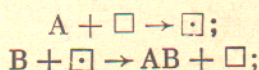


Академик Г. К. БОРЕСКОВ, В. В. ПОПОВСКИЙ, Э. А. МАМЕДОВ

### СООТНОШЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ И ЕЕ СТАДИЙ

Рассматривая механизм окислительно-восстановительных реакций, обычно исходят из двух противопоставляемых схем: стадийное протекание процесса с последовательным взаимодействием реагирующих веществ с катализатором и одновременное взаимодействие реагентов между собой и катализатором (1).

Чаще всего стадийный механизм применяется к реакциям окисления на окисных катализаторах. При этом предполагается последовательное протекание, по крайней мере, двух стадий — взаимодействие окисляемого вещества с кислородом поверхности катализатора и восстановление стационарного содержания кислорода в результате взаимодействия катализатора с окислителем:



A, B — кислородсодержащий окислитель и восстановитель соответственно, AB — продукт реакции,  $\square$ ,  $\square$  — окисленное и восстановленное место на поверхности (кислородная вакансия).

Для проверки справедливости стадийного механизма реакции необходимо сопоставлять скорости, наблюдаемые энергии активации и порядки по компонентам каталитической реакции и ее стадий, измеренные независимо. В случае стадийного протекания процесса эти кинетические характеристики должны совпадать, если они измерены в условиях стационарного состояния катализатора.

При определении энергии активации и других кинетических параметров реакции добиваются стационарного состояния катализатора при изменении параметров и в результате сопоставляют скорости при различных покрытиях поверхности кислородом. При определении же кинетических характеристик стадий измерения обычно проводят для исходного состояния катализатора или, в лучшем случае, при постоянных концентрациях кислородных вакансий X для различных температур или составов реакционной смеси. Это приводит к тому, что кинетические параметры реакции и стадий измеряются в различных условиях и для их сопоставления необходимо вводить поправки на изменение X. Ниже дается метод строгого сопоставления кинетических характеристик каталитической реакции и ее возможных стадий.

В случае простейшей двухстадийной окислительно-восстановительной схемы механизма реакции окисления, протекающей на однородной поверхности, скорости стадий окисления ( $w_1$ ) и восстановления ( $w_2$ ) равны

$$\begin{aligned} w_1 &= k_{01}e^{-E_1/RT}P_A X, \\ w_2 &= k_{02}e^{-E_2/RT}P_B(1 - X), \end{aligned} \quad (1)$$

где  $k_{01}$ ,  $k_{02}$  — предэкспоненциальные множители,  $E_1$ ,  $E_2$  — энергии активации стадий,  $P_A$ ,  $P_B$  — парциальные давления веществ A и B.

В более общем случае неоднородной поверхности и сложной зависимости скоростей стадий от давления компонентов скорости этапов можно представить в следующем виде:

$$\begin{aligned} w_1 &= k_{01} e^{-E_1/RT} f_1(X) P_A^{n_1}, \\ w_2 &= k_{02} e^{-E_2/RT} f_2(X) P_B^{n_2}, \end{aligned} \quad (2)$$

здесь  $f_1(X)$  и  $f_2(X)$  — некоторые функции от концентрации кислородных вакансий на поверхности,  $n_1, n_2$  — порядки по компонентам А и В первой и второй стадий соответственно.

Энергии активации стадий  $E_1$  и  $E_2$ , строго говоря, будут меняться с изменением  $X$ , но в небольшом интервале значений  $X$  их можно принять постоянными. Поэтому, измеряя скорости стадий в зависимости от температуры при равных  $X$ , можно определить энергии активации этапов  $E_1$  и  $E_2$ . Наблюдаемая энергия активации каталитической реакции включает изменение  $X$  с температурой, и при сопоставлении с энергиями активации стадий последние должны быть дополнены членами, учитывающими изменение  $X$  с температурой. Изменение температуры на  $dT$  вызовет изменение скоростей этапов на  $dw$ , но так как при стадийном протекании реакции  $w_1 = w_2$ , то всегда будет справедливо равенство  $dw_1/dT = dw_2/dT$ .

$$\begin{aligned} \frac{dw_1}{dT} &= \left( \frac{\partial w_1}{\partial T} \right)_X + \left( \frac{\partial w_1}{\partial X} \right)_T \frac{dX}{dT} = w_1 \frac{E_1}{RT^2} + \frac{w_1}{f_1(X)} \left( \frac{\partial f_1(X)}{\partial X} \right)_T \frac{dX}{dT} = \\ &= w_1 \frac{E_1}{RT^2} + w_1 \left( \frac{\partial \ln f_1(X)}{\partial X} \right)_T \frac{dX}{dT}, \\ \frac{dw_2}{dT} &= \left( \frac{\partial w_2}{\partial T} \right)_X + \left( \frac{\partial w_2}{\partial X} \right)_T \frac{dX}{dT} = w_2 \frac{E_2}{RT^2} + \frac{w_2}{f_2(X)} \left( \frac{\partial f_2(X)}{\partial X} \right)_T \frac{dX}{dT} = \\ &= w_2 \frac{E_2}{RT^2} + w_2 \left( \frac{\partial \ln f_2(X)}{\partial X} \right)_T \frac{dX}{dT}. \end{aligned} \quad (3)$$

Отсюда следует уравнение для кажущихся энергий активации стадий, включающих температурную зависимость  $X$ :

$$\begin{aligned} (\text{первая стадия}) \quad E_p &= RT^2 \frac{d \ln w_1}{dT} = E_1 + RT^2 \left( \frac{\partial \ln f_1(X)}{\partial X} \right)_T \frac{dX}{dT}, \\ (\text{вторая стадия}) \quad E_p &= RT^2 \frac{d \ln w_2}{dT} = E_2 + RT^2 \left( \frac{\partial \ln f_2(X)}{\partial X} \right)_T \frac{dX}{dT}. \end{aligned} \quad (4)$$

Из уравнений (3) и (4) получаем

$$dX/dT = (E_1 - E_2)/RT^2 \left( \frac{\partial \ln f_2(X)}{\partial X} - \frac{\partial \ln f_1(X)}{\partial X} \right). \quad (5)$$

Скорость окисления  $w_1$  увеличивается с ростом  $X$ , а скорость восстановления  $w_2$  уменьшается и, следовательно, с ростом  $X$   $f_1(X)$  растет ( $\partial \ln f_1(X) / \partial X > 0$ ), а  $f_2(X)$  падает ( $\partial \ln f_2(X) / \partial X < 0$ ), и знаменатель в (5) отрицательный, так что знак производной  $dX/dT$  определяется соотношением величин  $E_1$  и  $E_2$ . Если  $E_1 < E_2$ , то  $X$  будет увеличиваться с повышением температуры: при  $E_1 > E_2$  рост температуры приведет к снижению  $X$  и, наконец, при  $E_1 = E_2$  стационарное содержание кислородных вакансий на поверхности не будет изменяться с температурой.

Наблюдаемая энергия активации каталитической реакции будет лежать между энергиями активации стадий:  $E_1 < E_p < E_2$ .

Аналогичный подход можно использовать для получения при постоянной температуре кажущихся порядков по компонентам стадий, включающих изменение  $X$  с давлением данного компонента:

$$\frac{dw_1}{dP_A} = \left( \frac{\partial w_1}{\partial P_A} \right)_X + \left( \frac{\partial w_1}{\partial X} \right)_{P_A} \frac{dX}{dP_A}, \quad \frac{dw_2}{dP_B} = \left( \frac{\partial w_2}{\partial P_B} \right)_X + \left( \frac{\partial w_2}{\partial X} \right)_{P_B} \frac{dX}{dP_B}. \quad (6)$$

На основании уравнений (6) и (2) получаем наблюдаемые порядки реакции по А и В соответственно

$$n_A = \frac{d \ln w_1}{d \ln P_A} = n_1 + P_A \left( \frac{\partial \ln f_1(X)}{\partial X} \right)_{P_A} \frac{dX}{dP_A},$$

$$n_B = \frac{d \ln w_2}{d \ln P_B} = n_2 + P_B \left( \frac{\partial \ln f_2(X)}{\partial X} \right)_{P_B} \frac{dX}{dP_B}. \quad (7)$$

Повышение парциального давления окислителя приводит вследствие изменения соотношения скоростей первой и второй стадий к уменьшению, а увеличение давления восстановителя — к возрастанию значения  $X$ . Поэтому  $dX/dP_A < 0$ ,  $dX/dP_B > 0$  и так как  $(\partial \ln f_1(X)/\partial X) > 0$ , а  $(\partial \ln f_2(X)/\partial X)_{P_B} < 0$ , вторые слагаемые в уравнениях (7) — отрица-

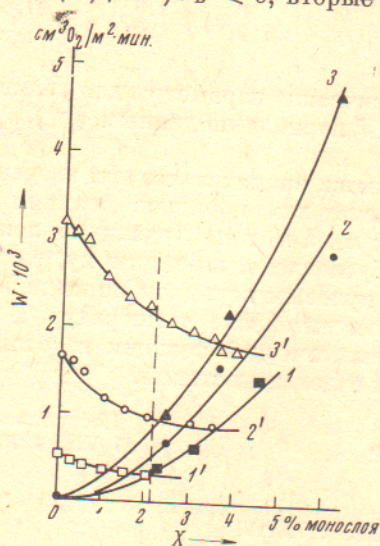


Рис. 1. Зависимость скоростей восстановления  $MnO_2$  водородом ( $1'$ ,  $2'$ ,  $3'$ ) и окисления кислородом ( $1$ ,  $2$ ,  $3$ ) от количества удаленного поверхностного кислорода при  $P_{H_2} = P_{O_2} = 80$  мм ДБФ. ст. и температурах  $101$  ( $1$ ),  $122$  ( $2$ ) и  $137^\circ$  ( $3$ )

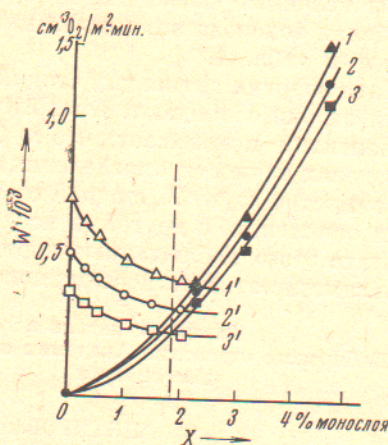


Рис. 2. Зависимость скоростей восстановления ( $1'$ ,  $2'$ ,  $3'$ ) и окисления ( $1$ ,  $2$ ,  $3$ )  $MnO_2$  от количества снятого с поверхности кислорода при  $101^\circ C$  и давлениях водорода и кислорода:  $1 - P_{H_2} = P_{O_2} = 125$  мм ДБФ ст.,  $2 - P_{H_2} = P_{O_2} = 80$  мм ДБФ ст.,  $3 - P_{H_2} = P_{O_2} = 50$  мм ДБФ ст.

тельные. Поэтому кажущиеся порядки реакции по компонентам А и В будут меньше кинетических постоянных стадий  $n_1$  и  $n_2$  соответственно (в частных случаях могут совпадать).

В качестве примера рассмотрим данные исследования стадийного протекания реакции окисления водорода на  $MnO_2$  ( $2$ ), представленные на рис. 1 и 2. Энергии активации этапов окисления  $E_1$  и восстановления  $E_2$  вычисляются при постоянном  $X$  и разных температурах (рис. 1, точки пересечения кривых  $w(X)$  с вертикальной пунктирной линией). Легко учесть вклад от изменения  $X$  с температурой и вычислить кажущуюся энергию активации  $E_p$  из величин скоростей окисления-восстановления в точках пересечения кривых при разных температурах. Аналогично можно определить порядки по кислороду  $n_1$  и водороду  $n_2$  стадий окисления и восстановления соответственно (по значениям скоростей в точках пересечения кривых  $w(X)$  с пунктирной линией рис. 2) и кажущиеся порядки реакции по кислороду  $n_A$  и водороду  $n_B$  из скоростей окисления-восстановления в точках пересечения кривых  $w(X)$ , отвечающих разным давлениям кислорода и водорода соответственно.

Таблица 1

Оксид	Энергия активации, ккал/моль				Порядок по кислороду			Порядок по водороду		
					окисление		реакция (эксп.)	восстановле- ние		реак- ция (эксп.)
	окислен. $E_1$	восст. $E_2$	$E_p$ расч.	$E_p$ эксп.	$n_1$	$n_A$		$n_2$	$n_B$	
$\text{Co}_3\text{O}_4$	5—6	16	13	13	0	0	0	0,7	0,6	0,7
$\text{CuO}$	—	16	13	15	0	0	0	0,7	0,6	0,7
$\text{NiO}$	6	18	14	15	0	0	0	0,8	0,6	0,8
$\text{MnO}_2$	8	17	15	13	0,2	0,2	0	0,7	0,7	0,7
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	6	19	19	20	0	0	0	0,8	0,6	0,6
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	4	21	19	19	0	0	0	0,7	0,7	0,7
$\text{ZnO}$	—	23	16	22	0	0	0	0,7	0,6	0,7
$\text{V}_2\text{O}_5$	12	23	24	21	0	0	0	1,0	1,0	1,0
$\text{TiO}_2$	—	28	~24	23	0	0	0	1,0	1,0	1,0

Вычисленные указанным методом кинетические параметры для реакции окисления водорода на оксидах металлов IV периода по данным (2-4) приведены в табл. 1.

Хотя энергии активации стадий отличаются значительно, при введении поправок они совпадают. Аналогичный расчет для порядков реакции по компонентам показывает, что  $n_1$  близко к  $n_A$ , а  $n_2$  к  $n_B$  (различие лежит в пределах точности определения), что обусловлено, по-видимому, слабой зависимостью  $w_2$  от  $X$ , с одной стороны, и нулевым порядком по кислороду этапа окисления, с другой, в исследованном интервале температур. В результате этого наблюдаемые порядки каталитической реакции не отличаются заметно от кинетических показателей отдельных стадий.

Институт катализа  
Сибирского отделения Академии наук СССР  
Новосибирск

Поступило  
17 VIII 1970

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Г. К. Боресков, Кинетика и катализ, 11, 374 (1970). <sup>2</sup> Э. А. Мамедов, В. В. Поповский, Г. К. Боресков, Кинетика и катализ, 11, 979 (1970).  
<sup>3</sup> Э. А. Мамедов, В. В. Поповский, Г. К. Боресков, Кинетика и катализ, 10, 852 (1969). <sup>4</sup> Э. А. Мамедов, В. В. Поповский, Г. К. Боресков, Кинетика и катализ, 11, 969 (1970).