

Ю. С. СНАГОВСКИЙ, А. К. АВETISOB

МНОГОМАРШРУТНАЯ КИНЕТИКА НА НЕОДНОРОДНЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ

(Представлено академиком И. В. Петряновым-Соколовым 19 II 1970)

Известная двухстадийная схема М. И. Темкина (¹, ²) может быть непосредственно использована только для одномаршрутного процесса. Между тем ряд практически важных многомаршрутных процессов, в частности процессы парциального окисления углеводородов, проводятся в условиях, когда можно ожидать существенного влияния на их кинетику неоднородности (см. например (³, ⁴)). В работе (⁵) предложен общий алгоритм учета неоднородности для механизмов любого вида. Однако этот метод очень трудоемок и не позволяет получить кинетические уравнения в явном виде. Поэтому целесообразно выделить те разновидности многомаршрутных механизмов на неоднородных поверхностях, для которых можно вывести кинетические уравнения. В настоящей работе рассматривается пять типов таких механизмов, являющихся обобщением двухстадийной схемы М. И. Темкина. Эти механизмы могут включать в себя линейные стадии двух разновидностей.

А. Стадии, в которых происходит адсорбция и десорбция промежуточных веществ:



В. Стадии, в которых одно промежуточное вещество заменяет другое:



Здесь A_i, B_j — исходные вещества и продукты реакции; Z — свободное место поверхности катализатора; ZI_k обозначает хемосорбированное промежуточное вещество I_k . Следуя работам М. И. Темкина (¹, ²), в которых обе разновидности стадий рассмотрены подробно, будем принимать следующую зависимость констант скоростей элементарных реакций от приведенного показателя десорбируемости λ (табл. 1).

Следует оговориться, что не всегда стадии одной разновидности будут зависеть от λ так, как это указано в табл. 1. Для вещества, слабо взаимодействующего с поверхностью катализатора при адсорбции, в некоторых случаях можно принять независимость констант адсорбции и десорбции от λ . В других случаях вытеснение одного адсорбата другим с резко отличными свойствами может привести к тому, что константы скорости стадии В будут зависеть от λ . Для справедливости дальнейших выводов важно, что-

Таблица 1

Элементарная реакция	Зависимость от λ
Прямое направление стадии А, занятие свободного места на поверхности катализатора	$k_{A+} \sim e^{-\alpha\lambda}$
Обратное направление стадии А, освобождение занятого места	$k_{A-} \sim e^{\beta\lambda}$
Прямое и обратное направления стадии В, замена одного адсорбированного вещества другим, близким по способности адсорбироваться на данной поверхности	k_{B+} и k_{B-} не зависят от λ или обе $\sim e^{\beta\lambda}$

бы все стадии рассматриваемого механизма можно было разбить на две группы: зависящие от λ и не зависящие от него. В соответствии с данными табл. 1 будем в дальнейшем называть стадией типа А такую, для которой $k_+ \sim e^{-\alpha\lambda}$ и $k_- \sim e^{\beta\lambda}$, а стадией типа В такую, константы которой не зависят от λ . Будем также принимать, что все стадии типа А имеют одинаковые коэффициенты переноса α и β , а дифференциальные функции распределения мест по показателям десорбируемости веществ I_1, I_2, I_3 и т. д. несущественно отличаются друг от друга.

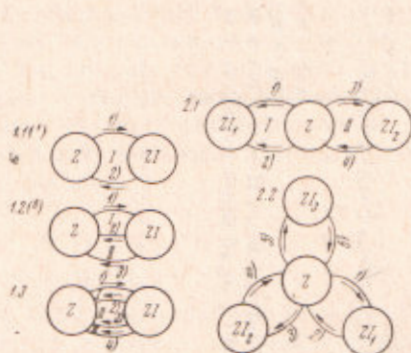


Рис. 1

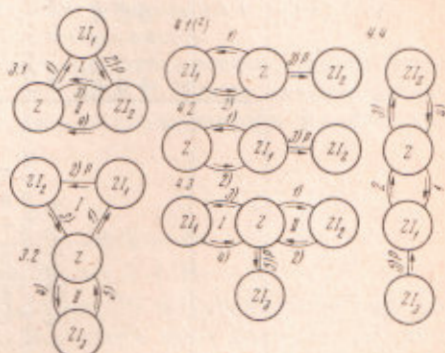


Рис. 2

Рассмотрим с формальных позиций схему вывода уравнения кинетики на неоднородной поверхности ⁽¹⁾. Сначала выводится уравнение кинетики для однородной группы центров, которое можно кратко записать так:

$$\rho = \frac{1}{L} \frac{C e^{(\beta-\alpha)\lambda}}{D e^{-\alpha\lambda} + H e^{\beta\lambda}} \quad (3)$$

Здесь L — число центров; C, D, H — некоторые функции парциальных давлений и констант. Затем уравнение (3) умножается на функцию распределения мест поверхности по показателю десорбируемости и интегрируется. В итоге получаем

$$r = \frac{\pi\gamma}{(e^{\gamma l} - 1) \sin(n\pi)} \frac{C}{D^m H^n} \quad (4)$$

где γ — параметр функции распределения, $m = \alpha - \gamma$, $n = \beta + \gamma$.

Таким образом, если нам удастся привести уравнение рассматриваемого механизма для однородной группы центров к формуле (3), то мы можем сразу писать окончательное выражение в виде формулы (4). При этом следует учитывать все замечания работ ^(1, 2) и ограничения, высказанные при обсуждении табл. 1 данной работы. Для упрощения записи будем пользоваться понятием «частота», описанным в ⁽⁶⁾. В качестве примера приведем выражения скорости стадий типа А и В

$$r_A = k_{A+} P_{A_1} [Z] - k_{A-} P_{B_1} [ZI_1] = \omega_1 e^{-\alpha\lambda} [Z] - \omega_{-1} e^{\beta\lambda} [ZI_1],$$

$$r_B = k_{B+} P_{A_2} [ZI_1] - k_{B-} P_{B_2} [ZI_2] = \omega_2 [ZI_1] - \omega_{-2} [ZI_2].$$

Как видно из примера, «частота» не зависит от λ .

Для сокращенной записи очень удобен метод представления механизма в виде графа ⁽⁷⁾. Вид графа оказался удобным признаком классификации для механизмов на неоднородных поверхностях.

Типы механизмов

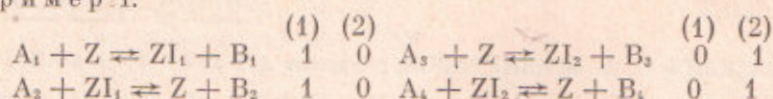
1. Все стадии типа А, два промежуточных вещества. Графы представлены на рис. 1. К этому типу относятся двустадийная схема ⁽¹⁾ и двухмаршрутный механизм, рассмотренный в работе ⁽⁸⁾. Механизмы такого типа могут оказаться пригодными для описания процессов, в которых получаются продукты разной степени окисления или гидрирования одного или нескольких неадсорбирующихся исходных веществ.

Таблица 2

	C	D	H
1.1	$\omega_2 D - \omega_2 H$		$\omega_{-1} + \omega_2$
1.2	$C_1 = \omega_2 D - \omega_2 H; C_2 = \omega_3 D - \omega_3 H$	$\omega_1 + \omega_{-2}$	$\omega_{-1} + \omega_2 + \omega_3$
1.3	$C_1 = \omega_2 D - \omega_2 H; C_2 = \omega_3 D - \omega_3 H; C_3 = \omega_4 D - \omega_4 H$	$\omega_1 + \omega_{-2} + \omega_{-3} + \omega_{-4}$	$\omega_{-1} + \omega_2 + \omega_3 + \omega_4$
2.1	$C_1 = \omega_1 H - \omega_{-1}(\omega_1 + \omega_2)(\omega_3 + \omega_4); C_2 = \omega_2 H - \omega_{-2}(\omega_1 + \omega_2)(\omega_3 + \omega_4)$	$(\omega_1 + \omega_{-2})(\omega_{-3} + \omega_1) + (\omega_{-1} + \omega_2)(\omega_3 + \omega_{-4})$	$(\omega_{-1} + \omega_2)(\omega_{-3} + \omega_4)$
2.2	$C_1 = \omega_1 H - \omega_{-1}(\omega_1 + \omega_2)(\omega_3 + \omega_4)(\omega_{-5} + \omega_6); C_2 = \omega_2 H - \omega_{-2}(\omega_1 + \omega_2)(\omega_3 + \omega_4)(\omega_{-5} + \omega_6); C_3 = \omega_3 H - \omega_{-3}(\omega_1 + \omega_2)(\omega_3 + \omega_4)(\omega_{-5} + \omega_6)$	$(\omega_1 + \omega_{-2})(\omega_{-3} + \omega_1) + (\omega_{-1} + \omega_2)(\omega_3 + \omega_{-4}) \times (\omega_{-5} + \omega_6) + (\omega_{-1} + \omega_2)(\omega_3 + \omega_{-4})(\omega_5 + \omega_{-6})$	$(\omega_{-1} + \omega_2)(\omega_{-3} + \omega_4)(\omega_{-5} + \omega_6)$
3.1	$C_1 = \omega_3(\omega_1 + \omega_{-3} + \omega_{-4}) - \omega_{-3} H; C_2 = \omega_4(\omega_1 + \omega_{-3} + \omega_{-4}) - \omega_{-4} H$	$(1 + \omega_{-2}/\omega_2)(\omega_1 + \omega_{-3} + \omega_{-4})$	$\omega_3 + \omega_4 + \omega_{-1}\omega_{-2}/\omega_2$
3.2	$C_1 = \omega_1(\omega_{-1} + \omega_3\omega_2/\omega_2)(\omega_{-4} + \omega_5) - \omega_{-1}(\omega_1 + \omega_{-2})(\omega_{-1} + \omega_3\omega_2/\omega_2); C_2 = \omega_4(\omega_{-1} + \omega_3\omega_2/\omega_2)(\omega_{-4} + \omega_5) - \omega_{-4}(\omega_4 + \omega_{-2})(\omega_{-1} + \omega_3\omega_2/\omega_2)$	$(\omega_{-1} + \omega_3\omega_2/\omega_2)(\omega_4 + \omega_5) + (\omega_{-1} + \omega_{-3})(\omega_{-4} + \omega_5)(1 + \omega_2/\omega_{-2})$	$\omega_3 + \omega_4 + \omega_{-1}\omega_{-2}/\omega_2$ $(\omega_{-1} + \omega_3\omega_2/\omega_2)(\omega_{-4} + \omega_5)$
4.1	$\omega_1(\omega_2 + \omega_{-1}) - \omega_{-1}(\omega_{-3} + \omega_1)$	$(\omega_2 + \omega_{-1})\omega_3/\omega_{-3} + (\omega_{-3} + \omega_1)$	$\omega_2 + \omega_{-1}$
4.2	$\omega_1 H - \omega_{-1} D / (1 + \omega_2/\omega_{-2})$	$(1 + \omega_2/\omega_{-2})(\omega_1 + \omega_{-3})$	$\omega_2 + \omega_{-1}$
4.3	$C_1 = \omega_1 H - \omega_{-1}(\omega_{-3} + \omega_1)(\omega_4 + \omega_{-2}); C_2 = \omega_2 H - \omega_{-2}(\omega_2 + \omega_{-1})(\omega_{-4} + \omega_5)$	$(\omega_{-3} + \omega_1)(\omega_4 + \omega_{-2}) + (\omega_{-4} + \omega_5)(\omega_2 + \omega_{-1}) + H\omega_3/\omega_{-3}$	$(\omega_2 + \omega_{-1})(\omega_4 + \omega_{-5})$
4.4	$C_1 = \omega_1 H - \omega_{-1}(\omega_{-3} + \omega_1)(\omega_4 + \omega_{-2}); C_2 = \omega_2 H - \omega_{-2}(\omega_2 + \omega_{-1})(\omega_{-4} + \omega_5)$	$(1 + \omega_2/\omega_{-2})(\omega_4 + \omega_{-2})(\omega_{-3} + \omega_1) + (\omega_{-4} + \omega_5)(\omega_2 + \omega_{-1})$	$(\omega_2 + \omega_{-1})(\omega_4 + \omega_{-5})$

2. Все стадии типа А, число промежуточных веществ больше двух, граф имеет форму звездочки (рис. 1). Механизмы такого типа позволяют учесть адсорбцию нескольких реагентов, например смеси изомеров или исходного вещества и продуктов его парциального окисления.

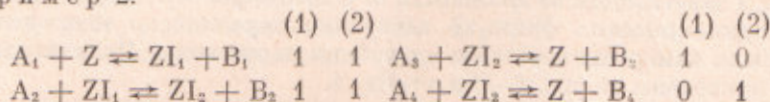
Пример 1.



Механизмы первого и второго типа являются основными и входят как составные части в механизмы третьего и четвертого типов.

3. Механизмы третьего типа получаются при добавлении к механизмам первого и второго типа равновесных стадий типа В. Такие механизмы позволяют учесть перераспределение поверхности катализатора. Графы двух механизмов этого типа приведены на рис. 2.

Пример 2.



4. Графы механизмов четвертого типа (рис. 2) получаются за счет добавления к графам механизмов первого и второго типа висячих вершин, соответствующих равновесным стадиям типа А или В. Такие механизмы позволяют учесть адсорбционно-химические равновесия, например адсорбционное торможение. Механизм 4.1 подробно рассмотрен в работе (9) на примере синтеза аммиака в присутствии паров воды.

5. Механизмы пятого типа включают равновесную стадию типа А и несколько стадий типа В. Стадия А образует висячую вершину на графе механизма (рис. 3). Этот тип механизма может найти применение при описании изомеризации на неоднородной поверхности, например α -бутилена в цис- и транс- β -бутилены (возможно, механизм с графом 5.2). Особенностью кинетических уравнений механизмов пятого типа является то, что в них непосредственно входит параметр функции распределения. Например, уравнение для механизма 5.1 имеет вид

$$r = \frac{\omega_2 \omega_3 - \omega_{-2} \omega_{-3}}{(\omega_2 + \omega_{-2} + \omega_3 + \omega_{-3})^{1-\gamma} \left[\frac{\omega_{-1}}{\omega_1} (\omega_{-2} + \omega_3) \right]^\gamma} \quad (5)$$

В табл. 2 приведены значения функций C , D и H , которые позволяют с помощью формулы (4) составить кинетические уравнения для механизмов, графы которых приведены на рис. 1—2.

Авторы выражают благодарность проф. М. И. Темкину за интерес к работе и полезное обсуждение.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Получило
10 II 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. И. Темкин, ДАН, 161, 160 (1965). ² М. И. Темкин, Кинетика и катализ, 8, в. 5, 1005 (1967). ³ А. Н. Парфенов, Д. А. Дулин и др., Кинетика и катализ, 11, в. 4, 935 (1970). ⁴ Н. К. Данилова, Ю. М. Бакши, А. И. Гельштейн, Пром. синтетич. каучука, № 2 (1969). ⁵ И. И. Малкин, Ю. С. Снаговский, Г. М. Островский, Препринт № 6, Симпозиум по кинетике сложных реакций IV Международного Конгресса по катализу, Москва, 1968. ⁶ М. И. Темкин, Сборн. Научные основы подбора и производства катализаторов, Новосибирск, 1964, стр. 46. ⁷ М. И. Темкин, ДАН, 165, 615 (1965). ⁸ М. И. Темкин, Е. М. Чередник, Л. О. Апельбаум, Кинетика и катализ, 9, в. 1, 95 (1968). ⁹ И. А. Смирнов, Н. М. Морозов, М. И. Темкин, ДАН, 153, 386 (1963); Кинетика и катализ, 6, 351 (1965).