

УДК 542.97

КИНЕТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ В ГЕТЕРОГЕННОМ КАТАЛИЗЕ

С. Л. Киперман

Рассмотрены роль и значение химической кинетики в гетерогенном катализе на современном этапе. Обсуждены понятие кинетических моделей в точной, надежной, полной и обоснованной форме и целесообразность проведения комплексных кинетических исследований для установления этих моделей. Показана эффективность сочетания разных методов для получения таких информативных моделей, примеры которых приведены. Кратко изложены проблемы создания нестационарных кинетических моделей, что является одной из важнейших задач химической кинетики. Проанализированы оптимальные характеристики кинетических моделей и взаимосвязь свойств последних с закономерностями селективности реакций. В заключение упомянуты кинетические аспекты испытаний активности и селективности катализаторов сложных реакций.

Библиография — 202 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	3
II. Характеристика кинетических моделей	5
III. Кинетические модели некоторых реакций, полученные путем комплексных исследований	10
IV. Нестационарные кинетические модели	23
V. Оптимальные кинетические модели	27
VI. Кинетические модели и селективность реакций	31
VII. Оценка активности катализаторов сложных реакций	32

I. ВВЕДЕНИЕ

Основным направлением теоретических исследований в гетерогенном катализе является установление взаимосвязи между свойствами поверхностного слоя катализаторов и закономерностями ускоряемых ими процессов. Движение в данном направлении требует глубокого проникновения в закономерности протекания каталитических процессов во времени. Это и определяет статус химической кинетики в гетерогенном катализе, позволяя говорить о его «кинетическом фундаменте».

Хотя создание такого фундамента было начато ранними работами Лэнгмюра, Гиншельвуда и Шваба, роль и значение кинетики гетерогенных каталитических реакций стали очевидными лишь относительно недавно, чему способствовали указанные ниже обстоятельства:

1) распространение точных методов кинетического эксперимента¹⁻³, дающих возможность получать надежные данные без искажающего влияния ранее не учитывавшихся факторов;

2) развитие теории сложных реакций⁴⁻⁶, позволяющей подойти к пониманию кинетических закономерностей без излишних упрощений;

3) расширение теории макрокинетики, до возможности оценки параметров переноса в ходе реакций и охвата реальных условий процессов^{7, 8};

4) внедрение электронной вычислительной техники и усиление возможностей математического анализа кинетических закономерностей и проблем⁹⁻¹¹.

Действие этих факторов четко установило роль химической кинетики как науки и возможности ее использования, в теоретическом плане — как одного из необходимых путей выяснения механизмов каталитических реакций, а в практическом отношении — как одного из этапов промышленного внедрения и усовершенствования технологии каталити-

ТАБЛИЦА 1

Примеры процессов, для которых проведены моделирование и оптимизация с использованием кинетических данных

Процесс и катализатор	Результат	Ссылка
Селективное гидрирование фенола; Pd	Расчет оптимальных условий работы реактора	12
Селективное гидрирование диметилэтилкарбинола; Pd	Модель реактора	13
Гидрирование гептена в жидкой фазе; Ni	Анализ модели реактора	14
Превращение глюкозы в глицерин; Ni	Оптимальная конструкция реактора	15
Восстановление нитробензола; Cu	Расчеты и выбор размеров реактора	16
Гидрирование дихлорнитробензола в дихлоранилин; Pt	Проектирование реактора	17
Гидрирование жиров на разных катализаторах	Проектирование укрупненных установок	18
Дегидрирование бутана и бутилена; Al—Cr	Оптимальные режимы	19
Дегидрирование изоамиленов в изопрен; Ca—Ni—P	Оптимальные режимы	20
Дегидрирование этанола; Cu	Оптимальные условия	21
Окислительное дегидрирование бутиленов; Zn—Cr—Fe	Моделирование адиабатического реактора	22
Окисление пропилена; Co—Mo	Оптимальный диаметр трубчатого реактора и параметры процесса	23
Окисление бензола в малеиновый ангидрид; V ₂ O ₅	Расчет модели реактора	24
Окисление о-ксилола; V ₂ O ₅	Модель реактора и оптимальные условия	25, 26
Окисление нафталина в псевдоожигенном слое; V ₂ O ₅	Модель реактора	27
Окисление метанола; Ag	Модель реактора и оптимальные условия	28
Окисление антрацена, V ₂ O ₅	Расчет работы реактора	29
Окислительное хлорирование этилена в псевдоожигенном слое; CuCl ₂	Расчет параметров и оптимальные условия	30
Глубокое окисление пентана; Al—Pt	Модель реактора и оптимальные условия	31
Глубокое окисление фенола; Al—Pt	Оптимальная конструкция реактора, анализ устойчивости	32
Глубокое окисление метилметакрилата; Al—Pt	Режим реактора, анализ устойчивости	33
Окисление HCl в псевдоожигенном слое хлоридов; Cu, Sn и K	Анализ работы реактора	34
Окисление сернистого газа; V ₂ O ₅	Оптимальная модель реактора	35
Конверсия CO водяным паром; Fe—Cr и Cr—Zn	Оптимальные параметры реактора двухступенчатого процесса	36
Конверсия метана водяным паром; Ni	Оптимальные параметры трубчатого реактора	37
Гидрохлорирование C ₂ H ₂ на Hg ₂ Cl ₂	Оптимизация процесса и расчет реактора	38
Дегидратация α-оксизомасляной кислоты на фосфате кальция	Расчет параметров реактора	39
Деметилирование толуола водяным паром; Rh—Al	Расчет каскада реакторов	40

ческих процессов. В табл. 1 приведена краткая сводка процессов, для которых в последние годы проводились моделирование реакторов и анализ оптимальных условий по кинетическим данным¹²⁻⁴⁰. В обзоре Будара⁴¹ практической стороне использования кинетики уже придается большее значение, чем ее теоретическим аспектам. Однако обе стороны вопроса здесь столь тесно взаимосвязаны и неразделимы, что не следует отдавать преимущество какой-либо из них.

Центральной задачей кинетики в гетерогенном катализе на современном этапе является создание кинетических моделей различных каталитических процессов, сопоставление и обобщение этих моделей. Такая задача оказывается особенно актуальной в свете того, что дальнейшее развитие катализа в настоящее время может идти, по-видимому, в первую очередь за счет выявления и накопления частных и общих закономерностей, а не по пути создания новых универсальных теорий.

Исходя из изложенного, мы рассмотрим вопрос о кинетических моделях в гетерогенном катализе и о его обеспеченности этими моделями, обсудим пути эффективного получения кинетических моделей и некоторые проблемы, связанные со свойствами моделей и закономерностями каталитических процессов.

II. ХАРАКТЕРИСТИКА КИНЕТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ

Будем считать кинетической моделью количественную характеристику процесса в виде математического описания скорости его протекания на данном катализаторе по разным, реализуемым в заданных условиях направлениям, обоснованную стадийными схемами, отражающими общие закономерности реакции, несущую также необходимую информацию о катализаторе и о существенных нестационарных изменениях в зависимости от различных факторов. Стадийные схемы (обоснованные или предположительные) указывают на последовательность и стехиометрию превращений промежуточных соединений. Наличие данных о соотношении скоростей стадий в изученных условиях дает возможность упрощений полного математического описания скорости процесса. Рассматривая кинетическую модель, мы можем говорить об ее форме, понимая под этим математическое описание скорости процесса и влияющих на нее факторов (в том числе вызывающих изменения активности катализатора), и содержании модели — т. е. о тех характеристиках, из которых данная форма вытекает.

Такая трактовка понятия кинетической модели существенно отличается его от понятия механизма реакции — всесторонней качественной характеристики ее внутренних закономерностей на данном катализаторе в заданных условиях, отражающей природу возникающих промежуточных форм и элементарных стадий, а также их сопряжение. В кинетической модели главным является обоснованная и подробная информация о закономерностях изменений скорости процесса, а в понятии механизма реакции — детальная информация о природе, свойствах и взаимных превращениях промежуточных соединений. В качестве элементарной стадии следует рассматривать простейший акт изменения химического состояния системы, охватывающий преодоление не более, чем одного энергетического барьера, соответствующего образованию и разложению одного активированного комплекса.

Кинетическая модель в широком ее смысле служит важнейшей характеристикой процесса, которая могла бы быть табличной для данного катализатора в заданных условиях. Поэтому модель должна быть точной, надежной, полной и обоснованной. Точность кинетической

модели определяется в первую очередь точностью экспериментальных методов, используемых для ее установления. В настоящее время для этой цели становятся общепринятыми безградиентные методы¹⁻³, позволяющие получать точные кинетические данные в стационарных условиях. Они могут быть дополнены нестационарными методами для выяснения влияния реакционной системы на катализатор, закономерностей его разработки, изменений активности и поведения катализатора в нестационарных режимах^{42, 43}. Надежность модели зависит не только от эксперимента, но и от его обработки и интерпретации, с учетом всех факторов, влияющих на кинетические закономерности, от выбора наиболее адекватного и однозначного математического описания скорости процесса. Для этой цели разработаны многочисленные методы с применением ЭВМ и планированием эксперимента^{10, 11, 44-51}. Полнота модели зависит от ширины интервала изменений условий процесса, в которых он изучается, и учета всех возможных направлений, вносящих свой вклад в наблюдаемые закономерности. При этом часто оказываются весьма существенными побочные направления (даже если их вклад в суммарную скорость процесса незначителен, см., например,⁵²), учет возможных нестационарных переходов (в том числе за счет изменений активности катализатора), воздействия реакционной смеси на состав приповерхностного слоя, блокирования поверхности коксом или другими веществами и т. п. В зависимости от цели установления моделей полнота их может быть различной. Наконец, для обоснованности кинетических моделей целесообразно, чтобы к их установлению были привлечены наряду с кинетическими и другие физико-химические методы. Это обусловлено тем, что применение только кинетического эксперимента и расчетного аппарата кинетики часто может приводить к неоднозначным моделям, примеры иллюстрирует табл. 2. Как видно из примеров⁵³⁻⁵⁵, кинетические данные, даже полученные точными методами в широком интервале изменения условий, могут быть одинаково хорошо описаны разными, достаточно сложными уравнениями. С другой стороны, разные механизмы, а следовательно, и различные стадийные схемы, могут отвечать одному и тому же простому или сложному кинетическому уравнению.

Хотя за последние годы появилось множество новых физических методов, успешно (но пока недостаточно) применяемых в катализе для выяснения природы промежуточных форм (см. например,⁵⁶), результаты применения таких методов без кинетического обоснования также могут оказаться неоднозначными. Примером может служить реакция разложения муравьиной кислоты. Ранее на основании ИК-спектроскопических и адсорбционных исследований был сделан вывод^{57, 58} о том, что дегидрирование муравьиной кислоты на никеле происходит через образование и медленное разложение поверхностного формиата. В более поздней работе⁵⁹ было показано (при сочетании тех же измерений с кинетическими), что скорость реакции снижается с возрастанием концентрации поверхностного формиата. Это вносит существенные коррективы в предполагавшийся ранее механизм (реакция протекает на неблокированной формиатом части поверхности, по-видимому, через образование и разложение карбоксилатных комплексов).

Равным образом могут быть недостаточно надежными и заключения, сделанные только на основе кинетических исследований даже в отношении медленной стадии процесса. Так, из изучения кинетики гидрирования циклогексена на никеле и расчетов абсолютной скорости реакции был сделан вывод⁶⁰, что процесс осуществляется через медленное поверхностное взаимодействие обоих компонентов. Однако наши

ТАБЛИЦА 2

Неоднозначность некоторых кинетических уравнений и схем процессов

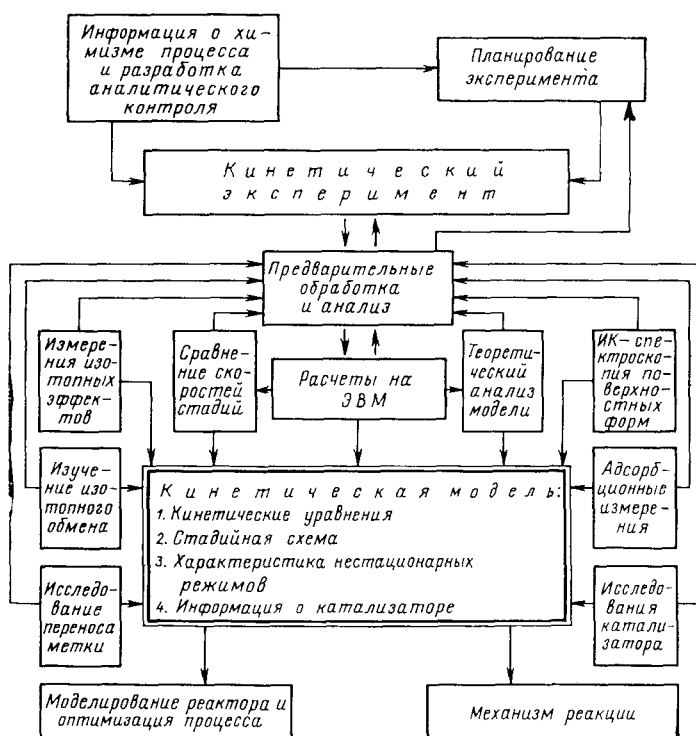
Реакция	Кинетическое уравнение	Стадийная схема	Примечание
Гидрохлорирование ацетилена на HgCl_2^{53}	$r = k \frac{P_{\text{C}_2\text{H}_2} P_{\text{HCl}}}{1 + k' P_{\text{C}_2\text{H}_2} + k'' P_{\text{HCl}}}$ $r = k \frac{1 + k' (1 + k'' P_{\text{HCl}}) P_{\text{C}_2\text{H}_2} P_{\text{HCl}}}{(1 + k_1 P_{\text{HCl}}) (1 + \frac{k_2 P_{\text{C}_2\text{H}_2}}{1 + k_3 P_{\text{HCl}}} + k_4 P_{\text{HCl}})}$	—	Оба уравнения одинаково хорошо описывают кинетические данные
Гидрирование $\text{A} + \text{H}_2 = \text{AH}_2^{54}$	$r = k P_{\text{A}}^{1-m} P_{\text{H}_2}$	<p>I. 1) $\text{A} = \text{A}_{\text{адс}}$; 2) $\text{A}_{\text{адс}} + \text{H}_2 = \text{AH}_2$ (медленно)</p> <p>II. 1) $\text{H}_2 = 2\text{H}_{\text{адс}}$; 2) $2\text{H}_{\text{адс}} + \text{A} = \text{AH}_2$ (медленно)</p> <p>III. 1) $\text{A} + \text{H}_2 + [\text{K}] = \text{A}[\text{K}] \cdot \text{H}_2$ (медленно) 2) $\text{A}[\text{K}] \cdot \text{H}_2 = \text{AH}_2 + [\text{K}]$</p>	Все три схемы приводят к одному кинетическому уравнению
Конверсия метана водяным паром ⁵⁵	$r = k \frac{P_{\text{CH}_4} P_{\text{H}_2\text{O}} \gamma}{P_{\text{H}_2\text{O}} + k_1 P_{\text{H}_2} + k_2 P_{\text{H}_2}^2 + k_3 P_{\text{H}_2}^3}$ <p>(γ—поправка на влияние обратной реакции)</p>	<p>«Окислительный механизм»</p> <p>1) $\text{CH}_4 = \text{CH}_{2\text{адс}} + \text{H}_2$ 2) $\text{CH}_{2\text{адс}} + \text{H}_2\text{O} = \text{CHOH}_{\text{адс}} + \text{H}_2$ 3) $\text{CHOH}_{\text{адс}} = \text{CO}_{\text{адс}} + \text{H}_2$ 4) $\text{CO}_{\text{адс}} = \text{CO}$</p> <p>«Дегидрогенизационный механизм»</p> <p>1) $\text{CH}_4 = \text{CH}_{2\text{адс}} + \text{H}_2$ 2) $\text{CH}_{2\text{адс}} = \text{C}_{\text{адс}} + \text{H}_2$ 3) $\text{C}_{\text{адс}} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_{\text{адс}} + \text{H}_2$ 4) $\text{CO}_{\text{адс}} = \text{CO}$</p>	Обоим механизмам соответствует одно кинетическое уравнение

исследования^{61, 62} (где, кроме кинетики реакции, изучались закономерности изотопного обмена в циклогексене и циклогексане, измерялись кинетические изотопные эффекты и сравнивались скорости отдельных этапов с применением метки ^{14}C) показали, что процесс протекает через медленное образование поверхностного соединения циклогексена с последующим его быстрым взаимодействием с водородом*.

Итак, кинетическая модель в общем случае должна быть обоснована не только одними кинетическими данными, а, с другой стороны, соответствующий механизм реакции и отвечающие ему стадийные схемы не могут быть надежно установлены только предназначенными для этого физико-химическими методами без сочетания их с кинетическими измерениями. Таким образом, кинетический фундамент нуждается в физико-химическом подкреплении, и это определяет целесообразность осуществления комплексных кинетических исследований при сочетании точных кинетических и других физико-химических измерений**.

Схема 1

Постановка комплексных кинетических исследований



Подобное сочетание (в частности, с использованием кинетических, изотопных адсорбционных и спектральных методов, особенно в условиях изучаемой реакции) может быть эффективным для получения информативных кинетических моделей. В частности, измерения кинети-

* Наши данные были получены при более высоких температурах, чем в работе⁶⁰, но поскольку медленная стадия химической адсорбции не может стать быстрой при снижении температуры, вряд ли другая стадия окажется лимитирующей.

** Здесь и далее мы пользуемся термином «комплексные кинетические исследования», подчеркивая этим, что во главу угла ставятся кинетические измерения.

ческих изотопных эффектов и изучение закономерностей изотопного обмена в компонентах реакции дают ценные сведения о роли возможных стадий и промежуточных форм. С другой стороны, информативность спектральных исследований усиливается при сочетании их с кинетическими измерениями, что снижает также опасность принятия за основные промежуточные формы «тупиковых» соединений, ответственных за побочные маршруты реакции (см. выше). Схема 1 иллюстрирует постановку комплексных кинетических исследований. Обоснованность и информативность кинетических моделей при таком пути их установления обеспечивается совокупностью результатов, которой эти модели должны удовлетворять. Очевидно, такие модели более предпочтительны, чем полученные только из кинетических измерений.

В литературе описано лишь немного кинетических моделей, полученных на основе подобных комплексных исследований. Упомянем некоторые из них, опубликованные в последние годы. В работе⁶³ изучалась кинетика реакции изомеризации бутена-1 в бутен-2 на окисно-магниевом катализаторе при 26°С. Одновременно исследовалась адсорбция компонентов реакции, получены ИК-спектры поверхностных форм и ЭПР-спектры катализатора. Результаты описаны кинетическим уравнением первого порядка, которое обосновано стадийной схемой, предусматривающей физическую адсорбцию исходного вещества, с медленным его превращением одновременно в *цис* и *транс*-изомеры бутена-2 и их десорбцию.

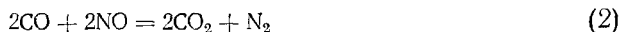
Кинетическая модель дегидрирования изобутана в изобутилен на алюмохромовом катализаторе в интервале температур 380—575°С получена в работах⁶⁴ и⁶⁵. Кроме кинетических измерений, изучался перенос метки радиоактивного углерода и дейтерия⁶⁴, а также проводилось сравнение скорости процесса со скоростью *пара* — *орто*-конверсии водорода для выяснения соотношения скоростей стадий⁶⁵. В обеих работах получено кинетическое уравнение первого порядка, соответствующее схеме, в которой медленной стадией является образование поверхностного соединения $C_4H_{10адс}$.

Кинетика гидрогенолиза циклопропана на никелевом катализаторе при 60°С изучена в работе⁶⁶. Наряду с этим исследованы адсорбция компонентов и их изотопный обмен с дейтерием. Скорость реакции r в направлениях образования пропана, а также этана и метана, описана кинетическим уравнением

$$r = k \frac{P_1}{1 + k'P_1}, \quad (1)$$

где P_1 — парциальное давление исходного вещества, k и k' — постоянные. Авторы обосновывают его схемой, согласно которой адсорбирующийся циклопропан претерпевает на поверхности разрыв связи $C-C$, с образованием адсорбированного пропилена. Последний либо присоединяет водород (с образованием поверхностного пропила, а затем пропана), либо подвергается дальнейшему гидрогенолизу в этильный и метильный фрагменты.

Лондон и Белл⁶⁷, при изучении кинетики взаимодействия окиси углерода и окиси азота

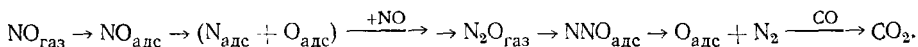


на окиси меди при 135—200°С, получили также ИК-спектры поверхностных форм и провели исследования катализатора. Авторы получили

кинетическое уравнение

$$r = k \frac{P_{\text{NO}}}{(1 + k_1 P_{\text{NO}} + k_2 P_{\text{N}_2\text{O}})(1 + k_3 P_{\text{CO}})}, \quad (3)$$

отвечающее схеме, предполагающей превращения:



Ранее Апельбаум и Темкин⁶⁸ тщательное кинетическое исследование гидрирования этилена на палладии сочетали с применением катализатора в виде мембраны, проницаемой для водорода. Это позволило авторам обосновать кинетические данные схемой, включающей взаимодействие адсорбированного этилена с газообразным водородом, с последующим медленным взаимодействием поверхностного этильного радикала с адсорбированным атомарным водородом (механизм Твигга).

Ряд моделей, установленных автором с сотрудниками для разных классов реакций в газовой фазе, будет кратко рассмотрен ниже, главным образом, с точки зрения того, что дает для построения моделей сочетание точных кинетических исследований в безградиентных системах с использованием других физико-химических методов. Кинетические уравнения выводились из полученных стадийных схем с помощью представлений о процессах на неоднородных каталитических поверхностях¹.

III. КИНЕТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ НЕКОТОРЫХ РЕАКЦИЙ, ПОЛУЧЕННЫЕ ПУТЕМ КОМПЛЕКСНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

1. Реакции гидрирования

а) Селективное гидрирование диолефинов.

Исследование проводилось на примере реакции гидрирования изопрена в изоамилены в присутствии палладий-свинцового катализатора при 58—118°⁶⁹⁻⁷¹. Скорость реакции r описывается уравнением

$$r = k P_1^{0.5} P_{\text{H}_2}, \quad (4)$$

где P_1 и P_{H_2} — парциальные давления гидрируемого вещества и водорода соответственно. Такое же уравнение справедливо для образования каждого из изомеров изоамиленов в отдельности, следовательно, продукты разной структуры возникают из некоторой промежуточной формы, без последующего перераспределения связей. Это подтверждается и тем, что при взаимодействии изопрена с дейтерием изотопный обмен в образующихся изоамиленах незначителен (лишь небольшое количество замещенных d_1 - и d_3 -, кроме основных продуктов присоединения d_2 -). Кинетические изотопные эффекты здесь составляют 1,5—1,6, что свидетельствует об участии водорода в медленных стадиях. Изотопный обмен в исходном изопрене также невелик: отсюда следует, что образование полугидрированной формы не может быть быстрым.

ИК-спектроскопическое исследование поверхностных соединений, возникающих в ходе реакции, показало, что образующаяся полугидрированная форма прочно удерживается поверхностью на основной ее части, и лишь небольшая доля (20—30%) подвержена в условиях реакции превращениям в продукт гидрирования. Опыты по термодесорбции водорода показали, что он прочно удерживается катализатором, переходя в газовую фазу лишь при более высоких температурах, чем в условиях изучения реакции. Это не позволяло, однако, сделать вывод о

взаимодействии водорода только из газовой фазы, но указывало на вероятный характер такого маршрута. Совокупность результатов привела к следующей схеме 2:

Схема 2

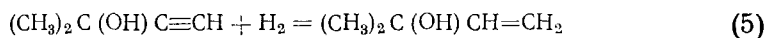
Стадии	Стехиометрические числа стадий по маршрутам		
	I	II	III
1. $C_5H_{8газ} = C_5H_{8адс}$	1	1	1
2. $C_5H_{8адс} = C_5H_{7адс} + H_{адс}$ (медленно)	0	0	1
3. $C_5H_{8адс} + H_{2газ} = C_5H_{9адс} + H_{адс}$ (медленно)	1	1	0
4. $C_5H_{9адс} + H_{2газ} = C_5H_{10газ} + H_{адс}$ (медленно)	0	1	0
5. $C_5H_{7адс} + H_{2газ} = C_5H_{8адс}$	0	0	1
6. $C_5H_{9адс} + H_{адс} = C_5H_{10газ}$ (медленно)	1	0	1
7. $2H_{адс} = H_{2газ}$	0	1	0

Реакция осуществляется в основном по маршрутам I и II, через быстрое образование поверхностного соединения изопрена и медленное его взаимодействие с газообразным или с поверхностным водородом. Маршрут III учитывает изотопный обмен.

Из схемы 2 вытекает кинетическое уравнение, согласующееся с экспериментально найденным уравнением (4), совокупность уравнения (4) и схемы 2 составляет кинетическую модель процесса.

б) *Селективное гидрирование ацетиленовых соединений.*

Изучение закономерностей реакций этого класса проведено на примере гидрирования диметилэтинилкарбинола в диметилвинилкарбинол в присутствии палладий-свинцового катализатора при 143—258°^{13, 72, 73}.



В ходе реакции гидроксильная группа не затрагивается, поэтому исходное вещество далее обозначается $RC\equiv CH$, где $R = (CH_3)_2C(OH)$. Скорость процесса описывается кинетическим уравнением

$$r = k \frac{P_1 P_{H_2}}{(P_1 + k' P_{H_2}^{0,5})^{-2,1}} \quad (6)$$

Специфика этого уравнения отражается в экстремальной форме «конверсионных кривых»⁴⁸ зависимости r от степени превращения x , проходящих через максимум. Кинетический изотопный эффект при замене H_2 на D_2 равен 1,8—1,9, что указывает на участие водорода в медленных стадиях.

При изучении взаимодействия исходного спирта с дейтерием по данным масс-, ИК- и ЯМР-спектров была получена интересная информация. Оказалось, что замещение в гидроксильной и в метильных группах вообще не имеет места, обмен α -водорода в исходном спирте не превышает 14%, а в образующемся диметилвинилкарбиноле более заметен, но происходит без участия газовой фазы, т. е. только за счет перераспределения H и D в компонентах реакции. Таким образом из данных по изотопному обмену следует, что гидроксильная группа в спирте не подвержена влиянию поверхности, по-видимому, из-за удаления от нее в силу жесткости молекулы. Отсутствие изотопного обмена с газовой фазой в диметилвинилкарбиноле, где молекула уже не должна быть жесткой, свидетельствует о том, что последний в присутствии исходного спирта не удерживается поверхностью, переходя сразу в газовую фазу. Небольшая

доля изотопного обмена в ацетиленовом спирте показывает, что его взаимодействие с водородом не является быстрой стадией реакции.

Совокупность результатов приводит к следующей схеме 3, в которой оказывается преобладающим первый маршрут:

Схема 3

Стадии	Стехиометрические числа стадий по маршрутам		
	I	II	III
1. $\text{HC}\equiv\text{CR}_{\text{газ}}=\text{HC}\equiv\text{CR}_{\text{адс}}$	1	1	1
2. $\text{H}_{2\text{газ}}=2\text{H}_{\text{адс}}$	1	0	0
3. $\text{HC}=\text{CR}_{\text{адс}}+2\text{H}_{\text{адс}}=\text{H}_2\text{C}=\text{CHR}_{\text{газ}}$ (медленно)	1	0	0
4. $\text{HC}\equiv\text{CR}_{\text{адс}}+\text{H}_{2\text{газ}}=\text{H}_2\text{C}=\text{CHR}_{\text{газ}}$ (медленно)	0	1	0
5. $\text{HC}\equiv\text{CR}_{\text{адс}}+\text{H}_{2\text{газ}}=\text{HC}=\text{CHR}_{\text{адс}}+\text{H}_{\text{адс}}$ (медленно)	0	0	1
6. $\text{HC}=\text{CHR}_{\text{адс}}+\text{H}_{\text{адс}}=\text{H}_2\text{C}=\text{CHR}_{\text{газ}}$ (медленно)	0	0	1

На основании этой схемы получается кинетическое уравнение, согласующееся с найденным уравнением (6). Видно, что кинетические модели обеих рассмотренных выше реакций, на одном и том же катализаторе существенно различаются.

в) *Гидрирование ароматических углеводородов.*

Получены^{74–80} кинетические модели гидрирования бензола и толуола на никель-окисноцинковом катализаторе при температурах до 270°, в основном в области обратимости процессов. Скорость обеих реакций проходит через максимум при температурах 180–190°, область обратимости относится к нисходящим частям кривых зависимости r от T , причем снижение скорости реакции при повышении температуры не связано с приближением к равновесию, а обусловлено механизмом процесса. Кинетика обеих реакций в области обратимости описывается уравнением

$$r = kP_1^{0.5}P_{\text{H}_2}^3\gamma, \quad (7)$$

где γ — множитель, учитывающий влияние обратной реакции⁸¹. Для гидрирования бензола были отдельно получены кинетические уравнения процесса в прямом⁸² и в обратном^{83–85} направлениях, причем для обратной реакции

$$r = kP_{\text{C}_6\text{H}_{12}}P_{\text{C}_6\text{H}_6}^{-0.5}. \quad (8)$$

В области малых степеней превращений при низких $P_{\text{C}_6\text{H}_{12}}$ (до 0,1 атм) для скорости дегидрирования циклогексана справедливо другое уравнение

$$r = kP_{\text{C}_6\text{H}_{12}}^{0.5}. \quad (9)$$

с повышением парциального давления C_6H_{12} оно переходит в уравнение нулевого порядка.

Сопоставление скоростей гидрирования бензола, меченного ^{14}C , циклогексена и циклогексадиена (раздельно или совместно)⁶¹, показало, что во всем интервале степеней превращения бензол реагирует значительно медленнее, а следовательно, превращения C_6H_8 и C_6H_{10} в реакции гидрирования бензола не могут быть медленным этапом. В этих условиях скорость гидрирования циклогексена в избытке водорода выражается уравнением

$$r = kP_{\text{C}_6\text{H}_{10}}P_{\text{C}_6\text{H}_{12}}^{-0.5}. \quad (10)$$

Информацию о вкладе скорости адсорбции и десорбции водорода в суммарную скорость процесса дает сопоставление со скоростью реакции *пара* — *орто*-конверсии водорода



в аналогичных условиях. Оказалось, что скорости гидрирования бензола и дегидрирования циклогексана значительно меньше скорости реакции (11); следовательно, адсорбция и десорбция водорода не могут быть медленными стадиями в изучаемом процессе.

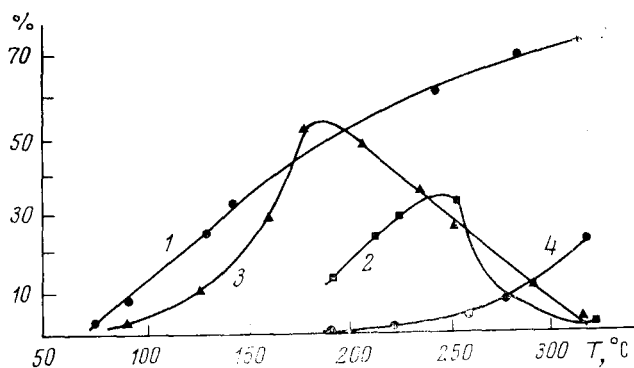


Рис. 1

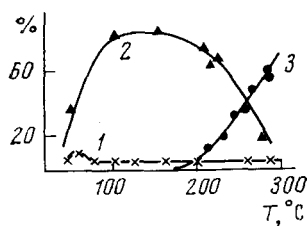


Рис. 2

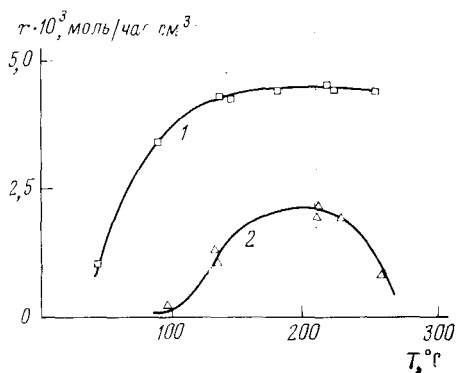


Рис. 3

Рис. 1. Температурная зависимость степени превращения в процессах изотопного обмена водорода с дейтерием в бензоле (1) и циклогексане (2), гидрирования бензола (3) и дегидрирования циклогексана (4) на никель-окисноцинковом катализаторе

Рис. 2. Температурная зависимость степени превращения в процессах изотопного обмена водорода с дейтерием в циклогексене (1), гидрирования (2) и дегидрирования (3) циклогексана на никель-окисноцинковом катализаторе

Рис. 3. Температурная зависимость скорости изотопного обмена водорода с дейтерием в толуоле (1) и гидрирования толуола (2) на никель-окисноцинковом катализаторе

На рис. 1—3 представлены температурные зависимости скорости изотопного обмена (пропорциональной степени превращения) водорода с дейтерием в исходных веществах и в продуктах рассматриваемых реакций. Видно, что скорость изотопного обмена в бензоле и толуоле монотонно возрастает с температурой и значительно превышает скорость

гидрирования. Напротив, при дегидрировании скорость процесса возрастает с температурой, а скорость изотопного обмена проходит через максимум, хотя в области обратимости реакции превышает скорость дегидрирования. Скорость гидрирования и дегидрирования циклогексена намного выше скорости изотопного обмена, которая весьма незначительна.

Обмен в толуоле легче всего происходит в метильной группе; характер изотопного распределения в метилциклогексане указывает на то, что он не удерживается поверхностью катализатора. Сопоставление скорости *орто-пара*-конверсии водорода на чистой поверхности катализатора и на поверхности с адсорбированным циклогексаном или циклогексеном⁸⁶ подтверждает диссоциативный характер адсорбции циклогексана. Изучение адсорбции бензола⁸⁷, ИК-спектров поверхностных соединений и ферромагнитного резонанса^{88, 89}, а также квантовохимические расчеты⁹⁰ позволили сделать вывод о плоскостной ориентации молекул бензола, с вероятным образованием поверхностных π -комплексов. Эти результаты позволили исключить возможность медленных адсорбционных или десорбционных стадий при гидрировании бензола и циклогексана.

ТАБЛИЦА 3

Кинетические изотопные эффекты при замене Н на D в реакциях гидрирования бензола, циклогексена, толуола и дегидрирования циклогексена

T, °C	Реакции	β	T, °C	Реакции	β
240	$C_6H_6 + 3H_2 = C_6H_{12}$ $C_6D_6 + 3H_2 = C_6D_6H_6$	0,53	110	$C_6H_{10} + H_2 = C_6H_{12}$ $C_6H_{10} + D_2 = C_6H_{10}D_2$	0,99
240	$C_6H_6 + 3H_2 = C_6H_{12}$ $C_6H_6 + 3D_2 = C_6H_6D_6$	0,60	220	$C_6H_{10} + H_2 = C_6H_{12}$ $C_6H_{10} + D_2 = C_6H_{10}D_2$	1,02
240	$C_6D_6 + 3H_2 = C_6H_6D_6$ $C_6D_6 + 3D_2 = C_6D_{12}$	0,55	217	$C_6H_5CH_3 + 3H_2 = C_7H_{14}$ $C_6H_5CH_3 + 3D_2 = C_7H_8D_6$	0,39
240	$C_6H_6 + 3H_2 = C_6H_{12}$ $C_6D_6 + 3D_2 = C_6D_{12}$	0,28	217	$C_6H_5CH_3 + 3H_2 = C_7H_{14}$ $C_6D_5CH_3 + 3H_2 = C_7D_5H_9$	0,92
270	$C_6H_6 + 3H_2 = C_6H_{12}$ $C_6H_6 + 3D_2 = C_6H_6D_6$	0,51	217	$C_6H_5CH_3 + 3H_2 = C_7H_{14}$ $C_6H_5CD_3 + 3H_2 = C_6H_{11}CD_3$	1,10
293	$C_6H_{12} = C_6H_6 + 3H_2$ $C_6D_{12} = C_6D_6 + 3D_2$	2,3	217	$C_6H_5CH_3 + 3H_2 = C_7H_{14}$ $C_6D_5CD_3 + 3H_2 = C_7D_8H_6$	0,77
265	$C_6H_{12} = C_6H_6 + 3H_2$ $C_6D_{12}^* = C_6D_6 + 3D_2$	1,8	217	$C_6H_5CH_3 + 3H_2 = C_7H_{14}$ $C_6D_5CD_3 + 3D_2 = C_7D_{14}$	0,89
			250	$C_6H_5CH_3 + 3H_2 = C_7H_{14}$ $C_6D_5CD_3 + 3H_2 = C_7D_8H_6$	0,59

* Смесь разных дейтероциклогексанов.

Измерения кинетических изотопных эффектов (β) подтвердили сделанные выводы. В табл. 3 приведены полученные величины β , выраженные в виде отношений констант скорости реакций k_H/k_D до и после замены против на дейтерий (некоторые небольшие искажения значений β могли иметь место за счет изотопного обмена в ходе реакции).

Значительные эффекты в гидрировании бензола и толуола при замене против на дейтерий в углеводороде и в молекуле водорода говорят об участии этих обоих компонентов в медленных стадиях. Примечательно то, что эффекты здесь оказываются обратными по сравнению с обычными (скорость процесса возрастает при замене на тяжелый изотоп,

а не убывает, как это предусматривает элементарная теория изотопных эффектов⁹¹⁻⁹³, тогда как в обратной реакции они нормальны). Объяснение этому, вытекающее из стадийности процесса и соотношения прочностей связей в исходных веществах и в активированных комплексах, было дано автором⁹⁴.

Из величин β для прямой и обратной реакций рассчитано стехиометрическое число γ лимитирующей стадии^{1, 4, 5} методом Борескова⁹⁵. Оно оказалось равным единице, что исключает возможность протекания реакции через какие-либо медленные стадии, характеризующиеся другими величинами стехиометрических чисел (например, адсорбцию водорода или осуществление процесса через диспропорционирование промежуточных продуктов^{1, 96}). В гидрировании циклогексена изотопный эффект, как видно из табл. 3, отсутствует; следовательно, водород не участвует в медленной стадии. Медленной стадией здесь может быть только образование поверхностного соединения циклогексена, что подтверждается и данными по изотопному обмену (см. выше).

Сопоставление скоростей гидрирования и изотопного обмена в рядах бензола и его алкильных производных показало, что скорость гидрирования закономерно снижается, а скорость изотопного обмена сохраняется примерно на одном уровне, в то время как в циклоалканах оно существенно зависит от характера замещения^{79, 97}.

На основании совокупности результатов была предложена схема гидрирования бензола и толуола в области обратимости реакции, предусматривающая быстрое образование поверхностного π -комплекса углеводорода на участках поверхности, слабо удерживающих молекулярно адсорбированный водород, который не препятствует адсорбции углеводорода. Далее имеет место медленное взаимодействие углеводорода с окружающими молекулами слабо связанного водорода, приводящее к возникновению координационного комплекса, сохраняющего черты поверхностного π -комплекса. Эта стадия реакции фактически представляет собой перестройку поверхностных связей. Образовавшийся комплекс претерпевает быструю изомеризацию вплоть до циклоалкана (возможно, и через другие промежуточные стадии), как это изображено на схеме 4.

Схема 4

1. $H_2 = (H_2)_{адс}$
2. $C_nH_{2n-6} + (Ni) = C_nH_{2n-6}(Ni)$
3. $C_nH_{2n-6}(Ni) + 3(H_2)_{адс} = [C_nH_{2n-6}(Ni)] \cdot 3H_2$ (медленно)
4. $[C_nH_{2n-6}(Ni)] \cdot 3H_2 = [C_nH_{2n-4}(Ni)] \cdot 2H_2$ (быстрая изомеризация)
5. $[C_nH_{2n-4}(Ni)] \cdot 2H_2 = [C_nH_{2n-2}(Ni)] \cdot H_2$ (быстрая изомеризация)
6. $[C_nH_{2n-2}(Ni)] \cdot H_2 = C_nH_{2n\text{газ}} + (Ni)$.

Изотопный обмен в бензоле и в толуоле в условиях их гидрирования протекает также через образование π -комплекса, который, в соответствии с диссоциативным механизмом π -комплексного замещения⁹⁸, превращается в σ -связанное промежуточное соединение с отщеплением атома $H_{адс}$.

На основании схемы 4 получаются кинетические уравнения, согласующиеся с найденными экспериментально уравнениями (7) — (9). Анализ показывает, что снижение скорости реакции после температурного максимума и получаемые формально-отрицательные значения кажущейся энергии активации обусловлены высокими величинами теплот образования поверхностных соединений (для бензола их оценка⁹⁹ дала значения в пределах 25—35 ккал/моль).

В области необратимости скорость гидрирования бензола описывается другими зависимостями: при 90—135°С выполняется кинетическое уравнение

$$r = kP_{H_2}^{0,5}, \quad (12)$$

а в интервале 150—180° — уравнение

$$r = kP_1P_{H_2}. \quad (12a)$$

Здесь механизм процесса уже существенно изменяется и скорость реакции определяется, по-видимому, скоростью образования промежуточных соединений $C_6H_7(Ni)$ и соответственно $C_6H_8(Ni)$.

Для реакции на никель-хромовом катализаторе в таких же условиях, по данным ¹⁰⁰, справедливо кинетическое уравнение

$$r = kP_1^m P_{H_2}^n; \quad m = 1,5 \div 1,2; \quad n = 0 \div 0,5, \quad (13)$$

которое, по мнению авторов ¹⁰⁰, соответствует протеканию реакции через шесть медленных стадий последовательного присоединения водорода и вытекает из более общего сложного уравнения.

Таким образом, из приведенных примеров видно, что кинетические модели гидрирования органических соединений разных классов отличаются большой специфичностью и разнообразием.

2. Реакции изотопного обмена в углеводородах

В работах ¹⁰¹⁻¹⁰³ была получена кинетическая модель для реакций изотопного обмена водорода с дейтерием в циклогексане на никеле и платине при невысоких температурах (до 80°). Ранее в литературе вообще отсутствовали точные кинетические модели изотопного обмена в углеводородах. Как оказалось, на никелевых катализаторах возможны два механизма обмена, в зависимости от концентрации дейтерия на поверхности. При избытке последнего образуются продукты с низкими степенями замещения, а при недостатке — преимущественно сильно дейтерированные продукты. Промежуточные формы, ответственные за изотопный обмен в циклогексане и в бензоле и за гидрирование бензола, оказываются различными, т. е. обмен в циклогексане не происходит через промежуточные продукты ароматического характера. В отличие от изотопного обмена, гидрирование бензола на никеле практически не имеет места в отсутствие водорода (дейтерия) в газовой фазе, т. е. этот процесс требует наличия слабо связанного водорода (что также может рассматриваться как подтверждение предложенной выше схемы гидрирования ⁴).

Скорость изотопного обмена

$$C_6H_{12} + y D_2 = C_6H_{12-y}D_y + y HD, \quad y = 1, 2, \dots, 12, \quad (14)$$

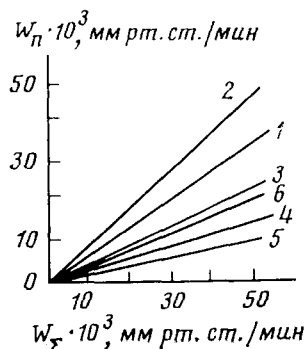
при низких давлениях и температурах описывается кинетическим уравнением

$$r = k \frac{P_1 P_{D_2}^{0,5}}{(k_1 P_1 + k_2 P_{D_2}^{0,5})^2}, \quad (15)$$

причем оно выполняется как для суммарного обмена, так и для начальных скоростей образования каждого из продуктов, с разными значениями констант k . Это иллюстрирует рис. 4, из которого видно, что скорость накопления каждого из продуктов представляет собою некоторую постоянную долю от скорости расходования C_6H_{12} . Расчет изотопного рас-

пределения в продуктах вероятностным методом дает величины, совпадающие с найденными экспериментально, только в предположении об одновременном (а не последовательном) образовании всех продуктов замещения в начальных этапах процесса (см. рис. 5).

Рис. 4. Зависимость скоростей накопления W_n разных дейтероциклогексанов- d_n от скорости W_Σ расходования циклогексана- d_0 при 30° на платине; 1—6 — кривые накопления d_1 — d_6 -циклогексанов соответственно



Предложенная схема 5 предусматривает возникновение всех продуктов через последовательное отщепление водорода из поверхностных фрагментов при взаимодействии с поверхностными атомами D (для простоты она охватывает только значения $y=1\div 6$). Образование каж-

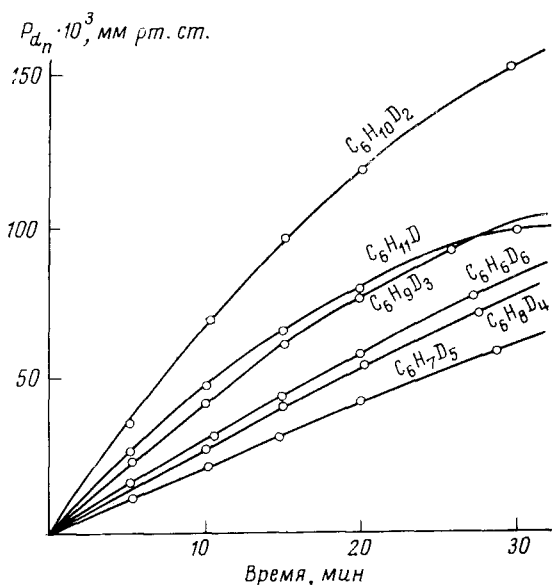


Рис. 5. Зависимость распределения изотопов в продуктах обмена циклогексана с дейтерием от времени при 30° на никеле. Кривые рассчитаны из вероятностного распределения по начальным скоростям образования циклогексанов- d_n , точки — экспериментально наблюдаемые парциальные давления разных циклогексанов- d_n

дого из продуктов описывается соответствующим стехиометрическим маршрутом реакции. Схема 5 объясняет и разный характер изотопного распределения в продуктах обмена, на никеле и на платине. Это обусловлено различными соотношениями скоростей реакции по маршруту I и остальным маршрутам, что зависит от скоростей стадий 4 и 14.

Схема 5*

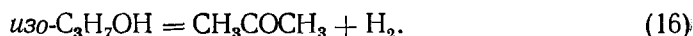
Стадии	Стехиометрические числа стадий по маршрутам					
	I	II	III	IV	V	VI
1. $D_2 = 2D_{адс}$	1	2	3	4	5	6
2. $C_6H_{12} = C_6H_{12адс}$	1	1	1	1	1	1
3. $C_6H_{12адс} + D_{адс} = C_6H_{11адс} + \underline{HD}$	1	1	1	1	1	1
4. $C_6H_{11адс} + D_{адс} = C_6H_{10адс} + \underline{HD}$	0	1	1	1	1	1
5. $C_6H_{10адс} + D_{адс} = C_6H_9адс + \underline{HD}$	0	1	1	1	1	1
6. $C_6H_9адс + D_{адс} = C_6H_8адс + \underline{HD}$	0	0	1	1	1	1
7. $C_6H_8адс + D_{адс} = C_6H_7адс + \underline{HD}$	0	0	1	1	1	1
8. $C_6H_7адс + D_{адс} = C_6H_6адс + \underline{HD}$	0	0	0	1	1	1
9. $C_6H_6адс + D_{адс} = C_6H_5адс + \underline{HD}$	0	0	0	1	1	1
10. $C_6H_5адс + D_{адс} = C_6H_4адс + \underline{HD}$	0	0	0	0	1	1
11. $C_6H_4адс + D_{адс} = C_6H_3адс + \underline{HD}$	0	0	0	0	1	1
12. $C_6H_3адс + D_{адс} = C_6H_2адс + \underline{HD}$	0	0	0	0	0	1
13. $C_6H_2адс + D_{адс} = C_6Hадс + \underline{HD}$	0	0	0	0	0	1
14. $C_6H_{11адс} + D_{адс} = \underline{C_6H_{11}D}$	1	0	0	0	0	0
15. $C_6H_{10адс} + D_{адс} = \underline{C_6H_{10}D_2}$	0	1	0	0	0	0
16. $C_6H_9адс + D_{адс} = \underline{C_6H_9D_3}$	0	0	1	0	0	0
17. $C_6H_8адс + D_{адс} = \underline{C_6H_8D_4}$	0	0	0	1	0	0
18. $C_6H_7адс + D_{адс} = \underline{C_6H_7D_5}$	0	0	0	0	1	0
19. $C_6H_6адс + D_{адс} = \underline{C_6H_6D_6}$	0	0	0	0	0	1

* Подчеркнуты соединения, выделяющиеся в газовую фазу; стадии 3÷19 предполагаются медленными. Маршруты VII—XII для краткости опущены, как и дальнейшие стадии 20, 21.

Полученная модель фактически впервые связывает кинетические закономерности обмена в углеводородах с характером изотопного распределения и механизмом этих многомаршрутных реакций.

3. Реакции дегидрирования

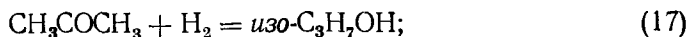
В работах ¹⁰⁴⁻¹⁰⁶ подробно изучены закономерности дегидрирования изопропанола в ацетон на никеле в области обратимости реакции (130—200°).



Хотя эта реакция многократно использовалась разными исследователями как модельная, точные кинетические данные о ней в литературе ранее фактически отсутствовали. Кинетические закономерности реакции оказались весьма своеобразными. Реакция тормозится одним из продуктов — ацетоном, но заметно ускоряется другим — водородом, скорость процесса, измеренная по монопараметрическому плану⁵⁰, пропорциональна концентрации спирта. На рис. 6 сопоставлены скорости дегидрирования и изотопного обмена в спирте и ацетоне.

Скорость суммарного изотопного обмена в спирте примерно в три раза превышает скорость дегидрирования; последняя приблизительно такая же, как и скорость изотопного обмена водорода гидроксильной группы. Характер изотопного распределения в продуктах обмена (по ИК- и ЯМР-спектрам) и приводимые ниже результаты измерений кинетических изотопных эффектов указывают, что промежуточная енольная перегруппировка здесь не происходит. В табл. 4 приведены величины

кинетических изотопных эффектов β при замене протия на дейтерий в прямой или в обратной реакции гидрирования ацетона:



здесь значения β определялись как отношение скоростей реакций соединений с легким (r_{H}) и тяжелым (r_{D}) изотопом при одних и тех же начальных условиях и одинаковом составе реакционной смеси:

$$\beta = r_{\text{H}}/r_{\text{D}}. \quad (18)$$

Как видно из табл. 4, при замещении протия на дейтерий в радикале спирта изотопный эффект практически отсутствует, но он значителен

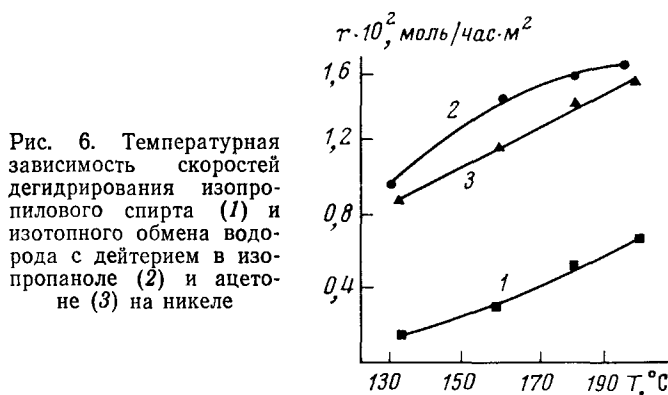


Рис. 6. Температурная зависимость скоростей дегидрирования изопропилового спирта (1) и изотопного обмена водорода с дейтерием в изопропанол (2) и ацетоне (3) на никеле

при замещении в гидроксильной группе. Это может рассматриваться как доказательство того, что в медленной стадии участвует водород гидроксильной группы (в подтверждение данных по изотопному обмену), а стадии адсорбции и десорбции — быстрые.

ТАБЛИЦА 4

Кинетические изотопные эффекты β в реакциях дегидрирования изопропанола и гидрирования ацетона на никеле при 200°

Реакция	β	Реакция	β
$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH} = \text{C}_3\text{H}_6\text{O} + \text{H}_2$ $\text{C}_3\text{H}_7\text{OD} = \text{C}_3\text{H}_6\text{O} + \text{HD}$	3,4	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O} + \text{H}_2 = \text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ $\text{C}_3\text{D}_6\text{O} + \text{H}_2 = \text{C}_3\text{D}_6\text{HONH}$	1,0
$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH} = \text{C}_3\text{H}_6\text{O} + \text{H}_2$ $\text{C}_3\text{D}_7\text{OH} = \text{C}_3\text{D}_6\text{O} + \text{HD}$	1,1	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O} + \text{H}_2 = \text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ $\text{C}_3\text{H}_6\text{O} + \text{D}_2 = \text{C}_3\text{H}_6\text{DOD}$	0,8
$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH} = \text{C}_3\text{H}_6\text{O} + \text{H}_2$ $\text{C}_3\text{D}_7\text{OD} = \text{C}_3\text{D}_6\text{O} + \text{D}_2$	4,3	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O} + \text{H}_2 = \text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ $\text{C}_3\text{D}_6\text{O} + \text{D}_2 = \text{C}_3\text{D}_7\text{OD}$	0,8
		$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH} = \text{C}_3\text{H}_6\text{O} + \text{H}_2$ (в избытке H_2) $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH} = \text{C}_3\text{H}_6\text{O} + \text{H}_2$ (в избытке D_2)	3,5

Сильный изотопный эффект при замене избытка водорода на дейтерий в реакции дегидрирования изопропанола подтверждает участие в ней водорода, в соответствии с кинетическими данными. Наблюдаемые обратные величины изотопных эффектов $\beta < 1$ в реакции (17) обусловлены ее спецификой, аналогичной отмеченной выше для гидрирования ароматических углеводородов. Сопоставление скорости реакции (16) со скоростью реакции (11), при осуществлении ее в тех же условиях, так-

же показало невозможность медленных стадий десорбции и адсорбции водорода.

Совокупности приведенных данных отвечает следующая двухмаршрутная схема 6, предусматривающая одновременно осуществление процесса через медленное отщепление водорода гидроксильной группы непосредственно из адсорбированного спирта, преобладающее при небольших концентрациях поверхностного водорода; с увеличением его концентрации гидрирование происходит в основном благодаря медленному взаимодействию газообразного спирта с поверхностным водородом.

Схема 6

Стадии	Стехиометрические числа стадий по маршрутам	
	I	II
1. $\text{H}_2 = 2\text{H}_{\text{адс}}$	-1	0
2. $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_{\text{газ}} = \text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_{\text{адс}}$	1	0
3. $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_{\text{адс}} = \text{CH}_3\text{CH}(\text{O})\text{CH}_{\text{адс}} + \text{H}_{\text{адс}}$ (медленно)	1	0
4. $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_{\text{газ}} + \text{H}_{\text{адс}} = \text{CH}_3\text{CH}(\text{O})\text{CH}_{\text{адс}} + \text{H}_2$ (медленно)	0	1
5. $\text{CH}_3\text{CH}(\text{O})\text{CH}_{\text{адс}} = \text{CH}_3\text{COCH}_{\text{адс}} + \text{H}_{\text{адс}}$	1	1
6. $\text{CH}_3\text{COCH}_{\text{адс}} = \text{CH}_3\text{COCH}_{\text{газ}}$	1	1

Из этой схемы вытекает кинетическое уравнение, наилучшим образом (по сравнению со всеми другими проверенными уравнениями) описывающее опытные данные:

$$r = k \frac{P_1 (1 + k^* P_{\text{H}_2}^{0,5}) \gamma}{1 + k_1 P_{\text{ац}} + k_2 P_{\text{ац}} P_{\text{H}_2}^{0,5} + k_3 P_{\text{H}_2}^{0,5}}, \quad (19)$$

где $P_{\text{ац}}$ — парциальное давление ацетона, γ — поправка на влияние обратной реакции (единицей в знаменателе нельзя пренебречь только для описания начальной фазы реакции, при очень малых $P_{\text{ац}}$). Как видно, ускоряющее действие водорода естественно объясняется в рамках этой схемы: он может удерживаться поверхностью либо при восстановлении, либо в ходе реакции. Аналогичная картина наблюдалась при дегидрировании циклогексана^{107–109} и изоамиленов¹¹⁰ на палладии.

Приведенные результаты позволяют также охарактеризовать кинетическую модель реакции гидрирования ацетона¹¹¹. Она соответствует обращенной схеме 6 и уравнению

$$r = k \frac{\overline{P_{\text{ац}} P_{\text{H}_2}} (1 + k^* P_{\text{H}_2}^{0,5}) \gamma}{1 + k_1 P_{\text{ац}} + k_2 P_{\text{ац}} P_{\text{H}_2}^{0,5} + k_3 P_{\text{H}_2}^{0,5}}. \quad (20)$$

В области необратимости, при более низких температурах (до 90°), скорость реакции (17) описывается, по данным¹¹², другим уравнением

$$r = k \frac{P_{\text{ац}} P_{\text{H}_2}}{(1 + k_1 P_{\text{ац}} + k_2 P_{\text{ац}} P_{\text{H}_2}^{0,5} + k_3 P_{\text{сп}}) (1 + k^* P_{\text{H}_2}^{0,5})}, \quad (21)$$

а на медном катализаторе — уравнением

$$r = k \frac{P_{\text{ац}}^2 P_{\text{H}_2}}{(1 + k_1 P_{\text{ац}} + k_2 P_{\text{ац}} P_{\text{H}_2}^{0,5} + k_3 P_{\text{сп}})^2} \quad (22)$$

($P_{\text{сп}}$ — парциальное давление спирта).

Таким образом, комплексное кинетическое исследование дегидрирования изопропанола на никеле в области обратимости позволило получить взаимно согласующиеся результаты и выявить сложную картину реакции, ранее считавшейся весьма простой. Выводы о закономерностях этого процесса, однако, не могут быть обобщены на другие реакции дегидрирования. Так, в комплексном исследовании селективного дегидрирования циклогексанола в циклогексанон на медно-магниевом катализаторе



при 210—270° были получены совсем другие результаты^{113–115}, что свидетельствует о существенном различии кинетических моделей. Скорость реакции (23) уже не зависит от концентрации водорода, нет пропорциональной зависимости скорости процесса от концентрации исходного вещества, но также появляется торможение кетоном. Результаты измерений кинетических изотопных эффектов в прямой и обратной реакциях представлены в табл. 5.

ТАБЛИЦА 5
Кинетические изотопные эффекты (β) в реакциях дегидрирования циклогексанола и гидрирования циклогексанола при 240°

Реакция	β
$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH} = \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O} + \text{H}_2$	1,0
$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OD} = \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O} + \text{HD}$	
$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OD} = \text{C}_6\text{H}_9\text{DO} + \text{H}_2$	
$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH} = \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O} + \text{H}_2$ (в избытке H_2)	1,0
$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH} = \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O} + \text{H}_2$ (в избытке D_2)	
$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O} + \text{H}_2 = \text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH}$	1,3
$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O} + \text{D}_2 = \text{C}_6\text{H}_{10}\text{DOD}$	

Видно, что изотопный эффект отсутствует при замещении водорода гидроксильной группы и при проведении реакции в атмосфере дейтерия, но имеет место в обратной реакции. Опыты по изотопному обмену показали, что скорость обмена гидроксильного водорода более высока, чем скорость реакции.

Скорость процесса (23) отвечает следующему кинетическому уравнению

$$r = k \frac{P_1 \gamma}{(P_1 + k' P_{\text{кет}})^m} \quad (24)$$

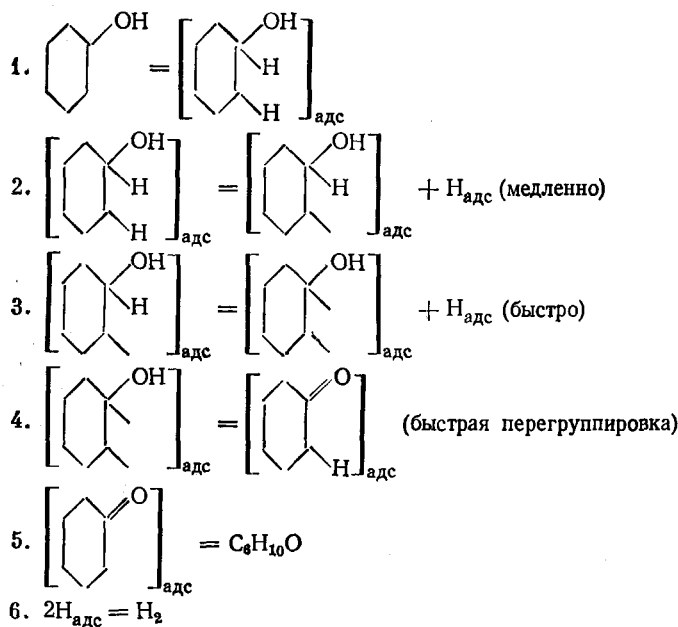
$$m = 0,5 \div 0,6,$$

где $P_{\text{кет}}$ — парциальное давление циклогексанона, и схеме 7.

Схема 7 предусматривает протекание реакции через медленное отщепление β -водорода и быструю енольную перегруппировку.

Таким образом, изменение структуры молекулы и переход к другому металлическому катализатору при одном и том же общем характере реакции существенно влияют на вид и свойства кинетической модели. Для дегидрирования углеводов кинетические модели также имеют совсем другую форму^{116–118}. Это еще раз показывает, что процессы дегидрирования не могут быть охвачены общей кинетической моделью, что предполагалось ранее некоторыми авторами.

Схема 7



4. Глубокое окисление микропримесей органических веществ

Закономерности этих реакций исследовались на примере окисления микропримесей *n*-пентана и бензола и их смесей^{119, 120} в присутствии алюмоплатинового катализатора и платиновой фольги при 100—350° в широком интервале условий.

Скорость глубокого окисления бензола выражается уравнением

$$r = \frac{kP_1P_{\text{O}_2}^{0,5}}{(1 + k_1P_1 + k_2P_1P_{\text{O}_2}^{0,5} + k_3P_{\text{H}_2\text{O}}P_{\text{O}_2}^{-0,5})^2}; \quad (25)$$

при достаточно больших концентрациях кислорода ($P_{\text{O}_2} \geq 0,1$ атм)

$$r = kP_1/(1 + k'P_1)^2. \quad (26)$$

При 130° и выше частично реализуется гетерогенно-гомогенный характер процесса (доказанный тормозящим влиянием насадки в реакторе с виброожиженным слоем катализатора¹²¹ и непосредственно методом раздельного калориметрирования¹²²), что приводит к появлению дополнительных слагаемых в уравнениях (25) и (26). Это — достаточно редкий случай; обычно гомогенное продолжение реакций окисления органических соединений (вообще наблюдаемое не часто) возникает лишь при 400—600°^{123, 124}. Выше 240° реакция переходит во внешне-диффузионную область. Кинетический изотопный эффект при замене бензола на дейтеробензол здесь отсутствует; следовательно, в медленных стадиях процесса, по-видимому, не происходит разрыва связей С—Н. Схема процесса предусматривает одновременное осуществление его по четырем независимым маршрутам: чисто гетерогенному (через последовательный окислительный крекинг на поверхности платины, покрытой кислородом, с медленными стадиями превращений ароматических связей

в обычные); гетерогенно-гомогенному (с переходом промежуточных кислородных комплексов бензола в объем и их дальнейшими взаимодействиями с молекулярным кислородом), а также через два «пустых» маршрута дезактивации радикалоподобных соединений в объеме.

Закономерности глубокого окисления *n*-пентана оказываются совсем другими; гомогенное продолжение реакции не имеет места, данные о кинетических изотопных эффектах указывают на медленные стадии разрыва связей C—H, скорость процесса описывается уравнением

$$r = kP_1, \quad (27)$$

отвечающим схеме, которая предусматривает медленную диссоциативную адсорбцию пентана на окисленной поверхности платины.

При совместном окислении обоих углеводородов пентан не влияет на окисление бензола; в малых концентрациях бензол не влияет на окисление пентана до некоторой критической концентрации, после чего бензол резко тормозит окисление пентана. Скорость окисления пентана в присутствии бензола характеризуется уравнением

$$r = k \frac{P_1}{(1 + k'P_{C_6H_6})^2}, \quad (28)$$

соответствующим кинетическим моделям раздельного окисления.

Приведенные примеры показывают, что точные комплексные исследования приводят к исключительно многообразным и специфическим кинетическим моделям для разных классов реакций и катализаторов.

IV. НЕСТАЦИОНАРНЫЕ КИНЕТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ

Рассмотренные выше кинетические модели характеризовали стационарное или квазистационарное протекание реакций. В таких режимах концентрации возникающих и разлагающихся в ходе процесса промежуточных соединений сохраняются в заданных условиях неизменными, отвечая данным постоянным величинам концентраций компонентов реакции, а при изменениях последних успевают принимать новые соответствующие значения. Часто стационарные режимы могут нарушаться, вследствие чего каталитические процессы будут протекать нестационарно. Эти нарушения, в частности, обусловлены разработкой катализатора на начальных этапах реакции, постепенным блокированием поверхности побочными продуктами, воздействием реакционной системы, изменениями, связанными с переходами к другим режимам, а также другими факторами, вызывающими колебания или закономерные изменения активности катализаторов^{125–127}.

Анализ показывает возможность возникновения более чем одного стационарного режима (состояния) процесса в кинетической области, в зависимости от его механизма и характера кинетической модели^{128–132}. Необходимым условием для этого является наличие стадий взаимодействия между собой разных промежуточных соединений^{128–132, 164–168}. Множественность стационарных режимов наблюдалась экспериментально, например для реакции взаимодействия окиси углерода с водородом на никеле¹⁴¹.

Для достижения стационарного режима требуется некоторое время релаксации скорости реакции^{126, 133, 167, 168}. Оно, в соответствии с условиями Франк-Каменецкого¹⁶⁹, должно быть значительно меньше времени протекания реакции, и зависит от условий процесса, его механизма и соотношения скоростей стадии (Белоусов¹⁷⁰ называет время релаксации

продолжительностью собственно-нестационарного состояния). Как показано Темкиным^{126, 167, 168}, время релаксации в общем случае составляет некоторую долю от «времени оборота реакции» — обратной величины «числа оборотов реакции»⁴¹ (т. е. количества превратившихся в единицу времени молекул, отнесенного к числу активных мест поверхности катализатора).

Время релаксации характеризует продолжительность достижения стационарного режима, обусловленную спецификой стадийности процесса и его механизма, но не другими воздействиями, вызванными влиянием реакционной системы на катализатор и побочными факторами. Релаксация вследствие таких «сторонних воздействий»^{126, 168} может быть значительно более длительной, чем время самой реакции, и тогда процесс будет осуществляться целиком в нестационарном режиме. Подобная ситуация возникает, например, в процессе окисления этилена на серебре¹⁷¹ вследствие модифицирующих эффектов кислорода, проникающего в приповерхностный слой катализатора.

Поэтому экспериментальные исследования процессов в нестационарных режимах, как с целью нахождения времени релаксации в зависимости от разных факторов, так и для выяснения других характеристик, могут служить эффективным путем получения кинетических моделей, необходимым для более полного описания закономерностей каталитических процессов. Некоторые такие подходы описаны в литературе, например^{42, 43, 133–139, 172–175}. Так, определение пределов воспламенения реакции синтеза спиртов при переходе ее из кинетической во внешне-диффузионную область было использовано для описания скорости этого процесса¹³³. Изучение явлений потухания в зависимости от разных факторов при переходе реакции окисления аммиака на неплатиновом катализаторе из внешне-диффузионной в кинетическую область позволило получить кинетическое уравнение реакции¹³⁹. Нестационарные эффекты в реакциях окисления аммиака и сернистого газа были изучены в работах^{174, 175} с помощью электротермографического метода. Определение параметров нестационарных кинетических моделей окисления окиси углерода на платине и трехокси лантана, с анализом этих моделей, проведено в работах^{128, 176, 177}. Кинетические закономерности реакции окисления водорода на никеле в условиях возникновения устойчивых автоколебаний системы, имеющих химическую природу, изучены Слинько с сотр.^{142, 178, 179}.

Получены также нестационарные кинетические модели процессов гидрохлорирования ацетилен¹⁴³, окисления пропилен¹⁴⁴ и его окислительно-аммонолиза¹⁴⁴. Для такой модели Гельбштейн с сотр.¹⁴⁴ привлекли развитые ранее¹⁸⁰ представления о приповерхностном «реакционном слое» катализатора, где происходит ионизация кислорода и перенос его от одних центров к центрам другого типа. Как считают авторы¹⁴⁴, толщина этого слоя определяет протекание процесса в том или другом режиме. При малой толщине слоя закономерности стационарного и нестационарного протекания реакции совпадают.

Ряд нестационарных кинетических моделей установлен для описания процессов дегидрирования углеводородов с учетом блокирования катализаторов коксом^{116, 117, 145–147, 181–183} (хотя и не все из этих моделей достаточно обоснованы). Обзор ранее предложенных моделей дегидрирования углеводородов с четырьмя атомами углерода на алюмохромовых катализаторах дан в¹⁸⁴.

Для одностадийного дегидрирования бутана на алюмохромовом катализаторе в работе¹⁴⁵ предложена кинетическая модель (без обоснования ее стадийными схемами), учитывающая скорости превращения в бу-

тилены (r_1), бутиленов в бутadiен (r_2), крекинг бутана (r_3), коксообразование из обоих углеводородов (r_4 и r_5) при 570—630°:

$$r_1 = k_1(1 - c/c_{\max}) P_1 \gamma / M^2, \quad (29)$$

$$r_2 = k_2(1 - c/c_{\max})^2 P_{C_4H_6} \gamma / M^2, \quad (30)$$

$$r_3 = k_3(1 - c/c_{\max}) P_1 / M, \quad (31)$$

$$r_4 = k_4 P_{C_4H_6} / M^2, \quad (32)$$

$$r_5 = k_5 P_{C_4H_6} / M^2, \quad (33)$$

где M зависит от концентрации всех компонентов реакции, а скорость основных реакций зависит от величины свободной от кокса поверхности (c и c_{\max} — текущая концентрация кокса и концентрация, соответствующая монослойному покрытию).

В работе ¹⁴⁸ уточнены зависимость скорости процесса от количества кокса и влияние концентрации кислорода ω в приповерхностном слое катализатора, которая изменяется за счет медленной диффузии кислорода в ходе предварительной обработки и в течение самой реакции:

$$r_1 = k_1 \omega e^{-ac} P_1 \gamma / (1 + k' P_1)^2, \quad (34)$$

$$r_3 = k_3 P_1, \quad (35)$$

$$r_4 = k_4 P_{C_4H_6}, \quad (36)$$

$$r_5 = k_5 \omega P_{C_4H_6} / P_{H_2}. \quad (37)$$

В условиях опытов (535—585°) превращение бутиленов в бутadiен оказывается равновесным, а изменения величин ω определяются уравнениями диффузии в твердом теле. Подобная же экспоненциальная зависимость скорости процесса от концентрации кокса характеризует кинетические модели дегидрирования бутана, а также изопентана на другом алюмохромовом катализаторе ^{147, 185}. Для дегидрирования изобутана в изобутилен на алюмохромовом катализаторе ¹⁴⁶ справедливо кинетическое уравнение, аналогичное уравнению (29) при $M=1$, которому соответствует линейное падение скорости реакции по мере возрастания концентрации кокса.

При изучении кинетики дегидрирования изоамиленов в изопрен на цинк-хромовом катализаторе ^{146—148, 186} при 540—620°, с применением ¹⁴C и дейтерия, было найдено уравнение

$$r = k^* \frac{P_1 \gamma}{(P_1 + k' P_{C_4H_6})^{0.5}}. \quad (38)$$

Здесь константа k^* в общем случае зависит от изменения свободной энергии системы ΔG_x при данной степени превращения x , которая влияет на свободную энергию каталитической поверхности (что учитывается множителем a), а также от количества кокса;

$$k^* = k(1 - lc/c_{\max}) e^{-a\Delta G_x/RT} \quad (39)$$

(l — переменный множитель, близкий к нулю, а при $c=c_{\max}$ равный единице), причем $a \approx 1$. Это уравнение отвечает схеме, учитывающей медленное отщепление водорода от наиболее реакционноспособного изомера — 2-метилбутена-2, с установлением равновесия изомеризации. Изме-

нения свободной энергии резко влияют на скорость процесса, вызывая значительные ее изменения при небольшом возрастании степени превращения.

Та же реакция на никель-фосфатном катализаторе описывается более сложной кинетической моделью¹⁸¹⁻¹⁹³, характеризующей скорости дегидрирования (r_1), образования легких углеводородов из изоамиленов (r_2), коксообразования (r_3) в интервале температур 580—680°, а также скорость регенерации катализатора (r_6):

$$r_1 = k_1 \frac{P_1 \gamma}{c^{2/3} + k' P_{C_6H_8}}, \quad (40)$$

$$r_2 = k_2 \frac{P_1}{c^{2/3} + k' P_{C_6H_8}}, \quad (41)$$

$$r_3 = \frac{k_3 P_1 + k_3^* P_{C_6H_8}}{c^{2/3} + k' P_{C_6H_8}} + \frac{k_3' P_1 + k_3'' P_{C_6H_8}}{(c^{2/3} + k' P_{C_6H_8})^{0.5}} c^{2/3} e^{-ac}, \quad (42)$$

$$r_6 = k_6 \frac{P_{O_2} c^{2/3}}{P_{O_2} + k_6' c^{2/3}}. \quad (43)$$

Эти уравнения вытекают из общей стадийной схемы (т. е. не являются эмпирическими), предусматривающей протекание реакции через равновесные стадии изомеризации, медленное последовательное отщепление водорода от адсорбированных изоамиленов, расщепление их, коксообразование на свободной, а также занятой коксом поверхности. Полученные экспериментально величины кинетических изотопных эффектов¹⁸³ согласуются с данной схемой.

Кинетические закономерности реакций крекинга в нестационарных режимах, обусловленных падением активности катализатора за счет блокирования активных мест поверхности, рассматриваются Войцеховским (см. обзор¹⁸⁷) на основе развитых им представлений. Эти представления относятся лишь к самым простейшим случаям заранее постулированных механизмов и приводят к неавтономным моделям, зависящим от времени. Требование независимости модели от времени весьма важно для ее практического использования¹⁴⁰. Модели падения активности обсуждаются и в ряде других работ, например в¹⁸⁸⁻¹⁹². Нестационарные изменения могут возникать вследствие перестройки активных мест поверхности катализаторов в ходе реакции и образования поверхностных фаз. Кинетика таких процессов в общем виде рассмотрена в работе¹⁹³.

Формальное кинетическое описание реакции в стационарном и нестационарном режимах, естественно, может существенно различаться. Некоторые простейшие случаи таких изменений и переходов от одного режима к другому обсуждаются в работах^{170, 194}. В этих работах, однако, кроме собственно-нестационарного состояния (см. выше) рассматривается лишь нестационарно-химическое состояние, отвечающее приведению химического состава катализатора в соответствие с составом газовой фазы, после установления адсорбционного равновесия. Такое ограничение исключает общность подхода к этому вопросу.

Если процессы, соответствующие установлению стационарного режима в ходе релаксации скорости реакции, рассматриваются при неизменном числе активных мест поверхности катализатора, то все «сторонние» нестационарные процессы, обусловленные влиянием каких-либо

других факторов (воздействие реакционной системы и др.), как правило, связаны с изменениями количества или качества активных участков. Механизм таких изменений в большинстве случаев недостаточно ясен, а математическое описание, учитывающее эти изменения в кинетических моделях, значительно более сложно, чем описание стационарных случаев. Поэтому для изучения кинетики нестационарных процессов необходимо дальнейшее развитие методов эксперимента и подходов к интерпретации и описанию результатов. Последнее существенно также вследствие практической значимости нестационарных режимов, которые в частности могут возникать, например, в процессах с псевдооживленным слоем катализатора или с движущимся слоем. Возможность нестационарных изменений и эффективность таких, пусть даже кратковременных нестационарных режимов, оказывающихся более выгодными, чем стационарные^{127, 128}, делает весьма актуальными исследования, направленные на получение и интерпретацию нестационарных кинетических моделей.

Вместе с тем, поскольку основная часть каталитических процессов в промышленности в настоящее время реализуется в стационарных режимах, в равной степени необходимы дальнейшие работы по изучению закономерностей процессов в стационарных условиях и получению стационарных кинетических моделей. Оба направления должны естественно дополнять друг друга, разумеется, в тех случаях, когда нестационарные эффекты реальны, актуальны и полезны. Поиски таких нестационарных эффектов также могут оказаться чрезвычайно полезными, что несколько не снижает важность и информативность стационарных моделей, переход от которых к механизму процесса может быть более простым и результативным.

Проблемы нестационарной кинетики могли бы составить предмет отдельного обзора.

V. ОПТИМАЛЬНЫЕ КИНЕТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ

Каждая кинетическая модель должна отражать реальные специфические свойства изучаемой системы реакция — катализатор в данных условиях. Если рассмотреть в общем виде кинетическое уравнение реакции по каждому из маршрутов, то оно может быть представлено⁴⁸ в виде произведения начальной скорости r_0 («уровень реакции») и функции от степени превращения $\Phi(x)$ (нормированной к единице), определяющей форму кинетической модели:

$$r = r_0 \Phi(x). \quad (44)$$

Уровень r_0 зависит от начальных условий, количества катализатора, его активности и адсорбционной способности, а также от конкретного вида кинетического уравнения, к которому весьма чувствительна функция $\Phi(x)$ (см. рис. 7). Из рис. 7 видно, что изменения величин r по сравнению с r_0 , определяемые изменениями $\Phi(x)$ в ходе процесса, от $x=0$ до $x \approx 1$, будут наименьшими в случае реакции нулевого порядка. Для других кинетических зависимостей имеет место закономерное снижение скорости реакции, более резкое для реакций высших порядков и при сильном торможении реакции ее продуктами. Возможны и экстремальные зависимости, которые здесь можно не обсуждать, так как это не изменит наших выводов.

Таким образом, форма кинетической модели, задаваемая кинетическим уравнением, описывает характер изменений скорости процесса на

всем его протяжении, в стационарном режиме. С этой точки зрения можно говорить об оптимальной форме кинетической модели, отражающей наиболее выгодный характер изменений скорости реакции на всем ее протяжении. Поскольку для практического применения интересны большие или максимально возможные конверсии (при заданной селективности), наиболее выгодным будет наименьшее падение величин скорости реакции по сравнению с начальным ее значением по мере возрастания степени превращения. Форма кинетической модели, характеризующая наименьшие изменения скорости реакции с возрастанием

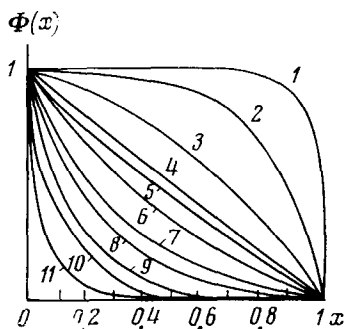


Рис. 7. Зависимость формы $\Phi(x)$ от степени превращения для разных кинетических уравнений $r = kP_1^n/P_{\text{прод}}^m$:
 1— $m=0$, $n=0$; 2— $n=0,3$; 3— $n=0,5$;
 4— $n=1$; 5— $n=1,5$; 6— $n=2$; 7— $n=3$;
 8— $m=n=0,5$; 9— $m=0,5$; $n=2$;
 10— $n=0,5$; $m=1$; 11— $n=m=1$

степени превращения при прочих равных условиях, и может рассматриваться как оптимальная. Из изложенного ясно, что оптимальной должна быть форма, описывающая реакции нулевого порядка или другие, близкие к этому зависимости, при которых снижение скорости реакции в ходе процесса будет наименьшим по сравнению с теми, которые отвечают другим, возможным в данной системе кинетическим уравнениям¹⁴⁹.

Однако оптимальность формы модели еще не свидетельствует об оптимальности этой модели в целом, что зависит от наложения различных факторов. Если по-прежнему ограничиться одним стехиометрическим маршрутом реакции, то при заданной активности катализатора и оптимальности формы кинетической модели последняя окажется оптимальной в целом, когда уровень r_0 будет выше, чем соответствующий другим кинетическим моделям.

Итак, оптимальной можно считать такую модель, которая адекватно описывает изменения скорости реакции в ходе процесса, минимальные по сравнению с начальным уровнем r_0 , причем это значение r_0 больше других возможных значений, получающихся при иных моделях для заданных условий и активности катализатора. Трактующая таким образом оптимальность, зависит от внутренних закономерностей процесса, обуславливающих данную кинетическую модель. Следовательно, речь может идти о кинетически оптимальных механизмах реакции, из которых вытекают оптимальные кинетические модели. Тогда кинетически оптимальным будет механизм реакции (зависящий от ее условий и свойств катализатора), который обеспечивает оптимальность вытекающей из него кинетической модели, т. е. наиболее выгодные форму модели и начальную скорость процесса. Отсюда следует, что при подборе катализатора целесообразно учитывать, может ли он обеспечить скорость процесса, величина и изменения которой отвечают оптимальной кинетической модели или близким к ней.

Анализ кинетических зависимостей, вытекающих из различных возможных стадийных схем процесса и соотношений скоростей стадий, вместе с приближенной оценкой констант скоростей элементарных стадий методом переходного состояния, может указать, какие модели при заданной энергии активации в данных условиях окажутся оптимальными или близкими к ним. Такой анализ оптимальности моделей мог бы быть одним из этапов подбора катализаторов с рассмотрением тех же возможных свойств и состава, которые бы обеспечили желаемый кинетически оптимальный механизм.

Оценка ¹⁴⁹ показывает, что наиболее выгодной форме модели, т. е. близости реакции к нулевому порядку, в большинстве случаев соответствует и наиболее высокий уровень r_0 при заданной энергии активации, если реакция протекает через медленные стадии поверхностного взаимодействия или десорбции (энтропия активации равна нулю или больше его). Начальные скорости при разных формах моделей оказываются весьма различными, и переход от уравнения нулевого порядка к другим уравнениям настолько изменяет уровень r_0 , что влияние его уменьшения на величину скорости реакции может быть скомпенсировано лишь неправдоподобно большим снижением энергии активации.

ТАБЛИЦА 6

Оптимальность кинетических моделей некоторых реакций ¹⁴⁹

Реакция	Характеристика модели	Примечание
Изомеризация циклогексена в метилциклопентан на цеолите CaY (0,5% Pt); 268—320°; 13—17 атм ¹⁵⁰	Уравнение нулевого порядка, отвечающее быстрому образованию $C_6H_{10адс}$ и медленному его превращению в $C_6H_8CH_{задс}$	Модель близка к оптимальной
Гидрирование бензола на никеле; 90—150°; 1 атм ^{74, 100}	Наблюдаемое уравнение $r = kP_{H_2}^{0,5}$ ближе к уравнению нулевого порядка, чем возможные другие; оно соответствует медленному превращению $C_6H_{7адс}$ в $C_6H_{7адс}$ ¹⁵¹	Модель ближе к оптимальной в этих условиях, чем другие модели
Окисление водорода на окисных катализаторах (окислы Sn, Mo, W, Cd, Mn, V, Co, Cr, Cu, Ni) ^{152, 153}	Скорость процесса описывается уравнением 1-го порядка по водороду, оно отвечает окислительно-восстановительному механизму, либо другим стадийным механизмам	Модель ближе к оптимальной, чем соответствующая нестадийным схемам модель

В табл. 6 представлены результаты анализа ¹⁴⁹ некоторых простых моделей на оптимальность, с использованием литературных данных ^{74, 100, 150—153}.

Приведенные в табл. 6 кинетические модели оказываются более близкими к оптимальным, чем другие модели для тех же реакций в иных условиях или на других катализаторах. Так, например ¹⁴⁹, скорость изомеризации циклогексена если бы реакция протекала одностадийно (т. е. по другой модели), описывалась бы уравнением не нулевого порядка (как в приведенной выше модели), а первого порядка, со значениями r (при той же энергии активации, наблюдаемой на опыте и в тех же условиях) на много порядков меньше. Следовательно, модель, оптимальная по форме здесь соответствует и более высокой начальной скорости реакции.

Для реакции гидрирования бензола показано^{48, 74}, что скорость процесса в данных условиях, характеризующая приведенной в табл. 6 моделью, оказывается более высокой, чем при описании процесса другими кинетическими уравнениями $r = kP_1P_{H_2}$ или $r = kP_1^{0.5}P_{H_2}^3$.

Анализ¹⁴⁹ приводит также к выводу, что скорость реакции, соответствующая, например, механизму Парравано¹⁹⁵ (медленная стадия — адсорбция водорода и последующее быстрое взаимодействие его с бензолом из газовой фазы), описывалась бы более сложной кинетической зависимостью и была бы примерно на 8 порядков ниже, чем для приведенной в табл. 6 модели. Если бы выполнялся механизм Кагана⁹⁶ (медленное образование циклогексадиена, с последующим быстрым диспропорционированием), то кинетическое уравнение для такой модели также было бы сложным, с более резким падением скорости реакции по сравнению с начальной, а значения r в заданных условиях при данной энергии активации — на порядок меньше, чем для модели табл. 6¹⁴⁹.

По данным¹⁵², скорость реакции окисления водорода на трехокиси вольфрама, в условиях, когда уравнение первого порядка (более близкое к оптимальным, чем другие наблюдаемые кинетические зависимости) не выполняется, оказывается на порядок меньше, чем на том же катализаторе при выполнении этого уравнения. Сравнение энтропии активации окислительных реакций, проведенное Боресковым¹⁵⁴, также показывает, что она значительно выше при окислительно-восстановительной схеме, чем для одностадийного протекания реакции. Форма кинетической модели также значительно менее выгодна¹⁴⁹ в случае одностадийной схемы. По данным¹⁵³, скорость той же реакции окисления водорода на окиси хрома при 226°, где выполняется кинетическое уравнение с дробным порядком $r = k_0e^{-20000R/TP_{H_2}^{0.6}}$, примерно такова же, как и на V_2O_5 при значительно более высокой температуре (440°), когда справедливо кинетическое уравнение первого порядка $r = k_0e^{-21000/RT}P_{H_2}$ (как видно, в обоих случаях энергии активации имеют близкие значения и не могут служить источником расхождения величин r при сравнимых температурах). Следовательно, при более близкой к оптимальной форме кинетической модели, имеющей место на окиси хрома, величина начальной скорости реакции значительно выше, чем на V_2O_5 , где форма модели дальше от оптимальной.

Количественной характеристикой начального уровня реакции может служить число ее оборотов⁴¹, поскольку оно, как правило, относится к степени превращения, равной нулю. Маатмен¹⁹⁷ рассчитал число оборотов для разных реакций и катализаторов, в ряде случаев приняв, что реакции протекают по уравнению нулевого порядка, с энтропией активации, близкой к нулю. Если бы полученные им значения были бы достаточно обоснованы, то наибольшее число оборотов соответствовало бы как раз оптимальной модели. Так, для крекинга кумола, по расчетам¹⁹⁷, число оборотов реакции на декатионированном цеолите на много порядков больше, чем на алюмосиликатном катализаторе. Следовательно, по Маатмену, несмотря на оптимальную форму кинетических моделей в обоих случаях, они резко отличаются по уровню реакции, и естественно считать оптимальной моделью первую из них. К сожалению, расчеты Маатмена не основаны на точных кинетических данных и информации о механизме реакции.

Приведенные примеры показывают полезность анализа оптимальности кинетических моделей. Поэтому при подборе катализаторов целесообразно анализировать, какие кинетические модели могли бы описывать реакцию на выбираемом катализаторе и какие добавки (если исходить из возможного механизма их действия) могли бы привести к

другим моделям, более близким к оптимальным. Разумеется, такой подход будет весьма упрощенным и односторонним, но при наличии соответствующей информации может принести существенную пользу.

Общее рассмотрение оптимальных условий процесса, которые могут быть предсказаны из формы кинетических моделей, проведено Кольцовым, Бесковым и автором¹⁵⁶ (там же даны ссылки на предшествующие работы).

VI. КИНЕТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ И СЕЛЕКТИВНОСТЬ РЕАКЦИИ

Селективность является одним из важнейших кинетических факторов, характеризующих протекание сложных реакций и определяющих их практическое использование. Селективность может быть выражена отношением суммы скоростей реакции по маршрутам, ведущим к образованию целевого продукта, к сумме скоростей всех превращений исходных веществ в одних и тех же условиях¹⁵⁶ («дифференциальная селективность»¹⁵⁵). Такое отношение характеризует истинную селективность процесса. Так как возникающий целевой продукт может претерпевать побочные превращения, то следует рассматривать кажущуюся селективность^{156, 157}, учитывающую скорость накопления целевого продукта W_j , как алгебраическую сумму скоростей реакции по всем маршрутам его образования и разложения (для данного состава реакционной смеси):

$$S = W_j / W_1, \quad (45)$$

$$P_1^0, P_2^0, \dots = \text{const}, \quad x = \text{const}; \quad T = \text{const},$$

где W_1 — суммарная скорость превращений исходного вещества. Это выражение для реакции в безградиентной системе¹ совпадает с интегральной селективностью — отношением количества образовавшегося целевого продукта к суммарному количеству всех возникающих продуктов.

Изменения селективности в ходе процесса, очевидно, зависят от ее характера, определяемого свойствами кинетической модели и скоростями реакции по разным маршрутам. Эти изменения, обусловленные формой зависимости скоростей реакций от степени превращения, вытекающей из данной кинетической модели, могут быть различны для разных случаев селективности.

Такие случаи отражают параллельную схему процесса (когда выделившийся с катализатора целевой продукт не претерпевает дальнейших превращений), либо последовательную схему (целевой продукт частично вновь возвращается на поверхность и превращается в побочные продукты) или параллельно-последовательную схему (комбинацию предыдущих). Выражение для селективности, охватывающее все эти случаи, вытекает из уравнений (44) и (45)^{156, 157, 158}:

$$S = \left(1 - \eta \frac{\Phi_{\text{III}}(x_{\text{III}})}{\Phi_{\text{I}}(x_{\text{I}})} \right) / \left(1 + \alpha \frac{\Phi_{\text{II}}(x_{\text{II}})}{\Phi_{\text{I}}(x_{\text{I}})} \right). \quad (46)$$

Здесь индексы I, II и III указывают на маршруты образования целевого продукта и соответственно параллельного и последовательного образования побочных продуктов, причем $\alpha = (r_0^{\text{II}}/r_0^{\text{I}}) = \text{const}$ (т. е. начальные скорости реакции по параллельным маршрутам в ходе процесса не изменяются), но $\eta = (r_0^{\text{III}}/r_0^{\text{I}}) \neq \text{const}$ (т. е. начальная скорость реакции по маршруту III непрерывно изменяется за счет изменений концентрации целевого продукта); для параллельной схемы $\eta = 0$, а для последовательной $\alpha = 0$.

Выражение (46) указывает на непосредственную связь формы кинетической модели с изменениями селективности. Из него следует, что не-

изменность селективности в ходе процесса возможна лишь при определенных условиях: а) если реакция по всем маршрутам протекает по уравнению нулевого порядка (мало вероятный случай); б) $\alpha \ll 1$ и $\eta \ll 1$ (т. е. на всем протяжении процесса преобладает реакция по основному маршруту I) и тогда $S \approx 1$; в) при осуществлении процесса по параллельной схеме, если кинетические уравнения по обоим маршрутам одинаковы и торможение продуктами отсутствует.

Следовательно, независимость селективности от конверсии в достаточно широком интервале значений последней, при заметном отличии S от единицы, может отвечать только вполне определенному характеру кинетической модели процесса. Это иллюстрирует, например, рассмотренная выше реакция изотопного обмена в циклогексане, когда ее скорости по всем параллельным маршрутам описываются одинаковыми кинетическими уравнениями (см. рис. 4). В данном случае свойства кинетической модели, характеризуемой одинаковыми кинетическими уравнениями при отсутствии торможения реакции ее продуктами по всем маршрутам, определяют постоянство соотношений между скоростями реакции по этим маршрутам на всем протяжении процесса. Последнее равнозначно постоянству селективности реакции при изменениях степени превращения (что, в свою очередь, должно указывать на параллельное образование всех продуктов, подтверждающая стабильную схему 5). Видно, что селективность в рассмотренном случае служит дополнительным фактором проверки и подтверждения предложенной кинетической модели, определяющей наблюдаемые закономерности селективности (см. также ¹⁸²).

Возрастание селективности в ходе процесса оказывается возможным, если реакция по целевому маршруту тормозится ее продуктами меньше, чем по остальным параллельным маршрутам (например, при окислении цикlopentадиена ¹⁵⁸), или если целевой продукт образуется по нескольким маршрутам, а образование других продуктов тормозится исходным веществом. Последний случай наблюдается при окислительном аммонолизе ксилолов ¹⁵⁹. В этой реакции, например, изофталонитрил образуется из *m*-ксилола по уравнению нулевого порядка, а образование продуктов глубокого окисления тормозится исходным ксилолом, причем такие продукты получают только из исходного ксилола и промежуточно образующегося толунитрила, но не из целевого продукта — изофталонитрила. Поэтому можно ожидать возрастания селективности с увеличением степени превращения; это и наблюдается, что свидетельствует о правильности выбора кинетической модели. В других случаях, как видно из уравнения (46), селективность должна снижаться в ходе процесса, в соответствии с многочисленными данными ¹⁵⁷.

Таким образом, свойства кинетических моделей существенно определяют величину и характер изменений селективности, что может быть использовано при анализе кинетических закономерностей.

Анализ изменений селективности для процессов, описываемых разными степенными кинетическими уравнениями, проведен в книге ¹⁹⁹. Голлодом с сотрудниками ^{200–202} получены и проанализированы выражения селективности, соответствующие кинетическим уравнениям некоторых окислительных реакций. Эти выражения также могут быть использованы при анализе кинетических моделей.

VII. ОЦЕНКА АКТИВНОСТИ КАТАЛИЗАТОРОВ СЛОЖНЫХ РЕАКЦИЙ

Вопросы испытаний, оценки и сопоставления активности катализаторов представляют собой чисто кинетическую проблему, так как единственным объективным критерием каталитической активности является

скорость реакции в заданных условиях при данном составе реакционной смеси^{155, 156, 160, 161}. Для сложных процессов, протекающих в разных направлениях, критерием активности катализаторов может быть скорость накопления целевого продукта¹⁵⁶, т. е. алгебраическая сумма скоростей реакций по независимым маршрутам, ведущим к его образованию и разложению. Так как скорость реакции зависит от степени превращения, то для получения достаточно полных характеристик каталитической активности желательна информация о скоростях накопления целевого продукта при разных составах реакционной смеси и разных конверсиях на границах интервалов заданных параметров процесса.

Для объективных испытаний и сопоставления каталитической активности необходимы точные измерения скорости реакции в отсутствие искажающих эффектов переноса (а в случае невозможности устранения внутренне-диффузионного торможения — с его учетом). Такие испытания целесообразно вести в безградиентных установках. Результаты испытаний могут быть выражены «конверсионными кривыми»⁴⁸ зависимости скорости реакции от степени превращения при заданных начальных условиях процесса.

Проблема проведения испытаний активности катализаторов, работающих в нестационарных условиях, естественно, усложняется. Она требует выявления зависимости активности катализатора от разных факторов, в частности, от длительности непрерывного процесса, зависящей, в свою очередь, от концентрации примесей, изменений состояния катализатора вследствие воздействия реакционной системы и т. п. В этом случае может быть полезным сочетание испытаний в безградиентных установках с нестационарными методиками, предусматривающими одновременный контроль состояния катализатора и его изменений. Такие методы остро нуждаются в разработке и в дальнейшем развитии.

Задача точных испытаний и объективной оценки каталитической активности и селективности, как видно, весьма не легка, а для сложных реакционных систем, например для процессов нефтепереработки, далеко не решена, хотя публикации в этой области имеются^{162, 163}. Однако по своему объему независимо от трудностей, стоящих на ее пути (особенно в случае испытаний катализаторов в нестационарных процессах), эта задача несравнима с проблемой установления кинетических моделей, требующей гораздо больших затрат времени и усилий.

Независимо от этого, дальнейшая разработка новых эффективных и быстрых методов испытаний и оценок активности и селективности катализаторов сложных реакций представляет собой одну из важнейших проблем химической кинетики в гетерогенном катализе.

* * *

В заключение можно отметить, что дальнейшее развитие теории и практики гетерогенного катализа в значительной мере зависит от прочности кинетического фундамента. Основу его составляют информативные кинетические модели различных каталитических процессов. Те ценные сведения, которые могут быть получены из этих моделей, должны помочь проникновению в сущность каталитического действия и расширению практического использования катализа. Для установления таких моделей целесообразно проведение комплексных кинетических исследований. Методы получения кинетических моделей и их анализа, хотя они и достаточно развиты, нуждаются в новых подходах и дальнейшей разработке, особенно для нестационарных процессов. Возможности, открываемые наличием полных, надежных, точных и обоснованных кинетиче-

ских моделей, некоторые из которых были приведены выше, делают задачу их установления и обобщения исключительно важной и необходимой.

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Л. Киперман, Введение в кинетику гетерогенных каталитических реакций, «Наука», М., 1964.
2. С. Л. Киперман, Кинетика и катализ, 13, 625 (1972).
3. L. K. Daraiswami, D. G. Taibl, Catalysis Rev., 10, 177 (1974).
4. М. И. Темкин, в сб. Научные основы подбора и производства катализаторов, Новосибирск, 1964, стр. 46.
5. J. Horiuti, App. N. Y. Acad. Sci., 213, 5 (1973).
6. М. И. Темкин, в сб. Механизм и кинетика сложных каталитических реакций, «Наука», М., 1970, стр. 57.
7. Ч. Н. Саттерфилд, Массопередача в гетерогенном катализе, «Химия», М., 1976.
8. О. А. Малиновская, В. С. Бесков, М. Г. Слинько, Моделирование каталитич. процессов на пористых зернах, «Наука», Новосибирск, 1975.
9. М. Г. Слинько, Моделирование каталитических процессов, «Наука», Новосибирск, 1968; в сб. Моделирование химических процессов и реакторов, т. 1, 1971, стр. 7.
10. G. F. Froment, A. I. Ch. E. Journal, 21, 1041 (1975).
11. Ю. С. Снаговский, Г. М. Островский, Моделирование кинетики гетерогенных каталитических процессов, «Химия», М., 1976.
12. Ю. С. Снаговский, М. М. Стрелец, В. В. Борисов, Г. Д. Любарский, в сб. Каталитические процессы с участием молекулярного водорода. Изд. ИК СО АН СССР, Новосибирск, 1973, стр. 73.
13. Д. З. Левин, Ф. А. Меламед, М. А. Беспрозванный, В. С. Бесков, С. Л. Киперман, М. Г. Слинько, Там же, стр. 81.
14. А. Ермакова, Г. К. Зиганшин, Е. Ф. Стефогло, М. Г. Слинько, Теор. основы хим. технологии, 7, 35 (1973).
15. Е. Ф. Стефогло, А. Ермакова, Н. А. Васюнина, Е. И. Клубуновский, Хим. пром-сть, 1973, 576.
16. J. Pasek, J. Cerny, Chem. Prumsl., 22, 436 (1972).
17. А. А. Безденежных, Н. И. Бать, А. П. Орлов, П. И. Овчинников, И. Я. Тюрчев, в сб. Моделирование химических реакторов, ч. 2, Новосибирск — Киев, 1970, стр. 91.
18. Д. В. Сокольский, К. А. Жубанов, Гидрирование растительных жиров, «Наука», Каз. ССР, Алма-Ата, 1972.
19. Ю. И. Кузнецов, М. Г. Слинько, в сб. Моделирование химических процессов и реакторов, Новосибирск, т. 3, 1972, стр. 5.
20. В. Г. Румянцев, А. В. Шишкин, А. И. Сахаев, М. Е. Баснер, Г. Н. Абаев, Я. Я. Кирнос, А. И. Дукова, В. П. Лаврова, Пром. СК, 1972, № 9, 4; № 10, 8.
21. И. А. Богод, В. Р. Гуревич, Ч. А. Фатали-заде, И. Р. Малютин, в сб. Процессы с участием молекулярного водорода, Изд-во ИК СО АН СССР, Новосибирск, 1973, стр. 143.
22. J. S. Sterret, H. R. Mcleved, Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., 13, 54 (1974).
23. О. М. Виноградова, Г. Ф. Вытнов, О. В. Альтишлльер, Конференция «Химреактор-5», Тезисы докладов, т. 1, Уфа, 1974, стр. 124.
24. В. С. Балакирев, А. Г. Горелик, А. Г. Любарский, В. Н. Малыгин, в сб. Моделирование химических процессов и реакторов, т. 1, Новосибирск, 1971, стр. 170.
25. А. Г. Любарский, В. С. Бесков, А. Г. Горелик, Н. П. Радкевич, Е. В. Ляпин, В. П. Петоян, Там же, стр. 156.
26. R. Adler, K. Hertwig, K.-D. Henkel, Chem. Techn., 24, 600 (1972).
27. М. Г. Слинько, Л. И. Окс, В. Я. Полотнюк, В. С. Шеплев, А. С. Шильман, А. И. Тамарин, В. Е. Калинин, Е. А. Арнольдов, в сб. Моделирование химических процессов и реакторов, т. 2, Новосибирск, 1971, стр. 54.
28. А. И. Образцов, Б. И. Попов, И. П. Шошалевиц, Э. А. Пронина, А. Г. Шевченко, Кинетика и катализ, 12, 1083 (1971).
29. Г. А. Кудрявцева, Канд. дисс. ИИОПНК, М., 1974.
30. В. А. Кернерман, А. К. Аветисов, Н. Н. Евтеева, Л. П. Кузнецов, В. М. Жерносек, И. Б. Васильева, А. Л. Энглин, Г. Д. Гужновская, М. Г. Слинько, А. И. Гельштейн, в сб. Моделирование химических процессов и реакторов, т. 2, 1971, стр. 58.
31. А. С. Дряхлов, В. С. Бесков, С. Л. Киперман, Хим. пром-сть, 1977, 21.
32. Л. И. Калинин, Г. Н. Торопкина, В. С. Бесков, Там же, 1975, 748.
33. В. П. Балабанов, Канд. дисс. Горьковск. политехн. ин-т, Горький, 1974.
34. S. Furusaki, A. I. Ch. E. Journal, 19, 1009 (1973).
35. Ю. П. Ермаков, В. С. Бесков, М. Г. Слинько, в сб. Моделирование химических реакторов, ч. 1, Новосибирск — Киев, (1970) стр. 63.
36. J. Zserpe, Chem. Techn., 25, 487 (1975).

37. Ю. Л. Вяткин, В. С. Бесков, А. В. Засмолин, Э. Г. Вакк, Г. В. Хриненко, Конференция «Химреактор-5», Тезисы докладов, т. 1. Уфа, 1974, стр. 227.
38. М. Г. Слинко, А. И. Гельбштейн, Г. С. Яблонский, Б. Л. Каменко, Г. Г. Щеглова, в сб. Моделирование химических процессов и реакторов, Изд. СО АН СССР, Новосибирск, т. 1, 1971, стр. 141.
39. Г. Ф. Витнов, Ю. Ш. Матрос, А. В. Федоров, М. Г. Слинко, в сб. Моделирование химических процессов и реакторов, т. 3, Новосибирск, 1972, стр. 41.
40. В. Г. Воробьев, Г. Л. Рабинович, В. П. Пилявский, А. Г. Дорохов, И. И. Иоффе, в сб. Кинетика-2, т. 1, Изд. ИК СО АН СССР, Новосибирск, 1975, стр. 159.
41. М. Будар, Успехи химии, 43, 317 (1974).
42. С. З. Рогинский, М. И. Яновский, А. Д. Берман, Основы применения хроматографии в катализе, «Наука», М., 1972.
43. H. Kobayashi, M. Kobayashi, Catalysis Rev., 10, 139 (1974).
44. В. И. Тимошенко, М. Г. Слинко, Кинетика и катализ, 13, 611 (1972).
45. N. R. Draper, H. Kanetsu, R. Mezaki, Ind. Eng. Chem., Fund., 8, 423 (1969).
46. J. Happel, R. Mezaki, Catalysis Rev., 3, 241 (1969).
47. P. M. Reilly, Canad. J. Chem. Eng., 48, 168 (1970).
48. Г. С. Башкирова, С. Л. Киперман, Кинетика и катализ, 11, 631 (1970).
49. Ф. А. Меламед, Т. П. Гегенава, С. Л. Киперман, Там же, 16, 512 (1975).
50. В. И. Тимошенко, Р. А. Буянов, М. Г. Слинко, Там же, 9, 1358 (1968).
51. В. Н. Писаренко, А. Г. Погорелов, Планирование кинетических исследований, «Наука», М., 1969.
52. С. И. Спивак, В. Ю. Машкин, В. И. Тимошенко, в сб. «Кинетика-2», т. 3, Новосибирск, 1975, стр. 36.
53. А. И. Гельбштейн, А. С. Садовский, А. К. Аветисов, Кинетика и катализ, 13, 581. (1972).
54. С. Л. Киперман, Изв. отд. хим. наук, Болгарск. Акад. наук, 1, 73 (1968).
55. А. А. Хоменко, Л. О. Апельбаум, Ю. С. Снаговский, Кинетика и катализ, 12, 423 (1971).
56. J. J. McCarroll, Surf. Sci., 53, 297 (1975).
57. J. Fahrenfort, L. L. van Reijen, W. M. H. Sachtler, Mechanism of Heterogeneous Catalysis, Amsterdam, Elsevier, 1960, p. 23.
58. K. Hirota, K. Kuwata, T. Ozaki, S. Asai, Proc. II Intern. Congress on Catalysis, v. 1, Technip, Paris, 1960, p. 809.
59. F. Fukuda, S. Nagashima, Y. Noio, T. Onishi, K. Tamari, Trans. Faraday Soc., 64, 522 (1968).
60. J. Erkelens, G. Th. Ejkema, Rec., 89, 481 (1970).
61. Б. С. Гудков, Н. Е. Злотина, Л. А. Махлис, С. Л. Киперман, Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 2525.
62. А. А. Андреев, Б. С. Гудков, С. Л. Киперман, Д. М. Шопов, Кинетика и катализ, 9, 47 (1968).
63. M. Baird, J. H. Lunsford, J. Catalysis, 26, 440 (1972).
64. J. Happel, K. Kamholz, D. Walsh, I. Strangio, Ind. Eng. Chem. Fundam., 12, 263 (1973).
65. В. С. Гаджи-Касумов, Б. А. Дадашев, М. Д. Ахмед-заде, в сб. Процессы с участием молекулярного водорода, Новосибирск, 1973, стр. 125.
66. T. R. Sridhar, D. M. Ruthven, J. Catalysis, 24, 153 (1972).
67. J. W. London, A. T. Bell, Там же, 31, 96 (1973).
68. Л. О. Апельбаум, М. И. Темкин, Ж. физ. химии, 35, 2060 (1961).
69. З. Т. Бейсембаева, Б. С. Гудков, М. С. Харсон, Н. И. Попов, С. Л. Киперман, в сб. «Кинетика-2», т. 2, Новосибирск, 1975, стр. 104.
70. З. Т. Бейсембаева, Б. С. Гудков, М. С. Харсон, Н. И. Попов, С. Л. Киперман, Изв. АН СССР, сер. хим., 1975, 949.
71. З. Т. Бейсембаева, Н. И. Попов, С. Л. Киперман, Там же, 1976, 37.
72. Д. З. Левин, М. А. Беспрозванный, Ф. А. Меламед, С. Л. Киперман, Кинетика и катализ, 12, 1455 (1971).
73. Д. З. Левин, Е. П. Прокофьев, Б. С. Гудков, С. Л. Киперман, М. А. Беспрозванный, Там же, 15, 98 (1974).
74. С. Киперман, Д. Шопов, А. Андреев, Н. Злотина, Б. Гудков, Изв. отд. хим. наук, Болг. Акад. наук, 4, 237 (1971).
75. С. Л. Киперман, Б. С. Гудков, Н. Е. Злотина, в сб. Проблемы кинетики и катализа, 15, 110 (1973).
76. Л. М. Мамаладзе, Б. С. Гудков, С. Л. Киперман, Сб. «Кинетика-2», т. 2, Новосибирск, 1975, стр. 104.
77. Л. М. Мамаладзе, Б. С. Гудков, С. Л. Киперман, Сообщ. АН ГССР, 75, 349 (1974).
78. Л. М. Мамаладзе, Б. С. Гудков, С. Л. Киперман, Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, 2605.
79. Б. С. Гудков, Л. М. Мамаладзе, С. Л. Киперман, Там же, 1975, 757.
80. Л. М. Мамаладзе, С. Л. Киперман, Кинетика и катализ, 16, 1501, 1975.

81. С. Л. Киперман, В. С. Гаджи-Касумов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1965, 1110.
82. Н. Е. Злотина, С. Л. Киперман, Кинетика и катализ, 8, 393 (1967).
83. А. А. Андреев, С. Л. Киперман, Там же, 6, 869 (1965).
84. А. А. Андреев, Д. М. Шопов, С. Л. Киперман, Там же, 7, 120, 1092 (1966).
85. А. А. Андреев, Д. М. Шопов, С. Л. Киперман, Докл. Болгарск. Акад. наук, 19, 1051 (1966).
86. С. Л. Киперман, И. Р. Давыдова, Н. А. Гайдай, в сб. Методы исследования катализаторов и каталитических реакций, т. 1, Новосибирск, 1965, стр. 218.
87. К. И. Словецкая, Н. Е. Злотина, С. Л. Киперман, А. М. Рубинштейн, Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 1073.
88. А. Palazov, A. Andreev, D. Shorov, Докл. Болгарск. Акад. наук, 18, 12 (1965).
89. А. Андреев, Там же, 21, 43 (1968).
90. D. Shorov, A. Andreev, A. Palazov, Изв. отд. хим. наук, Болгарск. Акад. наук, 2, 321 (1969).
91. С. З. Рогинский, Теоретические основы изотопных методов изучения химических реакций, Изд-во АН СССР, М., 1956.
92. Л. Меландер, Изотопные эффекты в скоростях реакций, «Мир», М., 1964.
93. К. Лейдлер, Кинетика органических реакций, «Мир», М., 1966.
94. С. Л. Киперман, Теор. и эксп. химия, 10, 14 (1976).
95. Г. К. Боресков, ДАН СССР, 129, 507 (1959).
96. М. Я. Каган, Проблемы кинетики и катализа, 6, 232 (1949).
97. Л. М. Мамаладзе, Б. С. Гудков, Н. В. Некрасов, С. Л. Киперман, Acta Chim. Hung., 92, 73 (1977).
98. Дж. Л. Гэрнет, В. А. Соллич-Баумгартнер, в сб. Катализ. Стереохимия и механизмы органических реакций, «Мир», М., 1968, стр. 100.
99. С. Л. Киперман, в сб. Основы предвидения каталитического действия, т. 1, «Наука», М., 1970, стр. 452.
100. Ю. С. Снаговский, Г. Д. Любарский, Г. М. Островский, Кинетика и катализ, 7, 258 (1966).
101. Н. В. Некрасов, Б. С. Гудков, С. Л. Киперман, ДАН СССР, 208, 1150 (1973).
102. Н. В. Некрасов, Б. С. Гудков, Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 25.
103. Н. В. Некрасов, Б. С. Гудков, С. Л. Киперман, Там же, 1974, 1262, 2456.
104. Т. П. Гегенава, С. Л. Киперман, Всесоюзн. конф. по механизму гетерогенно-каталитических реакций, М., 1974, препринт № 55.
105. Т. П. Гегенава, С. Л. Киперман, Сообщ. АН ГССР, 74, 613 (1974).
106. Т. П. Гегенава, Канд. дисс., ИОХ АН СССР, М., 1974.
107. B. J. Wood, H. Wise, J. Catalysis, 5, 135 (1966).
108. B. J. Wood, Там же, 11, 30 (1968).
109. В. М. Грязнов, Л. Ф. Павлова, Л. Ривера, А. Росен, Э. Хуарес, Кинетика и катализ, 12, 1197 (1971).
110. В. С. Смирнов, В. М. Грязнов, Н. В. Орехова, М. М. Ермилова, А. П. Мищенко, ДАН СССР, 224, 391 (1975).
111. Т. П. Гегенава, Изв. АН ГССР, Сер. хим. 2, 259 (1976).
112. П. Б. Бабкова, А. К. Аветисов, Г. Д. Любарский, А. И. Гельбштейн, Кинетика и катализ, 10, 1086 (1969); 11, 1451 (1970).
113. О. Н. Медведева, Б. М. Мировская, А. С. Бадриан, С. Л. Киперман, в сб. «Кинетика-2», т. 2, Новосибирск, 1975, стр. 96.
114. О. Н. Медведева; Б. С. Гудков, А. С. Бадриан, С. Л. Киперман, Изв. АН СССР, сер. хим., 1977, 19.
115. О. Н. Медведева, А. С. Бадриан, С. Л. Киперман, Кинетика и катализ, 17, 1530 (1976).
116. Н. В. Войкина, А. К. Аветисов, О. К. Богданова, С. Л. Киперман, Там же, 16, 1524 (1975).
117. Н. В. Войкина, Л. А. Махлис, С. Л. Киперман, О. К. Богданова, Там же, 15, 657 (1974).
118. Н. В. Войкина, С. Л. Киперман, О. К. Богданова, Там же, 18, 518 (1977).
119. А. С. Дряхлов, С. Л. Киперман, в сб. «Кинетика-2», т. 1, 1975, стр. 33.
120. А. С. Дряхлов, С. Л. Киперман, ДАН СССР, 225, 864 (1975).
121. Б. И. Баглай, К. М. Вайсберг, М. Ф. Мазитов, Р. М. Масагутов, Кинетика и катализ, 16, 804 (1975).
122. А. М. Маркевич, Ж. физ. химии, 30, 735 (1956).
123. Я. Б. Гороховатский, Т. П. Корниенко, В. В. Шаля, Гетерогенно-гомогенные реакции, «Техника», Киев, 1972.
124. Л. Я. Марголис, Л. А. Нерсисян, А. Б. Налбандян, Всесоюзн. конф. по механизму гетерогенно-каталитических реакций, М., 1974, препринт № 75.
125. Г. К. Боресков, Кинетика и катализ, 13, 543 (1972).
126. M. I. Tetkin, Proc. V Intern. Congress on Catalysis, v. 1, Amsterdam, North-Holland Publ. Co., 1973, p. F113.
127. Г. К. Боресков, Кинетика и катализ, 17, 3 (1976).

128. М. Г. Слинько, Г. С. Яблонский, Проблемы кинетики и катализа, 17, 154 (1977).
129. Д. Пермуттер, Устойчивость химических реакторов, «Химия», Л., 1976.
130. Г. С. Яблонский, В. И. Быков, Т. А. Акрамов, в сб. «Кинетика-2», т. 3, Новосибирск, 1975, стр. 43.
131. Г. С. Яблонский, В. И. Быков, Т. А. Акрамов, В. И. Елохин, Труды II Советско-французского семинара по математическому моделированию каталитических процессов и реакторов, Новосибирск, 1976, стр. 31.
132. Г. С. Яблонский, В. И. Быков, Кинетика и катализ, 17, 102 (1976).
133. G. Parravano, Catalysis Rev., 3, 207 (1969).
134. J. B. Galeski, J. W. Hightower, Canad. J. Chem. Eng., 48, 151 (1970).
135. G. Ohlmann, Z. Chemie, 14, 222 (1974).
136. H. Kitazawa, N. Morita, Ind. Eng. Chem., Fundamentals, 11, 560 (1971).
137. Ю. В. Ионов, Н. В. Кулькова, Кинетика и катализ, 15, 1365 (1974).
138. Ю. Б. Казан, А. Т. Пономаренко, А. Я. Розовский, Там же, 7, 679 (1966).
139. Ф. С. Шуб, А. А. Хоменко, Л. О. Апельбаум, М. И. Темкин, в сб. «Кинетика-2», т. 1, Новосибирск, 1975, стр. 13.
140. М. Г. Слинько, Кинетика и катализ, 13, 509 (1972).
141. М. Г. Слинько, В. С. Бесков, Н. А. Дубяга, ДАН СССР, 204, 1177 (1972).
142. В. Д. Беляев, М. М. Слинько, М. Г. Слинько, В. И. Тимошенко, Там же, 214, 1098 (1974).
143. А. И. Гельбштейн, М. Г. Слинько, Г. Г. Щеглова, Г. С. Яблонский, В. И. Тимошенко, Б. Л. Каменко, Кинетика и катализ, 13, 709 (1972).
144. В. Н. Штырков, Г. А. Козлова, Р. П. Каюмов, Н. В. Кулькова, А. С. Садовский, А. И. Гельбштейн, в сб. «Кинетика-2», т. 1, 1975, стр. 119.
145. В. И. Тимошенко, Р. А. Буянов, М. Г. Слинько, ДАН СССР, 193, 638 (1970).
146. В. С. Гаджи-Касумов, Б. А. Дадашев, М. Д. Ахмед-заде, Г. Г. Аббасова, в сб. «Кинетика-2», т. 2, Новосибирск, 1975, стр. 162.
147. Э. А. Шмулевич, М. Е. Баснер, Д. А. Большаков, В. И. Коробов, А. К. Кобяков, А. И. Нефедова, Там же, стр. 175.
148. Б. С. Бальжминаев, М. А. Шмелева, В. И. Тимошенко, Г. Р. Котельников, Там же, т. 3, стр. 85.
149. С. Л. Киперман, Н. Е. Злотина, Теор. и эксп. химия, 9, 306 (1973).
150. У. М. Куркчи, Канд. дисс., ИОХ АН СССР, М., 1968.
151. W. F. Madden, C. Kemball, J. Chem. Soc., 1961, 302.
152. В. В. Гончарук, Г. И. Голодец, в сб. Катализ и катализаторы, вып. 7, «Наукова думка», Киев, 1971, стр. 19.
153. В. В. Поповский, Г. К. Боресков, Э. А. Мамедов, I Советско-японский семинар по катализу, Новосибирск, 1971, препринт № 23.
154. Г. К. Боресков, Проблемы кинетики и катализа, 15, 27 (1973).
155. Г. К. Боресков, Кинетика и катализ, 2, 470 (1961).
156. С. Л. Киперман, в сб. Методы испытаний активности катализаторов сложных реакций, Материалы Координац. центра, вып. 4, Новосибирск, 1975, стр. 7.
157. С. Л. Киперман, Кинетика и катализ, 18, 81 (1977).
158. Д. Р. Крейле, В. А. Славинская, Там же, 16, 957 (1975).
159. В. Е. Шейнин, Канд. дисс. ИНХП АН Аз. ССР, Баку, 1971.
160. S. L. Kiperman, Chem. Techn., 22, 327 (1970).
161. А. В. Сагалович, А. Л. Клячко-Гурвич, Успехи химии, 40, 1236 (1971).
162. H. Mahoney, J. Catalysis, 25, 265 (1972).
163. Н. М. Зайдман, В. П. Соколов, В. И. Шпорт, в сб. Методы испытаний активности катализаторов сложных реакций, Материалы Координац. центра, вып. 4, Новосибирск, 1975, стр. 137.
164. В. И. Быков, Т. А. Акрамов, Г. С. Яблонский, в сб. Математические проблемы химии, т. 1, Новосибирск, 1975, стр. 199.
165. В. И. Быков, Г. С. Яблонский, М. Г. Слинько, С. А. Покровская, ДАН СССР, 230, 872 (1976).
166. Г. С. Яблонский, Т. А. Акрамов, М. Г. Слинько, В. М. Быков, Там же, 226, 876 (1976).
167. М. И. Темкин, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 20, 7 (1975).
168. М. И. Темкин, Кинетика и катализ, 17, 1095 (1976).
169. Д. И. Франк-Каменецкий, Ж. физ. химии, 14, 695 (1940); Успехи химии, 10, 373 (1941).
170. В. М. Белоусов, Теор. и эксп. химия, 8, 25 (1972).
171. Л. Н. Левченко, Н. В. Кулькова, М. И. Темкин, Кинетика и катализ, 17, 1542 (1976).
172. С. О. Bennett, Catalysis Rev., 13, 121 (1976).
173. Д. И. Франк-Каменецкий, Диффузия и теплопередача в химической кинетике, «Наука», М., 1967.
174. Ю. Е. Володин, В. В. Барелко, в сб. «Кинетика-2», т. 1, Новосибирск, 1975, стр. 21.
175. С. А. Жуков, В. В. Барелко, Там же, стр. 29.

176. В. И. Быков, Г. С. Яблонский, М. Г. Слинко, ДАН СССР, 229, 1356 (1976).
177. Т. С. Боровенская, Г. С. Яблонский, Л. А. Сазонов, Е. В. Артомонов, В. И. Быков, в сб. «Химреактор-5», т. 1, Уфа, 1974, стр. 48.
178. В. Д. Беляев, М. М. Слинко, В. И. Тимошенко, М. Г. Слинко, Кинетика и катализ, 14, 810 (1973).
179. В. Д. Беляев, М. Г. Слинко, В. И. Тимошенко, Там же, 16, 555 (1975).
180. В. Н. Штырков, Г. А. Козлова, Ю. А. Кручинин, А. С. Садовский, А. И. Гельбштейн, Всесоюзн. конф. по механизму гетерогенно-каталитических реакций, М., 1974, препринт № 92.
181. М. Э. Бутковский, Н. А. Гайдай, Н. И. Кольцов, С. Л. Киперман, Г. Р. Котельников, А. Н. Шишкин, Л. В. Струнникова, Промышленность СК, 1976, № 12, 10.
182. М. Э. Бутковский, Н. А. Гайдай, Н. И. Кольцов, С. Л. Киперман, Г. Р. Котельников, А. Н. Шишкин, Л. В. Струнникова, Нефтехимия, 17, 203, 371 (1977).
183. М. Э. Бутковский, Б. С. Гудков, Кинетика и катализ, 18, 1587 (1977).
184. S. Carra, L. Forni, Catalysis Rev., 5, 159 (1971).
185. Э. А. Шмулевич, М. Е. Баснер, Д. А. Большаков, В. И. Коробов, А. И. Нефедова, Л. И. Салтыков, в сб. «Химреактор-5», т. 1, Уфа, 1974, стр. 153.
186. Н. В. Войкина, Канд. дисс., ИОХ АН СССР, М., 1975.
187. В. W. Wojciechowski, Catalysis Rev., 9, 79 (1974).
188. O. Levenspiel, J. Catalysis, 25, 265 (1972).
189. J. B. Butt, Adv. in Chem., Ser. № 109, 259 (1972).
190. K. R. Bakshi, G. R. Gavalas, A. I. Ch. E. Journal, 21, 494 (1975).
191. G. R. Gavalas, G. C. Hsu, J. H. Sinfelt, Chem. Eng. J., 4, 77 (1972).
192. B. Wedding, R. Farrauto, Ind. Eng. Chem., Proc. Des. und Dev., 13, 45 (1974).
193. А. Д. Берман, О. В. Крылов, ДАН СССР, 227, 122 (1976).
194. В. М. Белоусов, И. Д. Рокос, Теор. и эксп. химия, 8, 695 (1972).
195. А. Аmano, Дж. Парравано, в сб. Катализ. Труды I Междунар. конгресса, ИЛ, М., 1960, стр. 806.
196. Н. И. Кольцов, С. Л. Киперман, В. С. Бесков, Acta Chim., Hung. 91, 291 (1976).
197. R. W. Maatman, Catalysis Rev., 8, 1 (1973).
198. С. Л. Киперман, Труды ИОКЭ АН Каз. ССР, 13, 3 (1976).
199. Н. Н. Лебедев, М. Н. Манаков, В. Ф. Швеиц, Теория технологических процессов основного органического и нефтехимического синтеза. «Химия», М., 1975.
200. Н. И. Ильченко, Г. И. Голодец, В сб. Катализ и катализаторы, Вып. 11. «Наукова Думка», Киев, 1974, стр. 3.
201. Ю. И. Пятницкий, В. М. Воротынцев, Г. И. Голодец, Там же, стр. 35.
202. Г. И. Голодец, Гетерогенно-каталитические реакции с участием молекулярного кислорода. «Наукова Думка», Киев, 1977.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского
АН СССР, Москва