

УДК 541.128

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Академик Г. К. БОРЕСКОВ

# ОПТИМАЛЬНЫЕ ЭНЕРГИИ СВЯЗИ РЕАКТАНТОВ И ПРОДУКТОВ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ С КАТАЛИЗАТОРОМ

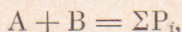
Для предвидения вариации в ряду катализаторов каталитической активности в отношении определенной реакции может быть использовано правило Бренстеда — Поляни — Семенова (БПС) линейности изменения энергии активации ( $E$ ) и теплового эффекта ( $q$ ) химических превращений:

$$E = E_0 \pm \alpha q. \quad (1)$$

Здесь  $E_0$  и  $\alpha$  — постоянные коэффициенты в данном ряду, причем  $\alpha$  лежит между нулем и единицей.

Физический смысл этого соотношения в случае каталитических реакций сводится к тому, что в активных комплексах энергии химических связей с катализатором составляют некоторую долю  $\alpha$  от энергии соответствующих связей, образующихся или разрывающихся на этой стадии реакции. В соответствии с этим знак плюс в уравнении (1) отвечает связям разрывающимся, а знак минус — образующимся на данной стадии.

Из соотношения БПС вытекает существование оптимальных значений энергий связи реагирующих веществ с катализатором (<sup>1</sup>). Так, например, для простейшей двухстадийной схемы реакции



протекающей через стадии



и



энергии активации стадий будут следующим образом зависеть от теплоты промежуточного взаимодействия  $q$  реагента  $A$  с катализатором  $K$ :

$$E_I = E_{I0} - \alpha_I q, \quad (2)$$

$$E_{II} = E_{II0} + (1 - \alpha_{II}) q. \quad (3)$$

Оптимальная величина энергии связи, отвечающая максимуму скорости реакции

$$q_{\text{опт}} = \frac{RT}{1 + \alpha_I - \alpha_{II}} \ln \left( \frac{\alpha_I G}{1 - \alpha_{II}} \right). \quad (4)$$

Здесь

$$G = \frac{k_{II0} f_{II}([A], [B])}{k_{I0} f_I([A], [B])},$$

где  $k_{I0}$  и  $k_{II0}$  — коэффициенты, не зависящие от  $q$  и  $f_I([A], [B])$  и  $f_{II}([A], [B])$  — функции, отражающие зависимость скоростей стадий от концентрации реагентов. Предполагая, что в рассматриваемом ряду катализаторов механизм реакций не меняется, эти величины для всех катализаторов принимаются одинаковыми.



Концентрация промежуточного продукта при оптимальной энергии связи реактанта с катализатором

$$[AK]_{\text{опт}} = \frac{\alpha_I}{1 + \alpha_I - \alpha_{II}} [K]_0. \quad (5)$$

При  $\alpha_I = \alpha_{II}$

$$q_{\text{опт}} = RT \ln \left( \frac{\alpha}{1 - \alpha} G \right); \quad [AK]_{\text{опт}} = \alpha [K]_0$$

и при  $\alpha_I = \alpha_{II} = 0,5$

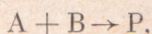
$$q_{\text{опт}} = RT \ln G \text{ и } [AK]_{\text{опт}} = 0,5[K]_0.$$

Здесь  $[K]_0$  — исходная концентрация катализатора.

Вывод о существовании оптимальной энергии связи реактантов с катализатором справедлив и для гетерогенного катализа. В общей форме на основе правила БПС этот вопрос был рассмотрен Темкиным (2). Если рассмотренная выше простейшая двухстадийная схема осуществляется на поверхности твердого катализатора, то  $[K]_0$  можно положить равным числу равноценных участков на поверхности катализатора, принимающих участие в промежуточном взаимодействии. Тогда  $[AK] / [K]_0 = \theta$  можно рассматривать как долю активной поверхности, занятую хемосорбированным реактантом А, и доля поверхности, занятая при оптимальной энергии связи  $\theta_{\text{опт}} = \alpha_I / (1 + \alpha_I - \alpha_{II})$  и при  $\alpha_I = \alpha_{II}$   $\theta_{\text{опт}} = \alpha$ .

Перейдем теперь к вопросу о влиянии на скорость реакции энергии связи продуктов с поверхностью катализатора. В противоположность хемосорбции реактантов, для хемосорбции продуктов не выдвигалось представление об оптимальной энергии связи. Считалось, что, поскольку хемосорбция продуктов приводит к покрытию части поверхности катализатора, она всегда вредна и чем меньше теплота хемосорбции продуктов, тем меньше энергия связи продуктов с катализатором, тем лучше. Не трудно показать, что это общепринятое представление неправильно и, во всяком случае, не имеет общего значения. Теплота адсорбции продукта влияет не только на энергию активации десорбции и соответственно на скорость этой стадии, но и на энергию активации и скорость стадии химического превращения. Поэтому, точно так же, как и для теплоты хемосорбции реактантов, существует оптимальная теплота хемосорбции продуктов, и уменьшение теплоты хемосорбции по сравнению с этой величиной приводит к падению общей скорости каталитической реакции.

Рассмотрим простую реакцию гетерогенного катализа



протекающую по схеме, включающей этап хемосорбции реактанта А



взаимодействие  $A_{\text{ад}}$  со вторым реактантом В с образованием адсорбированного продукта



и десорбцию продукта



Здесь  $\square$  свободный для хемосорбции участок на активной поверхности катализатора. Энергетический путь реакции включает три максимума, отвечающие трем стадиям реакции, и два минимума, соответствующие хемосорбированному реактанту А и продукту (рис. 1).

Если теплота хемосорбции реактора  $q_1$  и теплота хемосорбции продукта  $q_2$ , то энергии активации приведенных выше стадий в соответ-



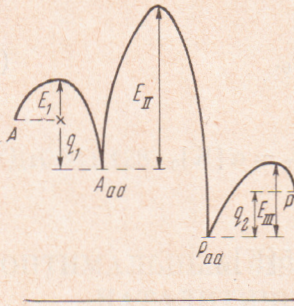


Рис. 1. Реакционный путь промежуточного взаимодействия с катализатором.  $E_I$ ,  $E_{II}$ ,  $E_{III}$  — энергии активации I, II, III стадий;  $q_1$  и  $q_2$  — теплоты хемосорбции реагента и продукта

ствии с правилом БПС будут равны:

$$\begin{aligned} E_I &= E_{I0} - \alpha_T q_1, \\ E_{II} &= E_{II0} + (1 - \alpha_2) q_1 - \alpha_3 q_2, \\ E_{III} &= E_{III0} + (1 - \alpha_4) q_2. \end{aligned} \quad (6)$$

Энергия активации первой стадии уменьшается с ростом теплоты хемосорбции реагента, энергия активации второй стадии возрастает с увеличением теплоты хемосорбции реагента и уменьшается с ростом теплоты хемосорбции продукта и энергия активации третьей стадии возрастает с ростом теплоты хемосорбции продукта. Уже отсюда видно, что влияние теплот хемосорбции реагента и продукта проявляются симметрично и должны существовать оптимальные значения как  $q_1$ , так и  $q_2$ .

Для упрощения дальнейших выкладок примем все коэффициенты  $\alpha_i$  одинаковыми. Будем также считать рассматриваемую реакцию и ее стадии необратимыми и все активные участки на поверхности катализатора равноценными.

Скорость стадии хемосорбции реагента

$$w_I = k_{I0} \exp \left( -\frac{E_I - \alpha q_1}{RT} \right) f([A]) (1 - \theta_1 - \theta_2) = k_I \exp \left( \frac{\alpha q_1}{RT} \right) (1 - \theta_1 - \theta_2).$$

Скорость стадии химического превращения

$$w_{II} = k_{II0} \exp \left( -\frac{E_{II0} + (1 - \alpha) q_1 - \alpha q_2}{RT} \right) f([B]) \theta_1 = k_{II} \exp \left( \frac{\alpha q_2 - (1 - \alpha) q_1}{RT} \right) \theta_1.$$

Скорость стадии десорбции продукта

$$w_{III} = k_{III0} \exp \left( -\frac{E_{III0} + (1 - \alpha) q_2}{RT} \right) \theta_2 = k_{III} \exp \left( -\frac{(1 - \alpha) q_2}{RT} \right) \theta_2.$$

Здесь  $\theta_1$  — доля поверхности катализатора, покрытая хемосорбированным реагентом,  $\theta_2$  — доля поверхности, занятая хемосорбированным продуктом,  $f([A])$  и  $f([B])$  — функции, отражающие зависимость скорости первой и второй стадии от концентрации реагентов,  $k_I$ ,  $k_{II}$ ,  $k_{III}$  — коэффициенты, не зависящие от теплот хемосорбции реагента и продукта.

Общая скорость реакции при условии достижения стационарности

$$w = w_I = w_{II} = w_{III}.$$

Отсюда находим

$$\begin{aligned} k_I \exp \left( \frac{\alpha q_1}{RT} \right) (1 - \theta_1 - \theta_2) &= k_{II} \exp \left( \frac{\alpha q_2 - (1 - \alpha) q_1}{RT} \right) \theta_1 = \\ &= k_{III} \exp \left( -\frac{(1 - \alpha) q_2}{RT} \right) \theta_2, \end{aligned}$$

$$\theta_1 = 1 \left/ \left( 1 + \frac{k_{II}}{k_I} \exp \frac{\alpha q_2 - q_1}{RT} + \frac{k_I}{k_{III}} \exp \frac{q_2 - (1 - \alpha) q_1}{RT} \right) \right., \quad (7)$$

$$\theta_2 = \theta_1 \frac{k_{II}}{k_{III}} \exp \frac{q_2 - (1 - \alpha) q_1}{RT} \quad (8)$$

и скорость реакции

$$w = k_{II} \exp \left( \frac{\alpha q_2 - (1 - \alpha) q_1}{RT} \right) \left/ \left( 1 + \frac{k_{II}}{k_I} \exp \frac{\alpha q_2 - q_1}{RT} + \frac{k_I}{k_{III}} \exp \frac{q_2 - (1 - \alpha) q_1}{RT} \right) \right. \quad (9)$$

Оптимальные значения  $q_1$  и  $q_2$  находим из условий

$$\left( \frac{\partial w}{\partial q_1} \right)_{q_2=\text{const}} = 0; \quad \left( \frac{\partial w}{\partial q_2} \right)_{q_1=\text{const}} = 0.$$



Первое условие приводит к соотношению

$$\frac{\alpha}{1-\alpha} \frac{k_{II}}{k_I} \exp \frac{\alpha q_2}{RT} = \exp \frac{q_{1 \text{ опт}}}{RT}$$

или

$$q_{1 \text{ опт}} = RT \ln \left[ \frac{k_{II}}{k_I} \frac{\alpha}{(1-\alpha)} \right] + \alpha q_2. \quad (10)$$

Оптимальная степень покрытия поверхности катализатора хемосорбированным реактантом

$$\theta_{1 \text{ опт}} = 1 \left/ \left( 1 + \frac{1-\alpha}{\alpha} + \frac{\theta_2}{\theta_{1 \text{ опт}}} \right) \right. = \alpha (1 - \theta_2).$$

Оптимальное покрытие реактантом отвечает доле  $\alpha$  поверхности катализатора, свободной от хемосорбированного продукта.

Из второго условия находим

$$\frac{\alpha}{1-\alpha} \frac{k_{III}}{k_{II}} \exp \frac{(1-\alpha) q_1}{RT} = \exp \frac{q_2}{RT}$$

или

$$q_{2 \text{ опт}} = RT \ln \left[ \frac{k_{III}}{k_{II}} \frac{\alpha}{(1-\alpha)} \right] + (1-\alpha) q_1.$$

В сочетании с уравнением (10)

$$q_{1 \text{ опт}} = \frac{RT}{1-\alpha(1-\alpha)} \left[ \alpha \ln k_{III} + (1-\alpha) \ln k_{II} - \ln k_I + (1+\alpha) \ln \frac{\alpha}{1-\alpha} \right],$$

$$q_{2 \text{ опт}} = \frac{RT}{1-\alpha(1-\alpha)} \left[ \ln k_{III} - \alpha \ln k_{II} - (1-\alpha) \ln k_I + (2-\alpha) \ln \frac{\alpha}{1-\alpha} \right].$$

Оптимальное покрытие поверхности хемосорбированным продуктом реакции  $\theta_{2 \text{ опт}} = \theta_{1 \text{ опт}} \frac{\alpha}{1-\alpha}$ .

Поскольку  $\theta_{1 \text{ опт}} = \alpha (1 - \theta_{2 \text{ опт}})$

$$\theta_{1 \text{ опт}} = \frac{\alpha (1-\alpha)}{1-\alpha+\alpha^2} \text{ и } \theta_{2 \text{ опт}} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha+\alpha^2}.$$

В случае  $\alpha = 0,5$

$$\theta_{1 \text{ опт}} = \theta_{2 \text{ опт}} = 1/3.$$

Таким образом максимальная скорость каталитической реакции достигается при определенном и довольно значительном покрытии поверхности катализатора в стационарном состоянии хемосорбированным продуктом. В частном случае  $\alpha = 0,5$ , при оптимальных энергиях связи реактанта и продукта с катализатором поверхность катализатора поровну распределяется между свободными участками, покрытыми хемосорбированным реактантом ( $\theta_1$ ) и покрытыми хемосорбированным продуктом ( $\theta_2$ ).

Найденные соотношения применимы и для более сложных каталитических реакций, а также в случае обратимости реакции и отдельных стадий. Энергия связи продуктов с катализатором не будет влиять на энергию активации стадии химического превращения лишь в том, маловероятном, случае, когда химическое превращение приводит непосредственно к выделению всех продуктов в газовую фазу и только после этого происходит их адсорбция.

В заключение хочу подчеркнуть, что энергия связи продуктов реакции с катализатором влияет на скорость реакции в той же мере, как и энергия хемосорбции реактантов и поэтому должна рассматриваться как столь же существенный параметр, определяющий каталитическую активность.

Институт катализа  
Сибирского отделения Академии наук СССР  
Новосибирск

Поступило  
22 VII 1971

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Г. К. Боресков, Катализ, Новосибирск, 1971, стр. 126. <sup>2</sup> М. И. Темкин, ЖФХ, 31, 3 (1957); М. И. Темкин, С. Л. Киперман, ЖФХ, 21, 927 (1947).