилли [72] обнаружил гидразиноподобные продукты. Связь $N-N$ сохранялась при адсорбции и на первых стадиях реакции. Наличие полосы валентного колебания $N-N$ в спектре указывает на одноцентровый механизм адсорбции. (Другие авторы [72] нашли на поверхности катализатора только NH - и NH_2 -группы.)

Наличие N_2 на поверхности катализатора синтеза аммиака при температурах до 680 К показано в различных работах [74—77]. Брилли [59] получил кинетическое уравнение синтеза аммиака исходя из одноцентральной адсорбции молекул азота.

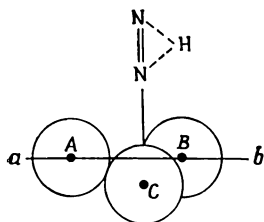


Рис. 63. Промежуточный поверхностный комплекс при синтезе аммиака на грани (111) железа [59]. Прямой ab показано пересечение грани (110), расположенной в плоскости рисунка, и грани (111), перпендикулярной плоскости рисунка. Координаты атомов железа: А (0,0,0), В (0,1,1), С ($1/2$, $1/2$, $1/2$).

Лимитирующей стадией является адсорбция молекул азота или образование соединения из N_2 и H_2 на поверхности катализатора, поскольку это соединение еще содержит два атома азота (N_2H_x). На основании каталитической активности одной определенной грани кристалла (111) и исследований отравления [48] Бриллю предположил, что каталитически активная поверхность однородна и поэтому к ней применима изотерма Лэнгмюра. В результате было получено кинетическое уравнение

$$r = k p_{N_2}(1 - \theta) - k_2 \theta,$$

где

$$\theta = \frac{b p_{N_2}}{1 + b p_{N_2}} = \frac{b K^{-1} p_{NH_3}^2 / p_{H_2}^3}{1 + b K^{-1} p_{NH_3}^2 / p_{H_2}^3}.$$

Интегрирование дает уравнение (9.7), которое при малых степенях превращения переходит в указанное Киперманом [78] уравнение (9.5) (см. табл. 20).

9.4. Гидрохлорирование ацетилена

Винилхлорид перерабатывается в поливинилхлорид и поэтому является важным промежуточным продуктом химической промышленности. В ГДР винилхлорид и другие вещества получают гидрохлорированием ацетилена, источником которого является карбид кальция. Реакцию



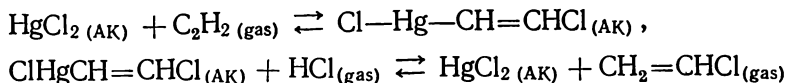
проводят при атмосферном давлении и температуре 400—460 К в трубчатых печах на катализаторе, представляющем собой активированный уголь, на который пропиткой нанесено 3—10 масс. % $HgCl_2$. За один проход смеси C_2H_2 с HCl реакция приближается к термодинамическому равновесию; порядок величины константы равновесия 10 Па^{-1} означает почти полное превращение. Побочные продукты — ацетальдегид и винилацетилен — получают в гораздо меньших количествах. Катализатор $HgCl_2$ на активированном угле, описанный еще в 1913 г. Клатте [80, 81], довольно быстро теряет активность во время реакции, но он оказался технически пригодным, так как превосходит другие катализаторы по активности и селективности. В принципе $HgCl_2$ как каталитически активный компонент может быть заменен хлоридами других металлов, например цинка, кадмия, висмута, но их каталитическая активность не столь высока, как у $HgCl_2$ [81—86]. Это согласуется с тем фактом, что способ-

ность HgCl_2 адсорбировать ацетилен гораздо выше, чем у хлоридов других металлов [87]. Активированный уголь лучше, чем другие носители, например Al_2O_3 , SiO_2 и полиамид, потому, что с него гораздо медленнее сублимируется активный компонент HgCl_2 [88]. Активированный уголь можно рассматривать как промежуточное звено ряда высококонденсированных ароматических систем, который кончается графитом. Причиной довольно прочной адсорбции HgCl_2 на поверхности активированного угля можно считать донорно-акцепторное взаимодействие π -электронной системы активированного угля со свободными орбиталями катионов [89, 90], которое в предельном случае приводит к восстановлению Hg^{2+} . Это электронное взаимодействие ионов ртути с носителем влияет и на их каталитическую активность, в связи с чем понята различная активность нанесенных катализаторов синтеза винилхлорида, приготовленных на разных технически доступных марках активированного угля.

Кроме того, необходимо учесть воздействие на каталитическую систему поверхностных групп активированного угля: перекисных, карбонильных, карбоксильных, лактонных и эфирных, фенольных ОН-групп и свободных радикалов [90]. Поверхностные группы, электроны которых находятся в обменном взаимодействии с π -электронной системой активированного угля, также могут служить донорами электронов в отношении ионов Hg^{2+} .

Согласно Бремеру и др. [91], между каталитической активностью катализатора HgCl_2 на активированном угле и свойствами носителя существует сложная зависимость. Усиление донорных свойств угля затрудняет десорбцию HgCl_2 и поэтому замедляет «старение» катализатора, обусловленное удалением активного компонента. Одновременно понижается электроноакцепторная способность ионов Hg^{2+} . Если принять, что для максимальной активности необходима оптимальная прочность связи реагента с каталитически активными центрами (вулканообразная кривая, см. разд. 8.1), то в зависимости от силы взаимодействия носителя с HgCl_2 можно ожидать как повышения, так и понижения каталитической активности при увеличении донорных свойств активированного угля. Все эти факторы сложным образом связаны с величиной удельной поверхности и типом пористой структуры, что необходимо иметь в виду при разработке технических условий получения промышленного катализатора.

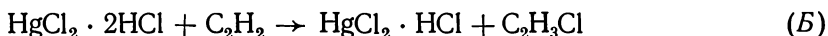
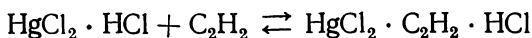
Для гидрохлорирования ацетилена первоначально принимали простой механизм Ридила — Или [83, 92]: относительно прочно адсорбированный ацетилен реагирует с HCl из газовой фазы. По данным Янда [92], при адсорбции ацетилена сначала образуется *цис*-хлормеркуривинилхлорид, который быстро взаимодействует с HCl из газовой фазы, давая $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$:



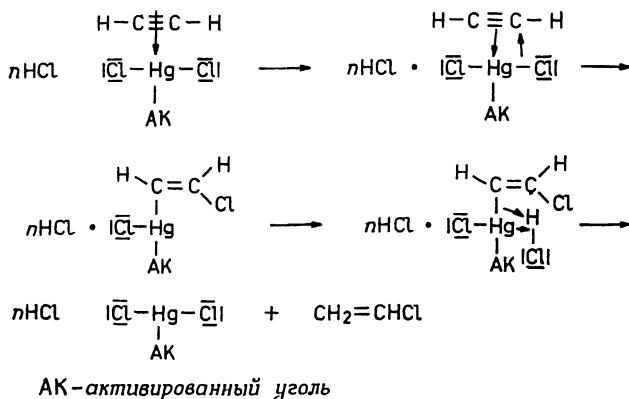
Промежуточное соединение вносит существенный вклад в сублимацию HgCl_2 с поверхности активированного угля, ослабляя связь ртути с его поверхностью. Действительно, дезактивация катализатора возрастает с увеличением парциального давления ацетиленa [93]. В противоположность скорости образования хлормеркуривинилхлорида его высокая скорость взаимодействия с хлористым водородом (вторая стадия реакции) должна быть условием длительной стабильности активности катализатора.

Согласно Ватанабе [94], хлормеркуривинилхлорид, образовавшийся на первой стадии реакции, взаимодействует с адсорбированным хлористым водородом, и эта лимитирующая стадия имеет механизм Лэнгмюра — Хиншелвуда. Однако Вессельхоф [95] показал, что с повышением парциального давления хлористого водорода скорость реакции гидрохлорирования не проходит через максимум, которого следует ожидать для простой бимолекулярной реакции типа Лэнгмюра — Хиншелвуда. Предложенное им объяснение этого факта адсорбцией HCl и C_2H_2 на различных центрах подтверждается тем наблюдением, что HCl сильно адсорбируется и поверхность насыщается им уже при небольших парциальных давлениях, а ацетилен адсорбируется менее прочно.

Гельбштейн [93] рассмотрел схему реакции с двумя параллельно протекающими лимитирующими стадиями *A* и *B*:



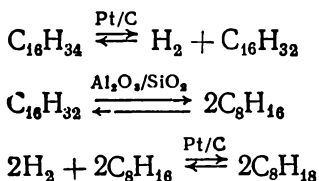
Согласно модели реакции, предложенной Бремером и др. [96, 97], ацетилен адсорбируется как на HgCl_2 , так и на комплексах $\text{HgCl}_2 \cdot n\text{HCl}$ с образованием хлормеркуривинилхлорида. При реакции с HCl из газовой фазы во всех случаях получается винилхлорид:



9.5. Бифункциональные катализаторы

9.5.1. ПРИРОДА ДЕЙСТВИЯ БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

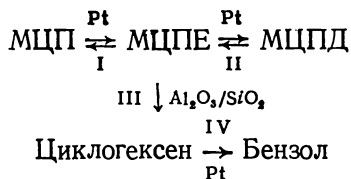
Полифункциональные катализаторы осуществляют за один проход исходных веществ широкий спектр реакций, которые иначе проводятся как отдельные процессы. При этом часто в одну стадию достигается более глубокое превращение, чем в две отдельные стадии. Так, на смеси катализаторов Pt/активированный уголь (дегидрирующий компонент) и $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ (катализатор крекинга) в одну стадию из гексадекана в атмосфере водорода получается смесь октанов:



Следующие друг за другом стадии реакции, показанные этой схемой, могут протекать в одну стадию на разных системах катализаторов. При одновременном использовании второго компонента катализатора исходят из представления о том, что реакция с одним промежуточным продуктом модифицирует протекание процесса на монофункциональном катализаторе. Наблюдаемая в таких случаях селективность нередко является сложной функцией состава катализатора, давления, температуры, состава газовой фазы и поэтому обычно зависит от явлений переноса.

В качестве примера рассмотрим реакцию метилциклопентана на бифункциональном катализаторе, гидрирующим компонентом которого является платина, а кислотным — алюмосиликат.

Реакции, протекающие при 773 К и 0,1 МПа, можно описать следующей схемой. Платина катализирует дегидрирование метилциклопентана (МЦП) в метилциклопентен (МЦПЕ) и метилциклопентадиен (МЦПД), а также дегидрирование циклогексена в бензол; алюмосиликат катализирует скелетную изомеризацию МЦПЕ в циклогексен [99]:



Так как платина катализирует образование МЦПЕ — ключевого компонента ароматизации — и конкурирующую реакцию его превращения в МЦПД, выход бензола проходит через максимум, если при постоянстве прочих условий реакции варьируются активности обоих компонентов катализатора. Проследим зависимость выхода бензола от активности платинового компонента при постоянной активности кислотного компонента.

При невысокой активности дегидрирующего компонента общее превращение МЦП тоже невелико и возрастает с повышением активности платины (рис. 64). В этом случае количество образующегося бензола возрастает симбатно активности платины. При слишком высокой активности платины конкурирующая реакция всегда преобладает и количество образующегося бензола убывает с возрастанием общего превращения. Поэтому существует оптимальный состав катализатора. Практически легче варьировать активность изомеризирующего катализатора, что приводит к тому же результату.

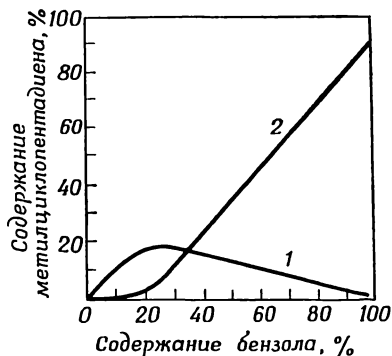


Рис. 64. Зависимость содержания бензола (1) и метилциклопентадиена (2) в продуктах превращения метилциклопентана на катализаторе Pt/Al₂O₃ от активности платинового компонента, оцененной по общему превращению [98].

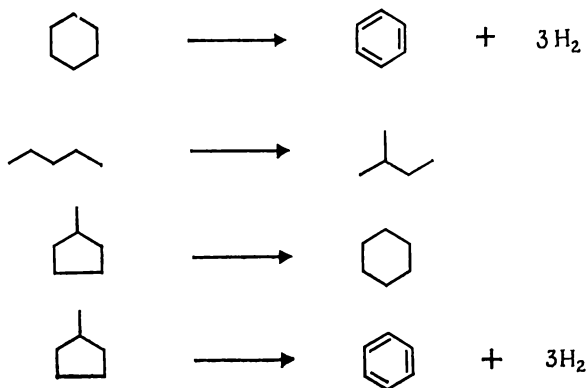
Если же превращения МЦП проводятся при 623 К и 1,1 МПа в атмосфере водорода, то необходимо учитывать обратное направление реакции II приведенной выше схемы. Платина ускоряет достижение равновесий $\text{МЦП} \rightleftharpoons \text{МЦПЕ} \rightleftharpoons \text{МЦПД}$, а алюмосиликат направляет реакцию по пути III, к образованию бензола в качестве основного продукта превращения МЦП.

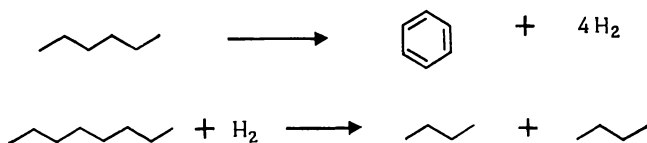
Наряду с этим в результате последовательной реакции гидрогенолиза, главным образом МЦПД, образуется до 10% нежелательных побочных продуктов — парафинов. Этой побочной реакции можно практически избежать, если процесс не тормозится переносом промежуточного продукта с одного компонента катализатора на другой [100]. Такие условия достигаются, если уменьшить размер частиц обоих компонентов катализатора приблизительно до 5 мкм. Тогда циклогексен превращается в бензол быстрее, чем подвергается гидрогенолизу, и выход бензола увеличивается за счет уменьшения количества нежелательных побочных продуктов [101]. Эффективность совместного действия дегидрирующих и кислотных центров обычно достигается нанесением платины на кислотный компонент бифункционального катализатора.

Другой функцией металлического компонента на кислотном катализаторе является предотвращение дезактивации катализатора, обусловленной закоксовыванием — отложением на нем высокомолекулярных углеводородов, которые образуются при побочных реакциях. Это достигается за счет гидрокрекинга высокомолекулярных углеводородов или олефинов, из которых они получаются.

9.5.2. РЕАКЦИИ РЕФОРМИНГА

В процессе реформинга параллельно протекают реакции дегидрирования, изомеризации, циклизации и расщепления:













В табл. 21 указаны значения констант равновесия и изменения энтальпии при 773 К некоторых реакций углеводородов C_6 [102].

Таблица 21

Термодинамические характеристики
некоторых реакций реформинга

Реакция	K_1	ΔH_R , кДж/моль
 \longrightarrow  + 3 H_2	600 МПа ³	222
 \longrightarrow  + 4 H_2	7 МПа ⁴	267
 \longrightarrow 		5,9
 \longrightarrow  + H_2	$3,7 \cdot 10^3$ Па	130

Процесс реформинга проводится при соотношениях H_2 : углеводороды от 10 : 1 до 100 : 1, температурах 700—825 К и средних давлениях в реакторах с неподвижным слоем катализатора. При оптимизации катализатора в этом случае необходимо учитывать такие факторы, как зависимость активности от времени и образование побочных продуктов гидрирования и гидрогенолиза. Для ароматизации, которая дает важный вклад в повышение октанового числа, благоприятны высокая температура и низкое давление H_2 . Однако слишком низкое давление H_2 ведет к быстрому падению активности из-за углеродистых отложений на поверхности катализатора.

Дегидрирование до олефинов происходит в небольшой степени, но оно играет существенную роль в механизме реакции. Олефины, вероятно, являются промежуточными продуктами многих каталитических реакций, но их максимальные концентрации термодинамически ограничены, что определяет верхний предел скоростей реакций.

Катализаторы, применяемые в процессе реформинга, состоят из двух компонентов: гидрирующе — дегидрирующего и кислотного. Первый диспергирован на поверхности оксидного носителя, который одновременно является кислотным компонентом. Ката-

лизаторы из оксида молибдена на оксиде алюминия, которые использовались в первых установках реформинга, уже в начале 50-х годов были вытеснены катализаторами с платиной в качестве гидрирующе-дегидрирующего компонента. Платина имеет высокую селективность при более высокой и устойчивой активности. По сравнению с другими металлами, например никелем, на платине слабее выражен гидрогенолиз C—C-связей в исходных веществах.

В течение последних 20 лет используются катализаторы реформинга следующего состава: 0,5—1 масс.% Pt на содержащем 1 масс.% фторида γ - Al_2O_3 с удельной поверхностью 150—300 м²/г и максимумом кривой распределения объема пор по радиусам 6—30 нм. Для оптимальной работы катализатора важно, как было показано на примере, представленном на рис. 64, точное соотношение его кислотности и гидрирующе-дегидрирующей активности. Превращение можно повысить, увеличивая кислотность оксида алюминия добавками галогенов, но содержание галогена не должно превышать 1 масс.%, чтобы не снизилась доля ароматических углеводородов в продуктах. Слишком высокая кислотность усиливает образование газообразных веществ. Кислотность фторированного оксида алюминия можно уменьшить, уменьшая содержание галогена. Такой же результат дает замена фторирования хлорированием.

Гидрирующе-дегидрирующая активность определяется активной поверхностью металла, которая зависит от массы нанесенного металла и прежде всего от его дисперсности. Дисперсность платины сложным образом зависит от многих факторов, в том числе от природы носителя, условий активации, длительности работы катализатора и состава подаваемого сырья [103]. Рекристаллизация частиц металла, которую могут вызывать, например, повторные процессы регенерации катализатора, уменьшает содержание ароматических углеводородов в продуктах.

Новый этап в разработке биметаллических катализаторов наступил в конце 60-х годов, когда было установлено, что замена части платины рением существенно улучшает катализатор реформинга [104]. Добавка рения повышает устойчивость выхода путем подавления рекристаллизации платины и повышения ее дисперсности [105]. С той же целью в катализатор вводят иридий. Температуры плавления рения (3440 К) и иридия (2727 К) превышают температуру плавления платины (2046 К) [106].

С катализатором Pt—Re/ Al_2O_3 реформинг можно проводить эффективнее, чем при использовании катализатора Pt/ Al_2O_3 . Меньшая скорость дезактивации платинорениевого катализатора позволяет работать при более низком соотношении количеств циркулирующего газа к подаваемому сырью и, таким образом, увеличить производительность. Кроме того, процесс

можно проводить при более низком давлении, что повышает равновесный выход ароматических углеводородов.

В новейших патентах указаны возможности улучшения катализатора реформинга Pt/Al₂O₃ добавками других металлов, в частности олова и свинца.

Миллс и др. [107] показали независимость действия кислотного и дегидрирующего компонентов катализатора, исследовав превращения циклогексана, метилциклопентана, циклогексена и метилциклопентена (табл. 22) на катализаторе только с кислотной функцией (Al₂O₃ — SiO₂, катализатор А), на катализаторе, ускоряющем только дегидрирование (Ni, катализатор Б), и на бифункциональном катализаторе (Ni + Al₂O₃ — SiO₂, катализатор В).

Таблица 22

Действие кислотного (А), дегидрирующего (Б) и бифункционального (В) катализаторов на различные реагенты

Реагент	Продукты	Состав жидких продуктов, об. %		
		А	Б	В
Циклогексан	Ароматические углеводороды	2	92	92
	Олефины	0	1	2
	Нафты	98	2	1,5
	Парафины	0	5	4,5
	Соотношение нафтен $C_6:C_5$	50:1	25:1	1:4
Метилциклопентан	Ароматические углеводороды	3	7	49
	Олефины	0	4	2
	Нафты	95	80	23
	Парафины	2	9	26
	Соотношение нафтен $C_6:C_5$	следы циклогексана	следы циклогексана	1:4
Циклогексен	Ароматические углеводороды	8	92	83
	Олефины	86	3	2
	Нафты	5	0	11
	Парафины	7	5	4
	Соотношение нафтен $C_6:C_5$	1:10	50:1	1:4
Метилциклопентен	Ароматические углеводороды	7	16	48
	Олефины	74	2—3	1
	Нафты	19	48—70	13
	Парафины	0	34—11	38
	Соотношение нафтен $C_6:C_5$	1:14	1:50	1:25

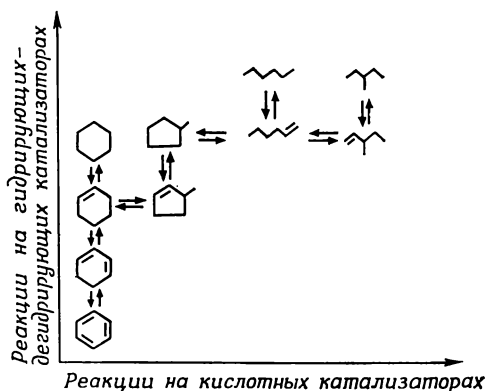


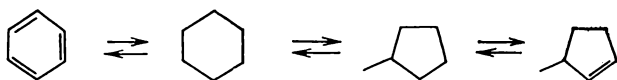
Рис. 65. Схема превращений углеводородов C_6 на катализаторах реформинга (Mills G. A., Heinemann H., Milliken T. H., Oblad A. G., Ind. Engng. Chem., 45, 134 (1953)).

По оси ординат показаны реакции, протекающие на гидрирующе-дегидрирующих катализаторах, по оси абсцисс — на кислотных катализаторах.

Исходя из данных, собранных в табл. 22, авторы предложили следующую схему превращений углеводородов C_6 на бифункциональном катализаторе.

Реакции, которые показаны на рис. 65 вертикальными столбцами, происходят на гидрирующе-дегидрирующем компоненте, а показанные в горизонтальных строчках — на кислотном компоненте. Например, метилциклопентан дегидрируется на металлическом компоненте, а метилциклопентен изомеризуется на кислотных центрах в циклогексен, который может дальше дегидрироваться в бензол.

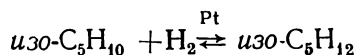
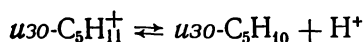
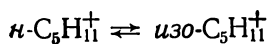
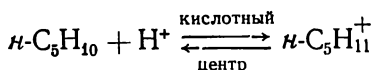
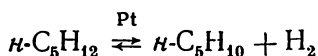
В противоположность этим утверждениям изомеризация пятичленных нафтенов в шестичленные осуществляется, согласно Баландину и Миначеву [108], на металлическом компоненте катализатора по схеме



При изомеризации *n*-парафинов тоже обнаруживается независимое действие кислотного и гидрирующего компонентов [109], а для дегидроциклизации это справедливо в гораздо меньшей степени [100]. Механизм дегидроциклизации, по-видимому, лишь слабо связан с переносом через газовую фазу промежуточного продукта между центрами дегидрирования и кислотными центрами. Диолефины, образующиеся как промежуточные продукты,

трудно десорбируются с металлических центров, но могут мигрировать к кислотным центрам по поверхности катализатора.

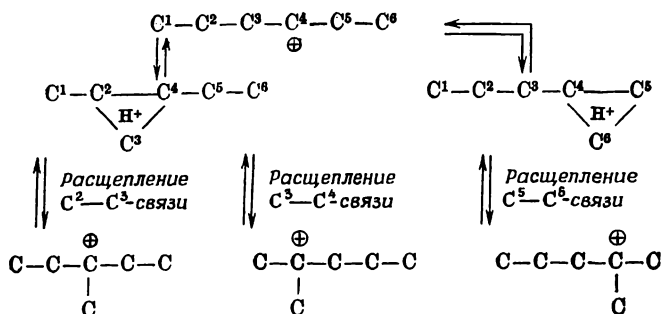
В условиях реформинга изомеризация и крекинг парафинов происходят по карбонийному механизму. Ионы карбония могут образовываться из парафинов при отщеплении гидрид-ионов на катализаторе [110]. Затем возможно появление олефинов, которые на бренstedовских центрах превращаются в ионы карбония [111]. Вайс [112] показал, что для крекинга *n*-бутана на сильнокислотных кристаллических алюмосиликатах необходимо присутствие в субстрате следов олефина. Очевидно, на поверхности катализатора инициируется цепная реакция за счет переноса гидрид-иона: $R_1^+ + R_2H \rightarrow R_1H + R_2^+$. Для изомеризации на бифункциональном катализаторе Pt/Al₂O₃ в условиях реформинга предложена [113] следующая схема:



В этом цикле, осуществляемом благодаря совместному действию центров гидрирования — дегидрирования и кислотных центров, лимитирующей стадией, вероятно, является изомеризация на кислотных центрах. Это предположение подтверждает тот факт, что скорость изомеризации *n*-пентана на Pt/Al₂O₃ приблизительно равна скорости скелетной изомеризации *n*-пентена на Al₂O₃ без платины.

В работе [114] высказано предположение, что при перегруппировке C—C-связей в карбониевом ионе протонированное циклопропановое кольцо является переходным состоянием*. В случае *n*-гексана основными продуктами изомеризации являются 2- и 3-метилпентаны, которые затем могут превратиться в 2,2-диметилбутан и 2,3-диметилбутан:

* При исследовании с использованием (3¹⁴C) *n*-пентана Болтон [117] нашел, что на цеолите HY изомеризация пентана происходит через циклопентильное переходное состояние, в то время как крекинг идет через олигомерный промежуточный продукт.



Для оценки распределения продуктов реакций, которые включают скелетную изомеризацию, можно использовать относительные устойчивости промежуточно образующихся карбониевых ионов. В табл. 23 указаны оценки ожидаемого распределе-

Таблица 23

Сравнение вычисленного и экспериментально найденного распределений продуктов дегидроизомеризации 1-метил-2-этилциклопентана

Ион	Продукт	Относительное распределение иона	Статистический фактор	Эмпирический фактор	Вычисленный выход, мас. %	Экспериментально найденное распределение продуктов, мас. %
	Этилбензол	1	2	0,684	1,4	Этилбензол 2,5
	o-Ксилол	16	1	0,684	10,9	o-Ксилол 7,6
	m-Ксилол	16	1	0,684	10,9	m+n-Ксилолы 8,6

ния продуктов, получающихся при изомеризации и следующем за ней дегидрировании 1-метил-2-этилциклопентана. Принято, что вторичный ион карбония в 16 раз более устойчив, чем первичный. Число возможных путей реакции учтено с помощью статистического фактора. Для корреляции вычисленных относительных количеств с экспериментально найденной общей степенью

меньшей молекулярной массы оказывается практически пригодным перед реформингом выделять перегонкой из сырого бензина фракцию C_5 — C_6 , которую изомеризуют отдельно при 350—500 К на более кислотных катализаторах, таких, как платина на оксиде алюминия, активированном хлористым алюминием. Благодаря значительному понижению температуры по сравнению с температурой реформинга достигается более высокое равновесное превращение изомеризации и подавляется крекинг парафинов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Takaya H., Todo N., Hosoya T., Minegishi T., Yonega M., Bull. Chem. Soc. Jap., **43**, 2635 (1970).
2. Holm M. M., U. S. Patent 25-753.
3. Pitts P. M., Connor J. E., Leum L. N., Ind. Engng. Chem. **47**, 770 (1955).
4. Mullarkey J. P., Europ. Chem. News, **16**, 399 (1969).
5. Friedel C., Crafts J. M., J. Chem. Soc., **1**, 115 (1882).
6. Heise R., Töhl A., Lieb. Ann., **270**, 155 (1892).
7. McCaulay D. A., Lien A. P., J. Am. Chem. Soc., **74**, 6246 (1952); **75**, 2407 (1953); **79**, 5808 5953 (1957); Ind. Engng. Chem., **42**, 2103 (1950).
8. Brown H. C., Jungh H., J. Am. Chem. Soc., **77**, 5579 (1955).
9. Allen R. H., J. Am. Chem. Soc., **81**, 5289 (1959); **83**, 2799 (1961); Allen R. H., Yats L. D., Erley D. S., J. Am. Chem. Soc., **82**, 4853 (1960).
10. Bolton A. P., Lanewala M. A., J. Org. Chem., **34**, 3107 (1969).
11. Ward J. W., Hansford R., J. Catalysis, **13**, 364 (1969).
12. Matsumoto H., Morita Y., J. Chem. Soc. Jap., **70**, 1363 (1967).
13. Bremer H., Wendlandt K.- P., in «Mechanisms of Hydrocarbon Reactions», Ed. F. Marta u. D. Kalló, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1975, S. 431.
14. Amemiya T., Tsunetomi E., Nakamura E., Nakazawa T., Sekiyugakkaishi, **3**, 8130 (1960).
15. Amemiya T., Tsunetomi E., Nakamura E., Nakazawa T., Shimizu M., Chiba H. Sekiyugakkaishi, **3**, 988 (1960).
16. Hosoya T., Minegishi T., Takaya H., Yoneoka M., Todo N., Tokyo Kogyo Shikenjo Hokoku, **64**, 499 (1969).
17. Takaya H., Hosoya T., Todo N., Minegishi T., Yoneoka M., J. Chem. Soc. Jap., **73**, 1831 (1970).
18. Okada M., Osato K., Asami Y., J. Jap. Petrol. Inst., **13**, 45 (1971).
19. Hanson K. L., Engell A. I., A. J. Ch. E. Journal, **13**, 260 (1967).
20. Silvestri A. J., Prater C. D., J. Phys. Chem., **68**, 3268 (1964).
21. Chutoransky P., Dwyer F. G., Advances Chem., Ser. 121, 540 (1973).
22. DWP 104967.
23. Pitts P. M., Jr., Connor J. E., Jr., Leum L. N., Ind. Engng. Chem., **47**, 770 (1955).
24. Pollitzer E. L., Donaldson G. R., Preprint Div. Petrol ACS, B 43 (1970).
25. Dermietzel J., Rössler M., Franke H., Klempin J., Barz H.-J., IX. Jahrestreffen der Katalytiker der DDR, 1976, Reinhardsbrenn.
26. Ogawa D., Hayashi S., Matsumura K., Iwamura T., Sato M., Otami S., J. Chem. Soc. Jap., **72**, 2165 (1969).
27. Kemball C., Patterson W. R., Proc. Roy. Soc. (London), A207, 219 (1962).
28. Egghart H. C., J. Catalysis, **31**, 319 (1973).
29. Rienäcker G., Z. anorg. allgem. Chem., **258**, 280 (1949).

30. *Rienäcker G.*, *Z. anorg. allgem. Chem.*, **282**, 222 (1955).
31. *Захтлер В. М. Х., Доргело Г. Я. Х., Фаренфорт Я., Воорхеве Р. Я. Х.*, в кн. «Основы предвидения каталитического действия» (Труды IV Международного конгресса по катализу). — М.: Наука, 1970, т. 1, с. 355.
32. *Боресков Г. К., Поповский В. В., Сазонов В. А.*, там же, с. 343.
33. *Ройтер В. А., Голодец Г. И., Пятницкий Ю. И.*, там же, стр. 365.
34. *Moro-oka Y., Morikawa Y., Ozaki A.*, *J. Catalysis*, **7**, 23 (1967).
35. *Mars P., van Krevelen D. W.*, *Chem. Engng. Sci.*, **3**, 41 (1954).
36. *Downie J., Shelstad K. A., Graydon R. G.*, *Can. J. Chem. Engng.*, **38**, 102 (1960).
37. *Клиссурски Д. Г.*, в кн. «Основы предвидения каталитического действия» (Труды IV Международного конгресса по катализу). — М.: Наука, 1970, т. 1, с. 374.
38. *Bhattacharyya S. K., Krishnamurthy R.*, *J. Appl. Chem.*, **13**, 547 (1963).
39. *Herten J., Froment G.*, *Ind. Engng. Chem., Prod. Res. Dev.*, **7**, 516 (1968).
40. *Blanchard M., Vanhove D.*, *J. Catalysis*, **36**, 6 (1975); *Bull. soc. chim. France*, **1971**, 4134.
41. *Бланшар М., Люге Ж.*, *Кинетика и катализ*, **14**, 30 (1973).
42. *Berets D. J., Clark H.*, *Advances in Catalysis and Related Subjects*, **9**, 204 (1957).
43. *Trimm D. L., Irshad M.*, *J. Catalysis*, **18**, 142 (1970).
44. *Dowdie J., Mann R. F., Juusola J. A.*, *J. Catalysis*, **17**, 106 (1970).
45. *Mathur B. C., Viswanath D. S.*, *J. Catalysis*, **32**, 1 (1974).
46. *Germain J. E.*, *Catalyse hétérogène*, Dunod, Paris, 1959.
47. *Mittasch A.*, *Advances in Catalysis and Related Subjects*, **2**, 82 (1950).
48. *Brill R.*, *J. Polymer Sci.*, **C12**, 353 (1966).
49. *Дмитренко Л. М., Кузнецов Л. Д., Рабина П. Д., Малышева Т. Я., Иванов М. М., Мищенко Ш. Ш., Соболевский В. С.*, в кн. «Основы предвидения каталитического действия» (Труды IV Международного конгресса по катализу). — М.: Наука, 1970, т. 1, с. 328.
50. *Рабина П. Д., Кузнецов Л. Д., Еникеев Е. Х., Иванов М. М.*, *Кинетика и катализ*, **8**, 167 (1967).
51. *Иванов М. М., Рудницкий Л. А., Рабина П. Д., Кузнецов Л. Д.*, *Кинетика и катализ*, **9**, 1239 (1968).
52. *Каган Т. Ю., Крылова А. В.*, *Кинетика и катализ*, **9**, 440 (1968).
53. *Рудницкий Л. А., Иванов М. М.*, *Кинетика и катализ*, **10**, 349 (1969).
54. *Ozaki A., Taylor H. S., Boudart M.*, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A258**, 47 (1960).
55. *Малышева Т. Я., Рабина П. Д., Кузнецов Л. Д., Батырев В. А.*, *Кинетика и катализ*, **9**, 700 (1968).
56. *Рогозина С. А., Кузнецов Д. А., Зубова И. Е., Малышева Т. Я., Павлова Н. З.*, *Кинетика и катализ*, **9**, 1390 (1968).
57. *Темкин М. И., Пыжов В.*, *Acta physicochim. U. S. S. R.*, **12**, 327 (1940).
58. *Темкин М. И.*, *Кинетика и катализ*, **8**, 1005 (1967).
59. *Brill R.*, *J. Catalysis*, **16**, 16 (1970); *Ber. Bunsenges. phys. Chem.*, **75**, 455 (1971).
60. *Будар М.*, *Успехи химии*, **43**, 317 (1974).
61. *Nielsen A.*, *Catalysis Rev.*, **4**, 1 (1970).
62. *Темкин М. И., Морозов Н. М., Шапатуна Е. Н.*, *Кинетика и катализ*, **4**, 260, 565 (1963).
63. *Scholten J. F., Zwietering P.*, *Trans. Faraday Soc.*, **53**, 1363 (1957).
64. *Kummer J. T., Emmett P. H.*, *J. Chem. Phys.*, **19**, 289 (1951).
65. *Темкин М. И.*, *ЖФХ*, **24**, 1312 (1950).
66. *Tamaru K.*, *Trans. Faraday Soc.*, **59**, 979 (1963).
67. *Brill B., Richter E.-L., Ruch E.*, *Angew. Chem.*, **79**, 905 (1967).
68. *Zwietering P., Westrik R.*, *Proc. Kon. nederl. Akad. Wetensch.*, **B56**, 492 (1953).

69. Taube T., Dissertation Freie Universität, Berlin (West), 1968.
70. Molière K., Berndt W., цитируется по [59].
71. Schmidt W. A., Angew. Chem., **80**, 151 (1968).
72. Brill R., Jiru P., Schulz G., Z. phys. Chem. (Frankfurt/M.), **64**, 215 (1969).
73. Nakata T., Matsushita S., J. Phys. Chem., **72**, 458 (1968).
74. Швачко В. И., Фозель Я. М., Кинетика и катализ, **7**, 722 (1966).
75. Scholten J. F., Zwietering P., Konvalinka I. A., deBoer J. H., Trans. Faraday Soc., **55**, 2166 (1959).
76. Morikawa Y., Ozaki A., J. Catalysis, **12**, 145 (1968).
77. Emmett P. H., Takezawa N., J. Catalysis, **11**, 131 (1968).
78. Куперман С. Л., Грановская В. С., ЖФХ, **26**, 1615 (1952).
79. Nielsen A., An Investigation on Promoted Iron Catalysts for the Synthesis of Ammonia, Gjellerups Forlag, Copenhagen, 1968, Kap. 10.
80. DT-PS 278249.
81. DT-PS 288584.
82. Wibaut J. P., van Dalfsen J., Recueil Trav. chim. Pays-Bas, **53**, 489 (1934).
83. Patat F., Weidlich P., Helv. Chim. Acta, **32**, 783 (1949).
84. Fierz-David H. E., Zollinger H., Helv. Chim. Acta, **28**, 1125 (1945).
85. Гельбштейн А. И., Силинг М. И., Сергеева Г. А., Щеглова Г. Г., Кинетика и катализ, **4**, 149 (1963).
86. Гельбштейн А. И., Силинг М. И., Кинетика и катализ, **4**, 303 (1963).
87. Гельбштейн А. И., Щеглова Г. Г., Хоменко А. А., Кинетика и катализ, **4**, 625 (1963).
88. Janda J., Hanus V., Obertik J., Chem. Zvesti, **12**, 3 (1958).
89. Czarny N., Przemysl. Chem., **43**, 25 (1964).
90. Boehm H. P., Advances in Catalysis and Related Subjects, **16**, 181 (1966).
91. Stieff H., Schroth W., Dissertation TH Leuna-Merseburg, 1971.
92. Janda J., Vanko A., Chem. Zvesti, **11**, 11 (1957).
93. Гельбштейн А. И., Слинько М. Г., Щеглова А. А., Яблонский Г. С., Тимошенко В. И., Каменко Б. Л., Кинетика и катализ, **13**, 709 (1972).
94. Watanabe H., Onozuka H., J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., **62**, 125 (1959).
95. Wesselhoff R. D., Woods J. M., Smith J. M., A. I. Ch. E. Journal, **5**, 361 (1959).
96. Lieske H., Dissertation TH Leuna-Merseburg, 1975.
97. Bremer H., Lieske H., III. Katalysesymposium, Varna, 1975.
98. Weisz P. B., Swengler W. E., Science, **126**, 31 (1957).
99. Coonradt H. L., Garwood W. E., Prepr. Div. Petrol. Chem., ACS, Vol 12(4), B-47 (1967).
100. McHenry K. W., Bertolacini R. J., Brennan H. M., Wilson J. L., Seeling H. S., in «Actes du Deuxième Congrès Internationale de Catalyse», Editions Technip, Paris, 1961, p. 2295.
101. Weisz P. B., Advances in Catalysis and Related Subjects, **13**, 135 (1962).
102. Sinfelt J. H., Adv. Chem. Engng., **5**, 37 (1964).
103. Ciapetta F. G., Wallase D. N., Catalysis Rev., **5**, 67 (1972).
104. Anon., Chem. Week, **104** (13), 50 (1969); Can. Chem. Proc., **53** (6), 27 (1969); Oil Gas J., **66** (36), 82 (1968).
105. Engels S., Tran-Kim-Thanh, Wilde M., Z. Chem., **14**, 492 (1974).
106. Engels S., Tran-Kim-Thanh, Wilde M., Chem. Techn., **27** (8), 459 (1975).
107. Mills G. A., Heinemann H., Milliken T. H., Oblad A. G., Ind. Engng. Chem., **45**, 137 (1953).
108. Исагулянц Г. В., Ряшенцева М. А., Дербенцев Ю. И., Миначев Х. М., Баландин А. А., Нефтехимия, **5**, 507 (1965).
109. Weisz P. B., Swegler E. W., Science, **126**, 31 (1967).
110. Milliken T. H., Mills G. A., Oblad A. G., Disc. Faraday Soc., **8**, 279 (1950).
111. Thomas C. L., Ind. Engng. Chem., **41**, 2564 (1949).
112. Weisz P. B., Chem. Technology, **3**, 498 (1973).

113. *Sinfelt J. H., Hurwitz H., Rohrer J. C.*, J. Phys. Chem., **64**, 892 (1960).
114. *Chevalier F., Guisnet M., Maurel R.*, Proc. of the Sixth Intern. Congr. Catalysis, The Chemical Society, London, 1976, p. 478.
115. *Schulz F. H., Weitkamp J. A.*, Ind. Engng. Chem., Prod. Res. Dev., **11**, 46 (1972).
116. *Archibald R. C., Grensfelder B. S., Holzman G., Rowe D. H.*, Ind. Engng. Chem., **52**, 745 (1960).
117. *Bolton A. P., Ladd I. R., Weeks T. J., Jr.*, Proc. of the Sixth Intern. Congr. Catalysis, The Chemical Society, London, 1976, p. 316.

Общая литература

1. *Иоффе И. И., Письмен Л. М.*, Инженерная химия гетерогенного катализа, изд. 2-е—Л.: Химия, 1972.
2. *Clark A.*, The Theory of Adsorption and Catalysis, Academic Press, New York, London, 1970.
3. *Thomas J. M., Thomas W. J.*, Introduction to the Principles of Heterogeneous Catalysis, Academic Press, London, New York, 1967; имеется русский перевод: *Томас Дж. Томас У.*, Гетерогенный катализ. — М.: Мир, 1969.
4. *Волькенштейн Ф. Ф.*, Электронная теория катализа на полупроводниках. — М.: Физматгиз, 1960.
5. *Bond G. C.*, Catalysis by Metals, Academic Press, London, New York, 1962.
6. *Wedler G.*, Adsorption — Eine Einführung in die Physisorption und Chemisorption, Verlag Chemie, Weinheim, 1970.
7. *Balandin A. A., Bielanski A.*, Catalysis and Chemical Kinetics, Verlag Wissenschaft und Technik, Warschau, 1964.
8. *Germain J. E.*, Catalyse hétérogène, Dunod, Paris, 1959; имеется русский перевод: *Жермен Ж.*, Гетерогенный катализ, М.: ИЛ, 1961.
9. *Griffith R. H., Marsh J. D. F.*, Contact Catalysis, University Press, Oxford, 1957.
10. *Satterfield C. N., Sherwood T. K.*, The Role of Diffusion in Catalysis, Addison-Wesley, Reading, Massachusetts, 1963.
11. The role of the Adsorbed State in Heterogeneous Catalysis, Disc. Faraday Soc., **41** (1966).
12. *Thomson S. J., Webb C.*, Heterogeneous Catalysis, Oliver and Boyd, Edinburgh — London, 1968.
13. *Тимофеев Д. Н.*, Кинетика адсорбции. — М.: Изд.-во АН СССР, 1962.
14. *Witzmann H.*, Methoden der Strukturuntersuchungen an hochdispersen und porösen Stoffen, Akademie-Verlag, Berlin, 1961.
15. *Sinfelt J. H.*, Advances in Chemical Engineering, **5**, 37 (1964).
16. *Schlosser E.-G.*, Heterogene Katalyse, Verlag Chemie, Weinheim, 1972.
17. *Boehm H. P.*, Advances in Catalysis and Related Subjects, **16**, 179 (1966).
18. *Крылов О. В.*, Катализ неметаллами. Закономерности подбора катализаторов. — Л.: Химия, 1967.
19. *Schwab G.-M. (Herausgeber)*, Handbuch der Katalyse, Bd. IV u. V, Heterogene Katalyse, Springer-Verlag, Wien, 1943, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1957.
20. *Emmett P. H., ed.*, Catalysis, Reinhold Publishing Corp., New York, 1954—1958; имеется русский перевод: Катализ в нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности. — М.: Гостоптехиздат, кн. 1. 1959, кн. 2, 1961, кн. 3, 1963.

Дополнительная литература

- 1*. *Боресков Г. К.*, Катализ, Новосибирск, «Наука», 1971.
- 2*. Всесоюзная конференция по механизму гетерогенно-каталитических реакций. Сборник пленарных докладов, Черноголовка, 1977.
- 3*. *Голодец Г. И.*, Гетерогенно-каталитические реакции с участием молекулярного кислорода, Киев, «Наукова думка», 1977.
- 4*. *Дубинин М. М.*, Адсорбция и пористость, изд-во Воен. акад. хим. защиты, М., 1972.
- 5*. *Закумбаева Г. Д.*, Взаимодействие органических соединений с поверхностью металлов VIII группы, Алма-Ата, «Наука», 1978.
- 6*. *Киперман С. Л.*, Основы химической кинетики в гетерогенном катализе, М., «Химия», 1979.
- 7*. *Клабуновский Е. И.*, Стереоспецифический катализ, М., «Наука», 1968.
- 8*. *Марголис Л. Я.*, Окисление углеводов на гетерогенных катализаторах, М., «Химия», 1977.
- 9*. *Миначев Х. М.*, *Исаков Я. И.*, Металлосодержание цеолиты в катализе, М., «Наука», 1976.
- 10*. *Полторац О. М.* Лекции по теории гетерогенного катализа, М., изд-во Моск. университета, 1968.
- 11*. Редкие земли в катализе, М., «Наука», 1972.
- 12*. *Рогинский С. З.*, *Яновский М. И.*, *Берман А. Д.*, Основы применения хроматографии в катализе, М., «Наука», 1972.
- 13*. *Сокольский Д. В.*, Гидрирование в растворах, Алма-Ата, «Наука», 1979.
- 14*. *Топчиева К. В.*, *Хо Ши Тхоанг*, Активность и физико-химические свойства высококремнистых цеолитов и цеолитсодержащих катализаторов М., изд-во Моск. университета, 1976.
- 15*. *Фасман А. Б.*, *Сокольский Д. В.*, Структура и физико-химические свойства скелетных катализаторов, Алма-Ата, «Наука», 1968.

Обозначения

A'	— предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса;
A	— предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса, полученный из кажущейся константы скорости реакции;
b_i	— константа адсорбционного равновесия компонента i ;
c_i	— концентрация компонента i ;
c_p	— теплоемкость при постоянном давлении;
D	— коэффициент диффузии;
D_{eff}	— эффективный коэффициент диффузии;
D_k	— коэффициент кнудсеновской диффузии;
d_k	— диаметр капилляра;
d_p	— диаметр зерна катализатора;
E	— энергия;
E_A	— энергия активации реакции;
E_{ads}	— энергия активации адсорбции;
E_D	— энергия активации диффузии;
H_{des}	— энергия активации десорбции;
E_{eA}	— работа выхода электрона;
E_F	— энергия Ферми;
E_{kin}	— кинетическая энергия;
E_σ	— энергия активации электропроводности;
e_0	— элементарный заряд;
F	— расход;
H_0	— кислотная функция Гаммета;
ΔH_B	— энтальпия образования;
ΔH_R	— энтальпия реакции;
K	— константа термодинамического равновесия;
k	— константа скорости реакции;
k_i	— константа скорости i -й стадии реакции;
k'	— кажущаяся константа скорости реакции;
k_1	— константа скорости реакции первого порядка;
l	— длина (поры);
M	— молекулярная масса;
N	— скорость массопереноса;
N_L	— число Лошмидта;
n	— число молей;
P	— полное давление;
p_i	— парциальное давление компонента i ;
p_0	— давление насыщенного пара;
$p_{0,i}$	— начальное парциальное давление компонента i ;
p_s	— парциальное давление у поверхности;
q_{ads}	— теплота адсорбции;
R	— универсальная газовая постоянная;
Re	— число Рейнольдса;
r	— скорость реакции;

r_i	— скорость превращения компонента i ;
r_0	— начальная скорость реакции;
r_s	— скорость реакции, отнесенная к единице поверхности;
r_v	— скорость реакции, отнесенная к единице объема;
r_p	— радиус поры;
S	— площадь поверхности на единицу массы;
S_R	— каталитическая селективность;
$S_{R, \text{exp}}$	— экспериментально найденная селективность;
S_p	— поверхность пор;
ΔS_{ads}	— энтропия адсорбции;
T	— температура, К;
V	— объем;
V_{ads}	— объем газообразного адсорбируемого вещества;
V_0	— объем насыщения;
V_m	— объем газа, необходимый для образования адсорбционного моно- слоя;
V_R	— удерживаемый объем;
W	— масса катализатора;
ϵ	— пористость;
η	— степень использования внутренней поверхности катализатора;
ν	— частота;
θ_i	— степень заполнения поверхности адсорбента компонентом i ;
λ	— длина волны;
ν	— стехиометрический коэффициент;
ν	— волновое число;
ρ	— плотность;
σ	— электропроводность;
Φ	— число Тиле.

Содержание

От переводчика	5
Предисловие к русскому изданию	7
Предисловие	8
Глава 1. ВВЕДЕНИЕ	9
Глава 2. ПОВЕРХНОСТЬ, ПОРИСТОСТЬ И ТЕКСТУРА	16
2.1. Удельная поверхность	16
2.2. Пористость и текстура	21
2.3. Определение площади поверхности компонентов катализаторов на носителях	25
Глава 3. АДсорбция и хЕмосорбция	27
3.1. Теплоты адсорбции	28
3.2. Изотермы адсорбции	33
3.3. Исследование физических и химических процессов при хемосорбции	34
3.3.1. Инфракрасная спектроскопия	34
3.3.2. Ультрафиолетовые и видимые спектры	36
3.3.3. Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса	36
3.3.4. Ионная и электронная микропроекция	37
3.3.5. Термодесорбция	37
3.3.6. Исследования дифракции медленных электронов	38
3.3.7. Фотоэлектронная спектроскопия	40
3.3.8. Другие методы исследования	42
Глава 4. СКОРОСТЬ ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ	43
4.1. Введение и определение	43
4.2. Поверхностная реакция как лимитирующая стадия	46
4.2.1. Мономолекулярная реакция $A \rightarrow R$	46
4.2.2. Бимолекулярные реакции $A + B \rightarrow R$	48
4.2.3. Энергия активации реакции на поверхности	50
4.3. Кинетическое уравнение Хоугена — Уотсона	51
4.4. Принцип стационарности	53
4.5. Степенные кинетические уравнения	54
4.6. Получение кинетических данных	55
4.6.1. Лабораторные реакторы	55
4.6.2. Анализ кинетических данных	57
4.6.2.1. Дифференциальный метод	58
4.6.2.2. Интегральный метод	61
4.6.3. Линейное соотношение свободных энтальпий	62
4.6.4. Сравнение величин каталитической активности. Компенсационный эффект	63
Глава 5. ДИФфузия и РЕАКЦИЯ	66
5.1. Внешняя диффузия	66
5.1.1. Аксимальная диффузия	68
5.1.2. Распределение потока в насыщенном слое катализатора	68
5.2. Внутренняя диффузия	69
5.2.1. Молекулярная диффузия	69
5.2.2. Кнудсеновская диффузия	70

5.2.3.	Поверхностная (фольмеровская) диффузия	71
5.2.4.	Диффузия в порах, диаметр которых соизмерим с диаметром молекул	72
5.3.	Влияние диффузии на скорость реакций	72
5.3.1.	Влияние диффузии на порядок реакции	74
5.3.2.	Влияние диффузии на экспериментально определяемую энергию активации	75
5.3.3.	Влияние диффузии на селективность	75
5.4.	Критерии оценки влияния внутренней диффузии	77
5.5.	Градиент температуры внутри зерна катализатора	78
 Глава 6. КАТАЛИЗ НА ТВЕРДЫХ ОКСИДАХ С КИСЛОТНЫМИ СВОЙСТВАМИ ПОВЕРХНОСТИ		 79
6.1.	Функциональные группы поверхности оксидов	79
6.1.1.	Поверхностные группы на SiO_2	79
6.1.2.	Поверхностные группы на Al_2O_3	83
6.2.	Кислотные центры оксидных катализаторов	83
6.2.1.	Оксид алюминия	83
6.2.2.	Рентгеноаморфные алюмосиликаты	84
6.2.3.	Цеолиты	86
6.3.	Функциональные группы и катализ	90
 Глава 7. ЭЛЕКТРОННАЯ ТЕОРИЯ КАТАЛИЗА НА МЕТАЛЛАХ И ПОЛУПРОВОДНИКАХ		 98
7.1.	Теория валентной связи металлов	98
7.2.	Зонная модель металлов	100
7.2.1.	Описание металлического состояния с помощью зонной модели	100
7.2.2.	Теория Даудена	102
7.3.	Зонная модель полупроводника	103
7.4.	Применение современных представлений теории химической связи к проблеме адсорбции и катализа	109
7.5.	Сплавы как катализаторы	112
 Глава 8. ГЕОМЕТРИЧЕСКИЕ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ В ГЕТЕРОГЕННОМ КАТАЛИЗЕ		 115
8.1.	Геометрический фактор	115
8.2.	Энергетический фактор	121
 Глава 9. НЕКОТОРЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ		 125
9.1.	Изомеризация ароматических углеводородов C_8	125
9.2.	Селективное окисление. Окисление <i>o</i> -ксилола	130
9.3.	Синтез аммиака	134
9.4.	Гидрохлорирование ацетилена	139
9.5.	Бифункциональные катализаторы	142
9.5.1.	Природа действия бифункциональных катализаторов	142
9.5.2.	Реакции реформинга	144
	Литература	152
	 Общая литература	 155
	Дополнительная литература	156
 Обозначения		 157