

ІНСТИТУТ
ФІЗИКИ
КОНДЕНСОВАНИХ
СИСТЕМ

ICMP-05-19U

Й.А.Гуменюк

МІКРОКІНЕТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ГЕТЕРОГЕННОГО
КАТАЛІТИЧНОГО СИНТЕЗУ АМІАКУ. ОГЛЯД РОБІТ

ЛЬВІВ

УДК: 66.097, 66.097.3-039.672

PACS: 82.65.+r, 82.45.Jn

Мікрокінетичне моделювання гетерогенного каталітичного синтезу аміаку. Огляд робіт

Й.А.Гуменюк

Анотація. Подано огляд робіт, які стосуються принципів та застосувань підходу мікрокінетичного моделювання до опису гетерогенного каталізу аміаку з використанням каталізатора на основі заліза. Коротко представлено основні відомості про гетерогенні хімічні реактори і каталізатори. Розглянуто механізм мікрореакцій на поверхні та його опис в даному підході. Наведено базові засади та короткі дані про експериментальні методики дослідження об'ємних і поверхневих властивостей каталізаторів, властивостей адсорбційного шару та кінетичних і термодинамічних характеристик гетерогенних реакційних систем. Представлено спосіб розрахунку фізико-хімічних величин, заснований на статистико-механічному описі, і його застосування до синтезу аміаку. Коротко розглянуто підхід комп'ютерних моделювань в застосуванні до даної проблематики.

Microkinetic simulation of heterogeneous ammonia synthesis. A review

Y. A. Humenyuk

Abstract. A survey of publications on principles and applications of the microkinetic simulation approach for the description of ammonia heterogeneous synthesis on iron-based catalysts is given. The main information on heterogeneous chemical reactors and catalysts is presented. The microkinetic mechanism of reactions on surface and its description in the approach are considered. It is given main grounds forming a basis for experimental techniques in studying bulk and surface catalyst properties, features of adsorbate, and kinetic and thermodynamic characteristics of heterogeneous reactive systems. Calculation tools for physico-chemical properties are presented based on the statistical mechanical description and their applications to ammonia synthesis are considered. Computer simulation approach to the problem is shortly reviewed.

© Інститут фізики конденсованих систем 2005
Institute for Condensed Matter Physics 2005

Зміст

1. Вступ	2
2. Загальні відомості	3
2.1. Характеристика нетто-реакції та молекул	3
2.2. Реактори	4
2.3. Каталізатори	6
3. Мікрокінетичне моделювання синтезу аміаку	7
3.1. Каталітичний механізм	7
3.2. Розрахунок швидкості реакції	11
3.3. Побудова мікрокінетичних моделей	14
4. Короткий опис експериментальних методик	16
4.1. Групи експериментальних методик	16
4.2. Методики дослідження поверхні та адсорбційного шару	18
4.3. Кінетичні і термодинамічні вимірювання	22
5. Статистико-механічний підхід	27
5.1. Газова фаза	27
5.2. Статистичний опис адсорбції	31
5.3. Модель адсорбції азоту	35
5.4. Висновки	37
6. Комп'ютерні моделювання гетерогенного каталізу	37
7. Підсумки	44

Перелік скорочень

МКМ — мікрокінетичне моделювання;
 НВВ — умови надвисокого вакууму;
 СРС — стаціонарний реакційний стан.

1. Вступ

Маючи безпосереднє застосування в промисловості, теорія гетерогенного каталізу є сучасним і актуальним напрямком досліджень, який містить в собі вивчення комплексу різних фізико-хімічних процесів, що відрізняються між собою як масштабами часу перебігу, так і характерними просторовими масштабами (від окремих активних центрів до зерна каталізатора, і далі до пористої структури матриці каталізатора). Завдяки специфіці складних хімічних перетворень на поверхні, адсорбції та десорбції, взаємодії частинок адсорбату з поверхнею і між собою, гетерогенний каталіз об'єднує в собі немалу кількість експериментальних методик, пов'язаних з теорією поверхні, хімічною кінетикою та ін.

Підхід мікрокінетичного моделювання у своїй основі покликаний синтезувати всі наявні експериментальні, емпіричні й теоретичні відомості, визначаючи найголовніші тенденції в поведінці тієї чи іншої каталітичної системи в широкій області реакційних умов. В монографії [1] мікрокінетичне моделювання взято за основу викладу і з єдиних позицій представлено результати досліджень семи різних каталітичних систем.

Реакція каталітичного синтезу аміаку на залізному каталізаторі є однією з найширше вивчених гетерогенних реакцій, як з погляду розуміння механізму, так і стосовно наявності багатого експериментального матеріалу для адекватного опису. В огляді [2] зроблено систематичний виклад експериментальних відомостей про структуру поверхні, характеристики взаємодії частинок адсорбату на поверхні чистого монокристалічного заліза і для поверхонь, покритих активаторами, що моделюють промислові каталізатори. З єдиних позицій стосовно механізму синтезу аміаку та опису поверхневої хімічної кінетики розглянуто процеси адсорбції частинок N_2 та H_2 , проаналізовано поведінку каталітичного реактора, розраховано швидкість синтезу аміаку, розглянуто роботу реактора при частковому затруєнні поверхні молекулами H_2O .

Проте, сучасний стан досліджень виявляє нові питання і проблеми в цьому напрямку та потребує пошуку шляхів для їх вирішення — чи це стосується вивчення деталей механізму реакції, чи впливу взаємодії в адсорбційному шарі [3, 4] чи дослідження властивостей і опису нових каталізаторів [5, 6], чи комп'ютерних моделювань синтезу аміаку [7].

Послідовність викладу матеріалу відображено в анотації. Завершують огляд загальні висновки і список використаних джерел.

2. Загальні відомості

2.1. Характеристика нетто-реакції та молекул

Утворення молекули аміаку описують такою реакцією:



Як відомо, молекули азоту і водню двоатомні і мають осьову симетрію. Проте, відрізняються між собою структурою зовнішньої (валентної) електронної оболонки, яка переважно відповідає за утворення і стійкість молекул. Молекула водню H_2 має одну зв'язкову електронну пару $\text{H}-\text{H}$. Атому азоту бракує 3 електрони для заповнення зовнішньої електронної оболонки, тому молекула азоту N_2 має 3 зв'язкові електронні пари і по одній неподіленій на кожному атомі $:\text{N}\equiv\text{N}$: [8]. Щоб розірвати цей потрійний ковалентний зв'язок, дещо ослаблений задяки відштовхуванню між двома неподіленими парами на різних атомах, потрібно затратити значно більшу енергію, ніж для розриву зв'язка $\text{H}-\text{H}$. Здобуті з експерименту характеристики для молекули водню H_2 такі [9–11]: рівноважна міжядерна відстань $l_{\text{H}-\text{H}}^{\text{H}_2} = 0.741\text{Å}$, енергія зв'язку атомів у молекулі $E_{\text{H}-\text{H}}^{\text{H}_2} = -432.2$ кДж/моль при температурі 298 К. (Розраховане для молекули у вакуумі значення енергії зв'язку дорівнює -458 кДж/моль.) Для молекули азоту відповідні величини рівні: $l_{\text{N}\equiv\text{N}}^{\text{N}_2} = 1.098\text{Å}$, $E_{\text{N}\equiv\text{N}}^{\text{N}_2} = -941.6$ кДж/моль при 298 К.

Молекула аміаку NH_3 має форму трикутної піраміди, на вершині якої розташовується атом азоту N , а трикутну основу творять три атоми водню H [8]. Довжина $\text{N}-\text{H}$ -зв'язка $l_{\text{N}-\text{H}}^{\text{NH}_3} = 1.012\text{Å}$, кут між будь-якими двома $\text{N}-\text{H}$ -зв'язками рівний $\gamma_{\text{HNN}}^{\text{NH}_3} = 107.3^\circ$. Енергії послідовного відриву атомів H рівні [9]: $E_{\text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_2, \text{H}} = 438.1$, $E_{\text{NH}_2 \rightarrow \text{NH}, \text{H}} = 383.7$, $E_{\text{NH} \rightarrow \text{N}, \text{H}} = 351.0$ кДж/моль. Молекула є дипольною з експериментальним значенням дипольного моменту $\mu_{\text{NH}_3} = 4.94 \cdot 10^{-30}$ Кл·м.

Реакція (1) екзотермічна з тепловим ефектом в стандартних умовах $\Delta H^0 = 50$ кДж/моль [11]. В результаті реакції зменшується загальне число молів газу, оскільки з 4-х молекул реагентів утворюється 2 молекули продукту. Наприклад, для азотно-водневої суміші при відносному перетворенні реагентів, рівному 15%, яке вважається досить високим, відношення кількості молів вихідної суміші до вхідної становить 0.925. Це зумовлює зниження тиску в системі, і як наслідок — зниження температури. Вищі робочі тиски, наприклад, 300 атм порівняно з 1 атм, послаблюють цей ефект.

Один з можливих шляхів синтезу молекули NH_3 — це коли треба розірвати зв'язок $\text{N}-\text{N}$ з подальшим послідовним приєднанням до атома азоту трьох атомів водню. В газовій фазі такі процеси не реалізуються через велике значення енергії активації реакції (1), тому на практиці застосовують каталітичний синтез аміаку, у якому молекули-реагенти N_2 і H_2 адсорбуються на поверхню каталізатора і дисоціюють на атоми під дією приповерхневого поля кристала. Далі на поверхні каталізатора відбувається послідовне утворення комплексів NH , NH_2 та NH_3 з наступним десорбуванням кінцевого продукту в об'ємну фазу. Загалом всі можливі механізми каталітичного синтезу аміаку поділяються на два класи. В асоціативних механізмах атом H приєднується до молекули N_2 перед розривом зв'язка $\text{N}\equiv\text{N}$, а в дисоціативних зв'язок $\text{N}\equiv\text{N}$ розривається перед утворенням комплексу $\text{N}-\text{H}$ [2].

В макроскопічному масштабі схему реакції синтезу можна зобразити так. На вхід каталітичного хімічного реактора подається суміш газів N_2-H_2 (а також, можливо, і NH_3) з певною температурою, робочим тиском і молярним співвідношенням сортів (яке не обов'язково має бути близьке до стехіометричного співвідношення 3:1 для реагентів реакції (1)). Робочий об'єм реактора заповнено каталізатором у вигляді порошкоподібної чи гранулярної спресованої матриці, через яку під тиском проходить вхідна суміш. Деяка частка початкової суміші зазнає хімічного перетворення і на виході реактора ми отримуємо трисортну суміш газів: N_2 , H_2 і корисний продукт NH_3 . В реакторі підтримуються певні, в залежності від конструкції та режиму роботи, стаціонарні чи інші умови протікання гетерогенної реакції синтезу. Це може бути певне температурне поле, перемішування, градієнти концентрації, імпульсний режим подачі сировини та ін.

2.2. Реактори

За загальним призначенням хімічні реактори бувають лабораторні і промислові. Якщо за критерій класифікації вибрати умови, які підтримуються в реакторі, то можна виділити такі типи ідеальних реакторів [1]:

- а) реактор, що обробляє сировину порціями (batch reactor, BR);
- б) проточний реактор з постійним перемішуванням (continuous-flow stirred tank reactor, CSTR);
- в) проточний реактор без поздовжнього перемішування (plug-flow reactor, PFR);

Для реактора типу а) вважається, що сировина надходить в робочий об'єм V_{BR} і зазнає там хімічного перетворення протягом ха-

рактерного часу τ_{BR} . Основні припущення: в реакторі підтримується ідеальне перемішування так, що концентрації однорідні в просторі і міняються з часом в процесі розвитку реакції. Отже, реактор BR працює в імпульсному режимі. Основні характеристики: V_{BR} і τ_{BR} .

Реактор б) працює в неперервному режимі. Сировина надходить в робочий об'єм V_{CSTR} з об'ємною швидкістю на вході Ω_{CSTR}^{inlet} . В реакторі встановлено ідеальне перемішування, тому концентрації є однорідні, незмінні в часі і рівні своїм значенням на виході реактора. Часова характеристика $\tau_{CSTR} = V_{CSTR}/\Omega_{CSTR}^{inlet}$.

Реактор в): сировина надходить на вхід з певною об'ємною швидкістю Ω_{PFR}^{inlet} і проходить через об'єм реактора V_{PFR} . Радіальне перемішування повне, поздовжнє — відсутнє. Тому існують градієнти концентрацій по довжині робочого об'єму. В умовах відсутності градієнта температури говорять про ізотермічний підтип, а при відсутності теплообміну між робочою сумішшю і теплоносієм маємо адіабатичний підтип реактора PFR, але з градієнтом температур. Часова характеристика вводиться аналогічно до попереднього випадку: $\tau_{PFR} = V_{PFR}/\Omega_{PFR}^{inlet}$.

Серед інших хімічних реакторів, каталітичні особливі тим, що існує ще одна часова характеристика, пов'язана з властивостями самого каталізатора: $\tau_{CR} = S_C/\omega_R^{inlet}$, де S_C — кількість активних центрів каталізатора, що перебуває в реакторі, ω_R^{inlet} — молекулярна швидкість постачання реактора. τ_{CR} — так званий питомий час (site time) каталітичного реактора. При проведенні оцінок, інколи за характерний час для каталітичного реактора беруть саме цю величину.

Реальний реактор можна віднести з більшим чи меншим ступенем наближення до одного з перелічених типів, або ж він являє собою їх певну комбінацію. Тому дані типи реакторів становлять основні засоби для проведення аналізу роботи як промислових, так і лабораторних установок. З їхньою допомогою можна врахувати наявні відхилення від ідеальності, неповне перемішування, дисперсії величин в робочому об'ємі та ін.

Для промислових потреб перевагу віддають проточним реакторам без поздовжнього перемішування (PFR), оскільки вони простіші в проектуванні і в роботі. До того ж, цей реактор може працювати при вищих середніх концентраціях ніж CSTR, для однакових відносних конверсій на виході — отже, є продуктивніший. Для лабораторних потреб дослідження хімічної кінетики, однак, кращим є проточний реактор з постійним перемішуванням (CSTR), оскільки тут нема градієнтів концентрацій і температури, які збільшують

похибку вимірювань. Це полегшує аналіз кінетики реакції на основі здобутих експериментальних даних [1].

При проектуванні реактора, аналізі його роботи чи теоретичному моделюванні необхідно враховувати обмеження макроскопічної природи для кожного типу реактора. Ними є рівняння матеріального балансу, рівняння теплового балансу та граничні умови [1, 12]. Зокрема, в монографії [13] приділено увагу різним конструкційним особливостям реакторів, проблемам макроскопічної оптимізації їхньої роботи, вивченню стійкості стаціонарних режимів роботи та аеродинамічному моделюванню.

Наведемо тут для прикладу типові характеристики лабораторного каталітичного реактора: об'єм $V = 5 \text{ см}^3$, тиск $p = 107 \text{ бар}$, швидкість постачання $\Omega = 16000 \text{ моль/год}$, концентраційне відношення на вході $n_{H_2} : n_{N_2} = 3 : 1$, об'єм каталізатора $v = 2.5 \text{ см}^3$, густина шару каталізатора $\rho = 2.5 \text{ г/см}^3$, густина активних центрів на поверхні заліза $6 \cdot 10^{-5} \text{ моль/г}$.

2.3. Каталізатори

Промислові каталізатори синтезу аміаку виготовляють на основі таких металів як залізо Fe, нікель Ni, кобальт Co. Останнім часом з'являються публікації, присвячені вивченню властивостей аміачних каталізаторів на основі рутенію Ru [6], осмію Os та інших елементів, що належать до тієї ж сім'ї в періодичній системі, що й Fe.

Хімічний склад. Типовий промисловий каталізатор для синтезу NH_3 складається із залізних часток розміру 200–400 Å з деякою домішкою Al_2O_3 , яка перешкоджає процесам зашлаковування. При проектуванні лабораторних реакторів вважається, що металічне залізо з адсорбованими атомами калію добре моделює промислові каталізатори синтезу аміаку. Використовують двократно активоване залізо (Fe / Al_2O_3 / K_2O) та трикратно активоване (Fe / Al_2O_3 / CaO / K_2O). Роль проміжних активаторів Al_2O_3 , CaO полягає в тому, щоб зробити поверхню заліза стійкою до тих реакційних умов, при яких проходить реакція синтезу. Тобто, запобігти окисленню, руйнуванню та ін. процесам дезактивації, зношування і старіння каталізатора. Зазвичай ці активатори (або промоутери) називають “структурними”. Ще є хімічні (енергетичні) активатори, напр., оксид калію K_2O , який підвищує швидкість протікання реакції синтезу завдяки тому, що, як припускають, він стабілізує молекули N_2 на поверхні Fe і це сприяє підвищенню дисоціації цих молекул [1] (див. с. 29). Характеристики каталізатора: густина шару каталізатора ρ_c (г/см³), питома густина активних центрів на поверхні s_c (моль/г).

Структура. Майже всі промислові каталізатори мають пористу структуру, яка утворилася внаслідок склеювання, злипання чи спікання дрібних частинок. Також можливе утворення порожнин, каналів і пустот в суцільному масивному матеріалі, з якого видаляють продукти розкладу [13]. Характерні розміри елементів пористої структури становлять $10 \div 10^4 \text{Å}$. Таким чином внутрішня поверхня пор на 5–8 порядків перевищує величину зовнішньої поверхні зерна каталізатора. Коли є пори лише одного розміру, тоді маємо монодисперсну структуру зерна каталізатора. Можлива також бі- та полідисперсна структура, причому розміри пор можуть відрізнятися на 1–2 порядки. Розмір зерна може бути різний: $0.2 \div 0.8 \text{ мм}$, $5 \div 15 \text{ мм}$. Параметри, що характеризують пористу структуру: пористість, характерний розмір (радіус) пор, параметр упаковки гранул та ін.

3. Мікрокінетичне моделювання синтезу аміаку

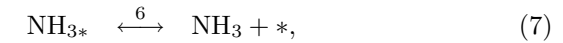
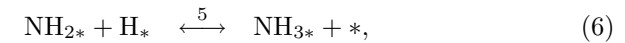
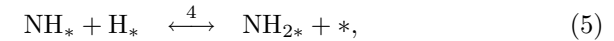
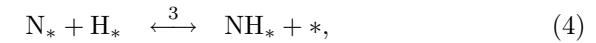
Предметом інтересу в мікрокінетичному моделюванні є фізико-хімічні процеси, які відбуваються на поверхні дрібного зерна каталізатора з характерними розмірами $0.3 \div 10 \text{ мм}$. Це процеси осідання молекул на поверхню, їх дисоціація, десорбція частинок з поверхні, міграція адсорбованих частинок з одного активного центра на інший, утворення проміжних продуктів реакції, можливі мікрореакції між частинками на поверхні та ін., енергетичні та кінетичні характеристики цих процесів, стани адсорбованих частинок, і в кінцевому рахунку детальна картина хімічних перетворень, що проходять на поверхні каталізатора.

Мета мікрокінетичного моделювання — сформулювати реакційну модель, яка би достатньо детально і надійно пояснювала наявні експериментальні дані в широкій області робочих умов як лабораторних, так і промислових каталітичних реакторів, а також давала би можливість вказувати напрямки для подальшого вдосконалення чи пошуку оптимальних умов для всього каталітичного циклу, удосконалення самого каталізатора чи винайдення нового типу каталізаторів [1].

3.1. Каталітичний механізм

Відправним пунктом у мікрокінетичному аналізі реакції гетерогенного синтезу аміаку є формулювання мікроскопічного механізму цієї реакції. В основу процесу синтезу аміаку покладено каталітичний механізм типу Ленгмюра-Гіншельвуда, у якому вважається, що ре-

акції хімічних перетворень проходять тільки на поверхні за участю лише адсорбованих частинок (участь частинок з приповерхневого шару виключається). Як зазначено вище, механізм складається з кількох різних за природою процесів: адсорбції молекул реагентів з газової фази на поверхневі адсорбційні центри, їхньої дисоціації, утворення на поверхні комплексів NH_x і десорбції молекул аміаку NH_3 [1, 12, 14, 15]. Можливі одночасно й зворотні процеси асоціації та десорбції молекул, які не прореагували.



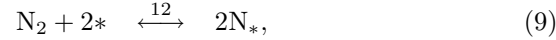
Тут і далі під H_2 , N_2 , NH_3 і подібними розуміють відповідні молекули в газовій фазі, через X_* позначено частинки, адсорбовані на активні центри поверхні каталізатора, $*$ позначає вільні адсорбційні центри. Кожна з пронумерованих мікрореакцій може проходити в обидвох напрямках. Наприклад, можливе як утворення скажімо комплексу NH_{2*} з певною швидкістю r_{4+} такого процесу, так і протилежне — його дисоціація на складові NH_* і H_* з деякою іншою швидкістю r_{4-} .

Даний механізм було запропоновано на основі експериментальних даних Ертля [14] по адсорбції N_2 , H_2 , NH_3 на чисті і покриті калієм монокристалічні поверхні заліза, отриманих за допомогою спектроскопічних методик (Аугерова і фотоелектронна спектроскопія, спектри енергетичних втрат електронів, експерименти хімічної кінетики з вимірювань констант швидкості та ін.).

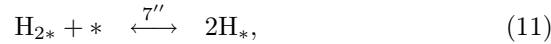
Мікрореакції (2), (3) передбачають, що адсорбція молекул N_2 на поверхню проходить у два кроки: спочатку N_2 сідає на активний центр $*$ (так звана недисоціативна адсорбція), а потім відбувається дисоціація адсорбованої N_{2*} на окремі атоми. Інколи стан N_{2*} називають прекурсорним станом, маючи на увазі малу енергію зв'язку молекули до поверхні (порівняно, наприклад, з енергією атома азоту в стані N_*). Принагідно зауважмо, щоцей термін використовується різними авторами для позначення інколи доволі різних поверхневих

станів і, отже, трактується по-різному. Молекула H_2 адсорбується згідно запропонованого механізму дисоціативно, відразу розпадаючись на 2 атоми H_* при наближенні до поверхні каталізатора. І для цього їй потрібно два вільні адсорбційні центри.

В деяких роботах розглядаються модифікації цього механізму, коли, наприклад, мікрореакції (2), (3) об'єднують в одну

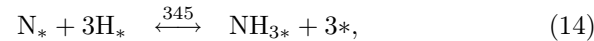
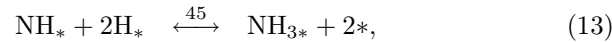
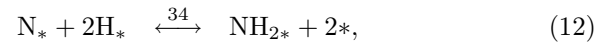


роблячи припущення про дисоціативну адсорбцію і для молекули азоту. В інших моделях припускають, що як N_2 так і H_2 адсорбуються недисоціативно. Тобто мікрореакцію (8) в механізмі (2)–(8) заміняють на дві:



Модифікації, пов'язані з недисоціативною та дисоціативною адсорбцією відрізняються між собою не тільки з міркувань констант швидкості, але можуть відігравати суттєву роль при мікроскопічному моделюванні даного механізму, оскільки потребують у випадку дисоціативної адсорбції два вільні центри, розташовані поруч. При високих покриттях поверхні імовірність існування таких спарених вільних центрів помітно зменшується.

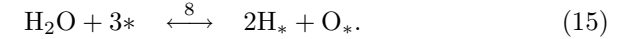
Додатковими (і/або альтернативними) мікрореакціями до запропонованого механізму (2)–(8) могли би бути ще такі реакції:



Однак вони не є бімолекулярними, наприклад, перша з них вимагає таких конфігурацій на поверхні каталізатора, коли на сусідніх біля N_* вузлах є принаймні 2 атоми H_* . Такі конфігурації менш імовірні, особливо при малих і великих заповненнях поверхні. Ці міркування можуть служити певним теоретичним обґрунтуванням, чому їх не включено в механізм (2)–(8). Хоч сам механізм запропоновано на основі детального аналізу експериментальних відомостей.

Інколи реакція каталітичного синтезу аміаку досліджується в контексті впливу водяної пари тобто, при частковому затруєнні ка-

талізатора атомами кисню. Тоді до наведеного вище механізму додують ще мікрореакцію адсорбції молекул води:



Мікрореакції типу адсорбції (2), (8) та десорбції (7) описуються такими рівняннями

$$r_1 = k_{1+} p_{\text{N}_2} \theta_* - k_{1-} \theta_{\text{N}_{2*}}, \quad (16)$$

$$r_7 = k_{7+} p_{\text{H}_2} \theta_*^2 - k_{7-} \theta_{\text{H}_*}^2, \quad (17)$$

$$r_8 = k_{8+} \theta_{\text{NH}_3*} - k_{8-} p_{\text{NH}_3} \theta_*. \quad (18)$$

Мікрореакції хімічних перетворень проміжних продуктів на поверхні мають наступний вигляд:

$$r_2 = k_{2+} \theta_{\text{N}_{2*}} \theta_* - k_{2-} \theta_{\text{N}_*}^2, \quad (19)$$

$$r_3 = k_{3+} \theta_{\text{N}_*} \theta_{\text{H}_*} - k_{3-} \theta_{\text{NH}_*} \theta_*, \quad (20)$$

$$r_4 = k_{4+} \theta_{\text{NH}_*} \theta_{\text{H}_*} - k_{4-} \theta_{\text{NH}_{2*}} \theta_*, \quad (21)$$

$$r_5 = k_{5+} \theta_{\text{NH}_{2*}} \theta_{\text{H}_*} - k_{5-} \theta_{\text{NH}_{3*}} \theta_*. \quad (22)$$

Вважається, що константи швидкості $k_{\alpha\pm}$ не залежать від тисків p_i і покриттів θ_i , але залежать від температури. Цю залежність звичай подають в ареніусовому вигляді

$$k_{\alpha\pm} = k_{\alpha\pm}^0 e^{-E_{\alpha\pm}^{\text{act}}/k_{\text{B}}T}, \quad (23)$$

де $k_{\alpha\pm}^0$ — передекспонентні множники, а $E_{\alpha\pm}^{\text{act}}$ — енергії активації прямого (+) і зворотнього (–) ходу реакції α . Слід особливо наголосити, що припущення про ареніусову поведінку є феноменологічне за своєю суттю і справедливе тільки в деякому інтервалі температур (в іншому інтервалі константи $k_{\alpha\pm}^0$ та $E_{\alpha\pm}^{\text{act}}$ будуть дещо інші). Однак, це припущення підтверджується для багатьох реакцій як в газовій фазі, в розчинах, так і на поверхні і має таке евристичне обґрунтування (див. напр. [16]). Для того, щоб певна реакція відбулася між реагентами, необхідно, щоб вони мали деякий надлишок енергії (порівняно зі середнім значенням енергії реагентів для даної T), який необхідний для подолання “енергетичного бар'єра” даної реакції. Відповідно, експоненційний множник уявляють собі як відносну частку тих реагентів, що мають цей надлишок енергії, а передекспонентний коефіцієнт має зміст міри частоти потенційних елементарних актів реакції для даної T (частка усіх потенційних реагентів — ті, що мають надлишок, плюс ті, що не мають).

Запропонований набір мікрореакцій із константами швидкості прямого $k_{\alpha+}$ і зворотнього $k_{\alpha-}$ напрямів перебігу утворюють модель каталітичного синтезу аміаку. На даний час доступними для експериментальних методик є лише швидкості процесів адсорбції/десорбції та дисоціації на поверхні. Всі інші швидкості мікрореакцій, особливо з участю проміжних продуктів, здебільша неможливо виміряти з потрібною точністю, тому для них або приймаються певні оціночні значення, здобуті на основі непрямих експериментів, або за допомогою феноменологічних міркувань чи напівфеноменологічних теорій типу елементарної теорії зіткнень чи теорії перехідного стану (див. напр. [1]).

Рівняння (16–22) записано в наближенні опису “в середньому” (так зване середнє поле), оскільки вони не враховують мікроскопічного розташування адсорбованих частинок на активних центрах. Тому зрозуміло, що в загальному випадку їх справедливість порушується при утворенні на поверхні острівцевих структур часток, що не реагують між собою, в умовах фазових розшарувань на поверхні чи при сильному заповненні поверхні (коли покриття вільними активними центрами θ_* мале). Однак можливі ситуації, коли зовсім інші фактори грають головну роль (наприклад, одна з мікрореакцій значно повільніша за всі інші), і наближення середнього поля не має помітного впливу на швидкість протікання процесу каталітичного перетворення в цілому. Саме так є для синтезу аміаку в технологічно значимих реакційних умовах.

3.2. Розрахунок швидкості реакції

В одній з перших робіт [15] проблему оцінки величин $k_{\alpha\pm}$ було зведено до визначення констант рівноваги мікрореакцій (2)–(8) і константи швидкості k_{2+} дисоціації молекул N_2 . З експериментів по адсорбції [14] відомо, що дисоціація N_{2*} проходить на поверхні значно повільніше за всі інші мікрореакції (2), (4)–(8). Це дає змогу зробити припущення, що останні набагато швидше досягають рівноваги прямого і зворотнього ходу реакції, тобто їхні характерні часи релаксації є значно менші. Отже, ми можемо вважати, що:

$$r_{\alpha} = 0, \quad \alpha = 1, 3, \dots, 7. \quad (24)$$

В межах цього припущення швидкість утворення молекул NH_3 повністю характеризується швидкістю r_2 мікрореакції (3), в результаті якої утворюються два адсорбовані атоми N_* , котрі дають в кінцевому рахунку дві молекули NH_3 . Тому для швидкості всього каталітич-

ного процесу (1) маємо:

$$r_{\text{net}} = 2r_2 = 2k_{2+} (\theta_{N_{2*}} \theta_* - \frac{k_{2-}}{k_{2+}} \theta_{N_*}^2), \quad (25)$$

Відношення k_{2+}/k_{2-} рівне константі рівноваги K_2 мікрореакції (3).

Припускаючи повільність кроку (3), стає можливо виразити швидкість утворення молекул NH_3 не через невідомі значення покриттів θ_i , а через значення парціальних тисків у газовій фазі p_i , через константу швидкості k_{2+} і константи рівноваги K_1, \dots, K_7 мікрореакцій. Так відпадає потреба розрахунку чи вимірювання інших констант швидкості. В результаті для r_{net} можна отримати [2, 12, 15]:

$$r_{\text{net}} = 2k_{2+} K_1 \left[\frac{p_{N_2}}{p_0} - \frac{1}{K_{\text{net}}} \frac{p_{NH_3}^2 p_0}{p_{H_2}^3} \right] D^{-2}, \quad (26)$$

де

$$D = 1 + K_1 \frac{p_{N_2}}{p_0} + \frac{p_{NH_3} p_0^{0.5}}{K_3 K_4 K_5 K_6 K_7^{1.5} p_{H_2}^{1.5}} + \frac{p_{NH_3}}{K_4 K_5 K_6 K_7 p_{H_2}} + \frac{p_{NH_3}}{K_5 K_6 K_7^{0.5} p_{H_2}^{0.5} p_0^{0.5}} + \frac{p_{NH_3}}{K_6 p_0} + \frac{K_7^{0.5} p_{H_2}^{0.5}}{p_0^{0.5}}, \quad (27)$$

K_{net} — константа рівноваги нетто-реакції (1). Для константи швидкості k_{2+} автори припускають ареніусовий тип залежності (23).

Далі мова піде про спосіб визначення величин, необхідних для розрахунку r_{net} . Константи рівноваги отримуються за допомогою розрахунку статистичних сум для всіх сортів частинок [2, 12, 15], вважаючи компоненти газової фази ідеальними газами (див. параграф 5). Для проміжних продуктів це означає, що нехтується взаємодія “адсорбат — адсорбат”.

Добуток $k_{2+} K_1$ одержується з експериментів по визначенню коефіцієнта прилипання σ_{N_2} молекули N_2 (див. пункт 5.3). Числові значення для σ_{N_2} бралися з вимірювань Ергля [14] по адсорбції. Причому, для енергії хемосорбції N_* взято те значення, яке отримується при дисоціативній адсорбції молекули N_2 з газової фази, а не значення для адсорбції атомарного азоту [2, 15]. Такий шлях визначення повністю відповідає першим двом крокам механізму (2)–(8).

Результати розрахунку найчутливіші до двох ключових величин — енергії основного стану $E_{N_*}^{\text{g.st.}}$ проміжного продукту N_* та коефіцієнта прилипання σ_{N_2} . $E_{N_*}^{\text{g.st.}}$ визначає величину покриття θ_{N_*} поверхні атомами азоту, які вважаються найчисленнішим проміжним

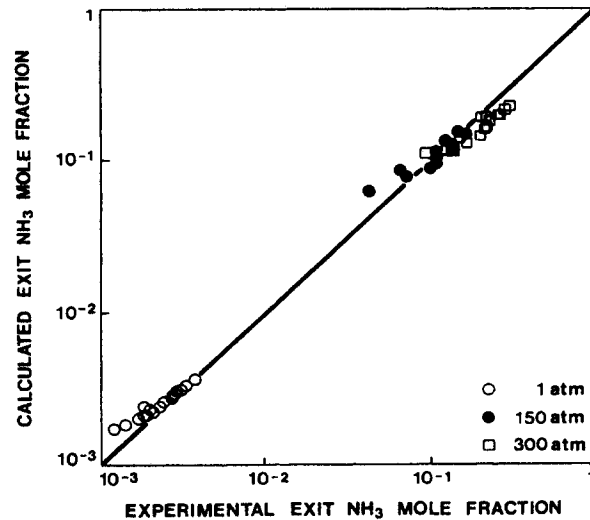


Рис. 1. Порівняння розрахованого за допомогою мікрокінетичного моделювання [15] та експериментального виходів NH_3 для каталітичного реактора з каталізатором Fe/K.

продуктом в дуже широкій області зовнішніх умов, а σ_{N_2} пов'язане з k_{2+} . Оскільки результати мають порівнюватися з експериментальними даними для реактора проточного типу PFR, то щоб отримати повну кількість утворених молекул, треба проінтегрувати розраховане значення r_{net} вздовж лінії руху реакційної суміші від входу до виходу реактора, міняючи належним чином склад газової фази.

В роботі [15] отримано дуже добрий збіг розрахованих виходів NH_3 з експериментальними даними [17] (рис. 1) для реактора проточного типу з промисловим каталізатором Topsøe KM1R. Зіпадіння має місце для широкої області зовнішніх умов: концентраційне співвідношення газів H_2 і N_2 на вході реактора мінялося в межах $0.5 \div 6$, температура $T = 375 \div 500^\circ\text{C}$, тиск $p = 1, 150, 300$ атм. Відхилення між експериментальними і розрахованими концентраціями NH_3 на виході реактора відповідають тому, що розрахована r_{net} не більш як вдвічі відрізняється від справжньої в той чи інший бік [15].

Таким чином, на основі механізму (2)–(8) та експериментальних значень швидкостей адсорбції/десорбції молекул H_2 , N_2 на криста-

лічно чисті поверхні заліза при умовах надвисокого вакууму [14] автори зуміли досить успішно розрахувати виходи продуктів синтезу аміаку для каталітичного реактора в умовах тиску в кілька сотень атмосфер і температурі $375 \div 500^\circ\text{C}$ з використанням промислових каталізаторів на основі заліза. Постає, отже, проблема пояснити причину успіху незважаючи на невідповідність у значеннях тиску в 11 порядків (так зване вікно тиску) і невідповідність між чистими поверхнями заліза, які використовувалися в експериментах по адсорбції і десорбції з одного боку та поверхнями промислових каталізаторів з другого боку (вікно матеріалів). Адже поверхня промислового каталізатора не є високоперіодичною, може містити різні неідеальності (дислокації, домішки, сходинок, тераси та ін.), а також не є поверхнею монокристала і може складатися з різних кристалграфічних площин.

В роботі [15] висловлено припущення, що при звичайних умовах синтезу аміаку, частинка N_* є найчисленнішим сортом адсорбату $\theta_{\text{N}_*} > 0.75$. Оскільки при зміні зонішніх умов θ_{N_*} міняється мало (так як визначається головним чином величиною $E_{\text{N}_*}^{\text{g.st.}}$), то взаємодія “адсорбат — адсорбат” є майже константою і тому нехтування нею слабо впливає на результат.

3.3. Побудова мікрокінетичних моделей

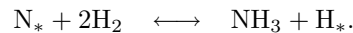
Відомо кілька різних схем визначення ключових величин (констант швидкості найповільніших процесів) — і, отже, кілька різних мікрокінетичних моделей реакції синтезу аміаку.

Перша з них — модель, запропонована групами Штольце-Норкова [2, 15, 18–20] і Баукера зі співавт. [21, 22] на основі експериментальних даних для монокристалічних поверхонь заліза. Ними запропоновано також набори констант швидкості для всіх мікрореакцій, вводячи таким чином ще альтернативні мікрокінетичні моделі. У пропонованому механізмі група Баукера припускала недисоціативну адсорбцію для водню через прекурсорний стан H_2^* , мікрореакції (10,11). Також ними було розглянуто інший шлях визначення констант швидкості, які отримувалися з аналізу експериментальних даних хімічної кінетики промислового реактора. Результати розрахунку на основі таким способом визначених констант виявилися менш успішними [1] при поясненні експериментальних даних як каталітичного синтезу аміаку, так і експериментів по термодесорбції азоту.

Інший шлях — модель Фаструпа [3, 23], яку побудовано на основі експериментів по термоадсорбції та термодесорбції і яка містить припущення про дисоціативну адсорбцію молекул N_2 , мікрореакція (9).

Стартуючи з хемосорбційних експериментів можна отримати ключові параметри третьої моделі.

В роботі [5] параметри моделі виводяться на основі вимірювань диференціальної активності каталізатора при тисках до 100 бар і понижених температурах $T = 320 \div 440^\circ\text{C}$. Автори ставили собі за мету дослідити активність трикратно активованого каталізатора з приблизним складом $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{K}_2\text{O}/\text{CaO}$ відповідно 94/2.5/0.60/2.8% при значеннях концентраційного співвідношення на вході для $\text{H}_2:\text{N}_2$, відмінного від 3:1. Використовувався лабораторний мікрореактор з такими даними: корпус з нержавійної сталі, всередині покритий склом, внутрішній діаметр — 4 мм; маса каталізатора — 0.2 г; розмір зерна каталізатора — $0.3 \div 0.8$ мм. В ході експерименту в кілька днів було спостережено сповільнення синтезу аміаку при 300°C завдяки заповненню поверхні атомами N_* . Автори припускають встановлення в системі рівноваги



Результати побудованої моделі представлено як залежності ареніусового типу для величин K_1k_{2+} та k_{2-} .

Зазвичай константи швидкості мікрореакцій представляють у вигляді ареніусових залежностей, вказуючи відповідні передекспонентні множники $k_{\alpha\pm}^0$ та енергії активації $E_{\alpha\pm}^{\text{act}}$ процесу α . Ці величини для поверхневих реакцій отримують шляхом підгонки, щоби більш-менш правильно відтворити експерименти по термодесорбції, термоадсорбції та ін. Визначені так параметри можуть коливатися в досить широких межах — різні автори наводять доволі різні значення $k_{\alpha\pm}^0$ та $E_{\alpha\pm}^{\text{act}}$ для поверхневих мікрореакцій, залежно від того, яка схема підгонки, якого роду експерименти і для яких каталізаторів (активованих чи ні) беруться за основу [3]. Тому в сучасних дослідженнях ставиться питання про вивчення елементарних мікрореакцій запропонованого механізму синтезу аміаку як для K-активованих, так і неактивованих калієм поверхонь залізних каталізаторів, вивчення впливу активації калієм на стан адсорбованих частинок і на поверхневі мікрореакції, а також на роль проміжних продуктів.

Щоби перевірити правдоподібність певного набору величин $k_{\alpha\pm}^0$, $E_{\alpha\pm}^{\text{act}}$, в роботі [3] висловлено думку про додаткову перевірку кожного набору (моделі) іншими альтернативними способами, а не тільки у вигляді графіка кореляцій “розрахований вихід NH_3 — експериментальний вихід NH_3 ” (так званий графік 45° , рис. 1). До них автор [3] відносить виявлення систематичних відхилень температурних та ба-

ричних залежностей константи швидкості всього нетто-процесу, фактор успішності при описі процесів термодесорбції та термоадсорбції на даному каталізаторі у різних режимах.

Однак, навіть найоптимальніший вибір параметрів залишає багато неврахованих пунктів моделі. Зокрема, неленгмюрівська поведінка — залежність параметрів від покриттів, яка зумовлена неоднорідністю поверхні, а також взаємодією “адсорбат — адсорбат”. Причина внутрішніх неузгодженостей кожної моделі, які виникають при спробі опису різного роду експериментів, полягає в намаганні подати константи швидкості у вигляді ареніусових залежностей (напр., [24]), а ще більше в тому, що поверхневі каталітичні реакції за своєю природою є складним явищем для опису, а підхід мікрокінетичного моделювання сам по собі є феноменологічним.

4. Короткий опис експериментальних методик

Як вже було сказано, гетерогенний каталіз у великій мірі є експериментальним напрямком. Щоб ефективно будувати мікрокінетичні моделі для каталітичних реакцій, в тому числі й для синтезу аміаку, необхідно володіти різноманітними за своєю природою експериментальними даними, які добуваються з дуже різних в своїй основі експериментів. В цьому параграфі коротко описано їх суть і можливості [1].

4.1. Групи експериментальних методик

За характером отримуваних даних їх можна умовно згрупувати в три класи. *Фізичні* методики використовуються для визначення об'ємної структури каталізатора, площі поверхню та структури пор. *Спектроскопічні* дослідження вивчають основному спектри частинок як з об'єму так і з поверхні, визначаючи склад і морфологію катадізатора, ідентифікують можливі проміжні продукти мікрореакцій. Сюди ж можна віднести і *дифракційні* методики, які однак вимагають високої періодичності досліджуваних зразків. *Кінетичні і термодинамічні* вимірювання дають каталітичні властивості поверхні та кінетичні параметри даної реакційної системи, енергії зв'язку з поверхнею. В цій останній групі наголос стоїть на вивченні мікрореакцій, а в перших двох — на вивченні в основному самого каталізатора в умовах можливої відсутності реакції.

Інший критерій класифікації — рід досліджуваних властивостей. Методики можуть зосереджуватися на вивченні об'ємних властивос-

тей катализатора, характеристик поверхні та адсорбата, і третя група — вивчення реакційної кінетики даної каталітичної системи. За цим критерієм методики згруповано в таблиці, що нижче.

Різні методики вимагають різних зовнішніх умов: низьких температур, умов вакууму чи надвисокого вакууму (НВВ), атмосфери над катализатором певного типу (напр., інертний до даного катализатора газ) — так звана умова контрольованої атмосфери. Інші методики працюють при умовах протікання каталітичної реакції: десятки або сотні атмосфер, підвищені температури. Для недавніх чи новітніх технологій ще немає детальних експериментальних даних і тому інколи доводиться екстраполювати наявні відомості на інші умови чи режими, використовуючи прийнятні напівемпіричні міркування.

Нижче наведено скорочені назви різних експериментальних методик, присвячених дослідженню поверхні чи актуальних в гетерогенному каталізі. Подаємо також їхні імовірні українські відповідники. Методики розбито на три групи, відповідно до дослідження об'ємних властивостей, поверхні та адсорбату і третя група — реакції. Кожну групу впорядковано згідно англійської абрєвіатури. В середній колонці вказано, що саме є об'єктом дослідження даної методики: а — адсорбат, о — об'ємні властивості, п — поверхня катализатора, р — реакції каталітичного процесу та їхні кінетичні характеристики.

Поверхня і адсорбат

AES	Auger electron sp-ry	п	Сп-пія Аугероного електронного ефекту, САЕЕ
EELS	Electron energy loss sp-ry	па	Сп-пія електронних енергетичних втрат, СЕЕВ
IR	Infrared sp-ry	пар	Сп-пія інфрачервоного випр-ня, ІЧ сп-пія, ІЧС
LEED	Low-energy electron diffraction	па	Дифракція низькоенергетичних електронів, ДНЕЕ
PAM	Physical adsorption measurements	оп	Фізадсорбційні експ-нти, ФАЕ
PS	Photoelectron sp-ry	п	Фотоелектронна сп-пія, ФЕС
R[L]S	Raman [laser] sp-ry	пар	Раманівська [лазерна] сп-пія, Р[Л]С
STM	Scanning tunneling microscopy	па	Сканувальна тунельна мікроскопія, СТМ
UPS	Ultraviolet photoelectron sp-ry	па	Ультрафіолетова фотоелектронна сп-пія, УФФЕС
XPS	X-ray photoelectron sp-ry	па	Рентгенівська фотоелектронна сп-пія, РФЕС

Реакція

CM	Chemisorption measurements	р	Хемосорбційні експ-нти, ХСЕ
IT	Isotope tracing	р	Метод мічених атомів, ММА
RKM	Reaction kinetic measurements	р	Експ-нти з хімічної кінетики, ЕХК
TPD	Temperature-programmed desorption	ар	Температурно-програмована десорбція, ТПД, термодесорбція, ТД

Об'ємні властивості

EM	Electron microscopy	о	Електронна мікроскопія, ЕМ
EPR[S]	Electron paramagnetic resonance sp-ry	оа	Електронний парамагн. резонанс, Сп-пія ЕПР
EXAFS	Extended X-ray absorption fine structure	о	Тонка структура спектру поглинання рентг. випр-ня
M[E]S	Mössbauer [effect] sp-ry	о	Сп-пія ефекту Мьосбауера, СЕМ
MSM	Magnetic susceptibility measurements	оа	Вимірювання магнітної сприйнятливості, МС
NMR[S]	Nuclear magnetic resonance sp-ry	оа	Ядерний магн. резонанс, Сп-пія ЯМР
SAXS	Small-angle X-ray scattering	о	Розсіяння рентг. випр-ня на малі кути
XAS	X-ray absorption sp-ry	о	Сп-пія поглинання рентг. випр-ня, СПРВ
XD	X-ray diffraction	о	Дифракція рентг. випр-ня, ДРВ

4.2. Методики дослідження поверхні та адсорбційного шару

Спектроскопічні методи ґрунтуються на вимірюванні спектрів певних частинок, розташованих в об'ємі чи на поверхні катализатора, або в адсорбційному шарі. Частинки випускають або розсіюють випромінювання чи електрони завдяки збудженню, зумовленому бомбардуванням потоками електронів, йонів чи випромінювання. Вимірювання спектрів електронів вимагає, як правило, низьких тисків ($p \sim 10^{-4} \div 10^{-6}$ Па), бо присутній газ розсіює ті електрони, що летять на детектор.

Фотоелектронні спектроскопії (ФЕС) — рентгенівська та ультрафіолетова (Р і УФ ФЕС) — ґрунтуються на опроміненні каталі-

затора відповідним електромагнітним випромінюванням з фіксованою довжиною хвилі. Вимірюють інтенсивність потоку фотоелектронів з поверхневих атомів як функцію їхньої енергії $E_{\text{ph.e.}}$. Рентгенівські фотони вибивають електрони з внутрішніх оболонок атома $h\nu = |E_{\text{core-level}}| + E_{\text{ph.e.}}$. Знаючи енергію зв'язку електрона $E_{\text{core-level}}$ можна ідентифікувати атом, з якого цей електрон вибито.

Оскільки глибина вибивання фотоелектронів $\sim 10 \text{ \AA}$, методика прямо застосовується до вивчення поверхонь каталізаторів, даючи кількісний аналіз складу поверхні. Інша ситуація придатності РФЕС — дослідження процесів затруєння чи забруднення каталізатора. Інформація про хімічну природу частинок міститься в розташуванні піків спектру фотоелектронів та у їх формі. Площі піків дають поверхневі концентрації цих частинок. Малі відхилення в значенні енергії несуть відомості про найближче оточення. Наприклад, $E_{\text{core-level}}$ зростає для металічних атомів, коли зростає їхній оксидний стан.

Ультрафіолетова ФЕС досліджує спектри *валентних* електронів поверхневих атомів. Валентні рівні не стосуються окремих атомів, а є наслідком перекриття орбіталей багатьох атомів, тому не можна добути відомості про склад поверхні, а тільки про енергії поверхневого хімічного зв'язку. Відповідно, це дає адсорбційні й каталітичні характеристики поверхні.

УФФЕС може ідентифікувати малі металічні кластери розміром $\sim 10 \text{ \AA}$, оскільки їхні валентні рівні відрізняються від тих же рівнів для характерно більших кластерів. Така різниця в розмірах кластерів може суттєво міняти каталітичні властивості поверхні. Методика теж може застосовуватися до вивчення адсорбції як і РФЕС. Обидві вимагають вакуумних умов.

Спектроскопія Аугерового електронного ефекту (САЕЕ). Поверхню бомбардують пучком високоенергетичних електронів ($\sim 5 \text{ кеВ}$), які зумовлюють виривання електронів з внутрішніх рівнів поверхневих атомів. Електрони вищих рівнів переходять на їхнє місце, а звільнена енергія затрачається на виривання ще інших електронів. Цей останній електрон з каскаду називають Аугеровим. За допомогою спектрометра міряють силу струму Аугерових електронів як функцію їхньої енергії.

Методика застосовується для визначення хімічного складу поверхні каталізатора, оскільки глибина виривання електронів становить $\sim 10 \text{ \AA}$. Може вивчати стани атомів на поверхні та атомів адсорбату.

Спорідненим напрямком є *сканувальна мікроскопія Аугерового*

електронного ефекту (СМАЕЕ), коли високоенергетичний електронний пучок фокусується на певну область поверхні для аналізу. Таким способом можна відтворити поверхневу концентрацію певних атомів як функцію координати. Мікроскоп може вивчати гомогенність поверхні на масштабі $\sim 50 \text{ \AA}$, зокрема, можна визначити, чи активатори K_2O та Al_2O_3 розташовуються на підложці Fe однорідно, чи кластерами.

Дослідження профілю каталізатора *вглибину* полягає в тому, що йонний пучок (зазвичай Ag^+) використовується для напилення поверхневих шарів і одночасно під час напилення знімають спектр Аугерових електронів, що вириваються з різних шарів поверхні.

Методика вимагає вакуумних умов $p \sim 10^{-5} \text{ Па}$.

Дифракція низькоенергетичних електронів (ДНЕЕ). Електронний пучок спрямовується на поверхню, що має періодичне впорядкування атомів. Інтерференція розсіяних електронів створює на детекторі ряд дифракційних плям. За їхнім розташуванням можна судити про поверхневу кристалічну структуру, а аналіз інтенсивностей дифракційної картини як функція енергії пучка дає детальніші відомості про розташування атомів на поверхні.

Важливе питання для дослідження — чи поверхнева структура є простим продовженням об'ємної, оскільки поверхня може зазнавати перебудови і, отже, дуже відрізнятися від сколів вздовж кристалографічних площин. ДНЕЕ дозволяє вивчати процеси релаксації атомів до нових положень рівноваги після такого сколювання, а також природу і геометрію можливих активних вузлів на поверхні каталізатора (атомів на кристалографічних терасах, сходинок між терасами та ін.). Методика може досліджувати процес адсорбції, аналізуючи дифракційні картини для поверхонь, підданих експозиції в атмосфері певного газу (природа адсорбційних центрів може характеризуватись по тому, наскільки адсорбат періодичний відносно періодичності поверхневих атомів; можна вивчати умови, при яких адсорбат здатний зазнавати $2D$ фазових переходів та ін.). Умови для проведення експериментів: досліджуваний зразок має бути під вакуумом; поверхня мусить бути високоперіодичною (зразок — монокристал), тому не можна вивчати пористих каталізаторів з великою питомою площею поверхні.

Спектроскопія електронних енергетичних втрат (СЕЕВ). Дана методика вивчає *коливні* енергетичні рівні поверхневих частинок. Пучок низькоенергетичних електронів з енергією $E_{\text{l.e.e.}}$ спрямо-

вують на поверхню, міряючи інтенсивність розсіяних електронів як функцію їхньої енергії $I_{\text{scatt}}(E_{\text{scatt}})$. Електрони, що налітають, викликають коливні збудження, що призводять до зміни дипольного моменту. Енергія коливань $E_{\text{vib.excit.}} = E_{\text{l.e.e.}} - E_{\text{scatt}}$ характеризує спектр поверхневих фононів, який залежить від хімічних зв'язків і структури поверхневих чи адсорбованих атомів.

Як і всі електронні методики, СЕЕВ застосовна тільки в умовах вакууму. Вона доповнює дані, отримані рентгенівською та ультрафіолетовою ФЕС, які вивчають відповідно хімічні властивості та валетні рівні поверхневих атомів.

Сканувальна тунельна мікроскопія (СТМ). Принцип роботи сканувального тунельного мікроскопа [25] ґрунтується на тому, що вимірюють тунельний струм j з голки мікроскопа, розташованої дуже близько до досліджуваної поверхні, як функцію висоти z [26]. Графік $z(x, y)|_{j=\text{const}}$ дає топографію поверхні на атомному масштабі.

Завдяки високій роздільній здатності мікроскоп може виявити ізольовані атоми металів, димери, тримери. Дозволяє спостерігати за міграцією металічних кластерів, за процесом реконструкції поверхні. СТМ може вивчати адсорбцію на поверхню, оскільки тунельний струм чутливий до наявності адсорбату. Може застосовуватися в умовах контрольованої атмосфери. Недоліком є те, що підложка досліджуваної поверхні повинна бути провідною. Для непровідних поверхонь спочатку проводять напилення металічного покривного шару, а потім знімають дані.

Інфрачервона і раманівська спектроскопія (ІЧС і РС). Ці методики з меншою енергією фотонів досліджують *коливні* спектри частинок каталізатора. В ІЧС пучок пропускають через зразок, вимірюючи інтенсивність пропущеного випромінювання як функцію енергії. ІЧ фотони поглинаються нормальними коливними модами, змінюючи дипольний момент. Головне застосування — вимірювання коливань розтягу групи О—Н, (яку містять всі оксидні каталізатори). Інтенсивність смуг поглинання дає міру концентрації груп О—Н, а позиції характеризують природу цих груп і взаємодію з іншими частинками на поверхні. Також ІЧС застосовують до спостереження за адсорбованими частинками, дослідження їх природи і поверхневих концентрацій та вивчення адсорбційних властивостей каталізаторів.

В раманівських спектроскопічних дослідженнях поверхня каталізатора опромінюється пучком лазерного випромінювання видимого

діапазону. Взаємодіючи з *коливними* модами зразка, випромінювання впливає на його поляризацію. Вимірюють інтенсивність *розріяного* світла як функцію енергії $I_{\text{scatt}}(E_{\text{scatt}})$. Енергія коливних мод $E_{\text{vib.mode}} = h\nu_{\text{laser}} - E_{\text{scatt}}$. Методика чутлива до коливань груп “катіон — кисень”, несучи відомості про їх наявність на поверхні.

Обидві спектроскопії проводять при умовах контрольованої атмосфери і підвищених температурах.

Фізадсорбційні експерименти (ФАЕ) дозволяють визначати питому поверхню практично всіх гетерогенних каталізаторів. Найчастіше використовують молекули азоту N_2 або монооксиду вуглецю CO , але можуть бути й інші. Методика ґрунтується на оригінальній роботі Брунауера, Емета, Телера [27] і часто згадується як БЕТ-метод.

Каталізатор охолоджують приблизно до точки зрідження робочого газу (77 К для N_2). Далі вимірюють кількість адсорбованого газу в залежності від тиску p_{N_2} . З графіка залежності адсорбції при тисках нижчих за $\sim 35\%$ від тиску насичення відповідно до БЕТ-ізотерми дістають моношарову місткість каталізатора для адсорбованого N_2 . Площу поверхні розраховують припускаючи, що 1 молекула азоту займає 16.2 \AA^2 .

Аналіз адсорбційної поведінки дає відомості про розподіл пор за розмірами. При адсорбції малі пори заповнюються першими завдяки явищу капілярної конденсації, а при десорбції порожніють останніми. Така гістерезисна поведінка дає можливість знайти розподіл пор.

4.3. Кінетичні і термодинамічні вимірювання

Сюди належать відомості про константи швидкості адсорбції, десорбції і поверхневих мікрореакцій, енергії активації цих процесів, константи рівноваги мікрореакцій, енергії зв'язку частинок адсорбату до поверхні, взаємодія “адсорбат — адсорбат” та ін. Результати вимірювань цих величин є центральними для кількісного аналізу мікрокінетичної моделі.

Нижче коротко описано методику температурно-програмованої десорбції (ТПД), метод мічених атомів (ММА) у вивченні кінетики, мікрокалориметричні та хемосорбційні вимірювання.

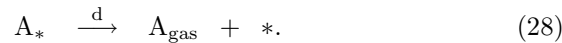
Температурно-програмована десорбція. Експерименти по ТПД проводяться у двох режимах:

- а) ТПД-1 — дослідження матеріалів з малою площею поверхні

(непористих) при умовах надвисокого вакууму (НВВ);

б) ТПД-2 — дослідження пористих каталізаторів при обтічних тисках (умови, наближені до реакційних).

В експериментах ТПД-1 досліджують десорбцію сорту А згідно реакції:



Реакція *одностороння*, десорбований газ відводять, уникаючи реадсорбції.

Отже, досліджувану поверхню, попередньо витриману в атмосфері газу А, нагрівають лінійно, змінюючи з часом температуру

$$T = T^0 + \beta t, \quad (29)$$

і вимірюючи кількість десорбованих молекул: $r_d(t) = -d_t \rho_A$, де ρ_A — поверхнева концентрація A_* -частинок. За результатами будують графік залежності від температури $r_d(T)$ — так званий спектр ТПД. Як правило він має куполоподібний асиметричний вигляд: поступове зростання r_d до області піка біля T_{max} і різкіше спадання за цією областю (рис. 2). При нижчих T частинки десорбуються повільно, далі десорбція стає все інтенсивнішою і після піка слабне, бо все менше частинок залишається на поверхні.

Якщо величину швидкості реакції десорбції сприймати в термінах залежності типу Ареніуса

$$r_d = r_{d+} \rho_A = k_{d+}^0 e^{-E_{d+}^{\text{act}}/RT} \rho_A, \quad (30)$$

де R — універсальна газова константа, то знаючи швидкість нагрівання β і позицію піка T_{max} можна визначити енергію активації процесу десорбції E_{d+}^{act} (визначивши ще незалежним способом передекспонентний множник k_{d+}^0). Вимірювані величини не залежать від початкового заповнення поверхні ρ_A^0 .

В дослідженнях ТПД-2 міряють швидкість десорбції частинок А з пористої поверхні каталізатора, поміщеного в лабораторний реактор типу CSTR (градієнти концентрацій малі). Каталізатор з адсорбованими частинками A_* лінійно нагрівають (29), одночасно подаючи на вхід реактора буферний газ, інертний до каталізатора. В робочому об'ємі реактора проходить реакція десорбції сорту А з можливою його реадсорбцією:

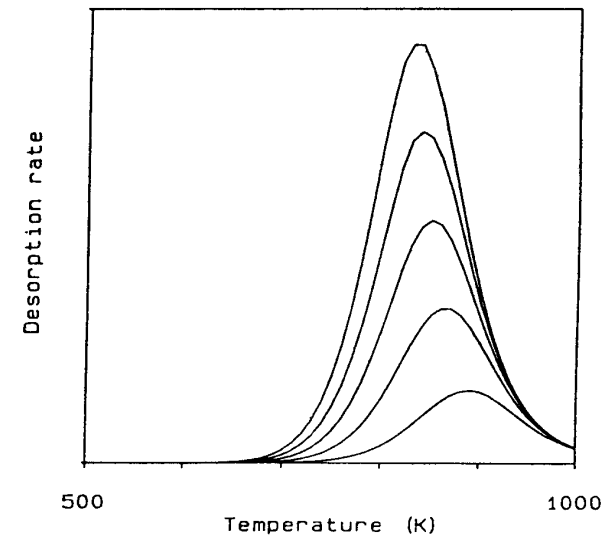


Рис. 2. Розрахований спектр ТПД для N_2 , що десорбується з поверхні Fe, при різних значеннях початкового покриття 0.20 (нижня крива); 0.40; 0.60; 0.80; 1.00 (верхня крива) [2] (див. пар. 5.3).

Поява частинок А в об'ємній фазі виражається через швидкість реакції r_{da} :

$$r_{da} = k_{da+} \theta_{A_*} - k_{da-} p_A [1 - \theta_{A_*}], \quad (32)$$

де θ_{A_*} — величина відносного покриття поверхні каталізатора.

Вимірюючи парціальний тиск $p_A(t)$ сорту А в об'ємній фазі, можна побудувати графік температурної залежності $p_A(T)$. Крива $p_A(T)$ теж має максимум, що відповідає стану рівноваги між десорбцією і реадсорбцією. Припускаючи ареніусовий тип залежності для k_{da+} , можна з розташування піка T_{max} визначити константу рівноваги реакції (31): $K_{da} = k_{da+}/k_{da-}$.

Метод мічених атомів (Isotope tracing) (ММА). При дослідженні механізму певної каталітичної реакції ММА застосовується в тій модифікації, що замість однієї з вхідних реакційних компонент вводять ізотопний замінник і слідкують за всіма компонентами в газовій фазі і на поверхні, котрі мають різний ізотопний склад.

Розгляньмо каталітичний синтез аміаку. В реакційну суміш пода-

ють дейтерієвий водень D_2 замість H_2 . В експериментах використовують безградієнтний реактор з постійним перемішуванням (CSTR) в стаціонарному режимі. З результатів вимірювань можна здобути величини частот протікання (turnover frequencies, TOFs) кожної мікрореакції.

В об'ємі будуть присутні такі частинки з різним ізотопним складом:

H_2	HD	D_2		g_{20}	g_{21}	g_{22}	
NH_3	NH_2D	NHD_2	ND_3	g_{40}	g_{41}	g_{42}	g_{43} ,

на поверхні такі:

H_*	D_*			f_{10}	f_{11}		
NH_*	ND_*			f_{20}	f_{21}		
NH_{2*}	NHD_*	ND_{2*}		f_{30}	f_{31}	f_{32}	
NH_{3*}	NH_2D_*	NHD_{2*}	ND_{3*}	f_{40}	f_{41}	f_{42}	f_{43} .

Величини g_{ij} , f_{ij} характеризують відносні частки різних ізотопних компонент (перший індекс вказує кількість всіх атомів у молекулі, а другий — число атомів D). Концентрація кожної *об'ємної* компоненти задовольняє рівняння матеріального балансу завдяки таким процесам: постачанню реактора вхідною сумішшю, витіканню з реактора вихідної суміші, адсорбції та десорбції. *Поверхневі* концентрації частинок пов'язані рівняннями матеріального балансу завдяки адсорбції, десорбції та поверхневих мікрореакцій. Ці рівняння зв'язують між собою введені величини g_{ij} , f_{ij} .

За допомогою моніторингу об'ємних і поверхневих концентрацій різних ізотопних компонент можна отримати дані про: особливості механізму даного каталітичного перетворення, характеристики стаціонарних станів, відомості про найчисленніші продукти на поверхні і найголовніше — частоти протікання різних мікрореакцій $\Omega_{\alpha\pm}$.

Можливий також інший режим експерименту, коли після досягнення стаціонарного режиму реактора CSTR з постачанням суміші H_2 , N_2 з фіксованим концентраційним відношенням, реактор переключують на постачання сумішшю D_2 , N_2 з тією ж пропорцією вмісту. Головна ідея цього експерименту — зробити перехід до ізотопного замітника, приблизно залишаючи всі мікрореакції в тому ж стаціонарному стані. Такий експеримент дає дані про покриття θ_i і частоти протікання мікрореакцій $\Omega_{\alpha\pm}$.

Заміна H_2 на D_2 має деякий вплив на константи швидкості і значення покриттів θ_i (кінетичний ізотопний ефект; головним чином завдяки різниці в масах молекул), який враховують при аналізі результатів експерименту за допомогою поправок, обчислених в

рамках теорії перехідного стану. Детальний огляд застосувань ММА поміщено в [28, 29]

Мікрокалориметричні та хемосорбційні експерименти.

Мікрокалориметричні методики використовуються для вимірювання інтенсивності хімічного зв'язку до поверхні молекул певного сорту. Вимірювання несуть кількісні відомості для побудови мікрокінетичної моделі.

В експерименті певна кількість газу (мікромолі на 1 г каталізатора) запускається над поверхнею каталізатора і за допомогою високочутливого мікрокалориметра вимірюється теплота, звільнена завдяки осіданню молекул на поверхню. Вимірюють диференціальну теплоту адсорбції $q_A(T)$ від покриття адсорбованим сортом θ_{A*} . Цю залежність можна закласти в мікрокінетичну модель як неленгмюрівський ефект (тобто, вплив взаємодії “адсорбат — адсорбат”, що означає відхилення від суто ленгмюрівської поведінки величини $q_A(T)$). З другого боку процес адсорбції на поверхню можна вважати ленгмюрівським, а залежність $q_A(T)$ від θ_{A*} трактувати як залежність енергії зв'язку молекули до поверхні від стану самої поверхні (покриття). Таким способом отримують розподіл енергій зв'язку в залежності від покриття θ_{A*} .

Маючи додатково ізотерми адсорбції $\theta_{A*}(p_A)$ щоб визначити кількість адсорбованого газу, можна, застосовуючи термодинаміку, визначити стандартну зміну вільної енергії Гібса ΔF_A^{ads} . Дані $q_A(T)$ і ΔF_A^{ads} дають можливість розрахувати стандартну зміну ентальпії адсорбції ΔS_A^{ads} , яка характеризує рухливість частинок на поверхні.

Хемосорбція — особливий випадок адсорбції, що супроводжується утворенням хімічного зв'язку адсорбованої частинки з поверхнею (зміщення електронних хмар, деформація хімічних зв'язків самої частинки) і характеризується порівняно великою енергією зв'язку між поверхнею і частинкою.

Хемосорбційні вимірювання використовують для визначення характеристик самого каталізатора і для визначення енергії зв'язку адсорбата з поверхнею. Зокрема, гази H_2 і CO використовуються для титрування активних каталітичних центрів платини на підложці Al_2O_3 гази CO і N_2 застосовують для титрування поверхонь залізних каталізаторів, що використовуються при синтезі аміаку (див. BET-метод, с. 22).

Маючи набір ізотерм адсорбції $\theta_{A*}(p_A)$ у деякому інтервалі температур, можна визначити теплоту адсорбції відклавши $\ln p_A$ як функцію від $1/T$ при $\theta_{A*} = \text{const}$. Ці дані дають можливість отримати

ти, як і у випадку мікрокалориметрії, величини $\Delta F_A^{\text{chems}}$, $\Delta S_A^{\text{chems}}$, які дають енергію зв'язку та рухливість на поверхні.

Хемосорбційні експерименти менш точні ніж мікрокалориметричні, зате менш громіздкі і легші в реалізації.

5. Статистико-механічний підхід

Деякі величини, присутні в рівняннях мікрокінетичного моделювання можна розрахувати на основі методів статистичної механіки. Це стосується таких кінетичних і термодинамічних характеристик процесів адсорбції, десорбції, поверхневих чи газофазних реакцій, як константи рівноваги, хімічні потенціали, термодинамічні функції системи, стандартні зміни ентальпії, ентропії для реакцій та ін. Оскільки з метою спрощення використовується ряд досить сильних припущень, то такі розрахунки не є абсолютно надійними і часом мають лише якісний характер, служачи для проведення оцінок.

Припускається, що молекули рухаються незалежно одна від одної, енергія кожної молекули не залежить від складу системи, тому енергія системи рівна просто сумі енергій молекул. Температура T системи далека від абсолютного нуля, біля якого більшість молекул перебувають в основному стані. Рух молекул розглядається за допомогою квантово-механічного опису, але для статистики застосовується так звана класична границя, коли енергії станів розташовуються дуже близько і сумування по станах замінюється на інтегрування. Це означає, що для частинок у газовій фазі температура $T > 1$ К, на поверхні для частинок H_* , N_* , O_* $T > 250$ К і для решти частинок $T > 100$ К. Стани молекул, що відповідають поступальним, обертовим і коливним ступеням вільності, а також основний стан вважаються незалежними. Енергії електронних і механічних ступенів вільності отримуються в рамках квантово-механічного опису.

Отже, основні припущення такі [2, 12]:

- термічна рівновага, хімічної може і не бути;
- відсутність енергій парних взаємодій між молекулами;
- нерозрізненість молекул одного і того ж хімічного сорту;
- температура системи більша за всі згадані обмеження температури.

5.1. Газова фаза

У цих припущеннях статистична сума канонічного ансамблю системи, що складається з n_1 молекул сорту 1, n_2 молекул сорту 2, і т.д.,

$\sum_i n_i = n$, факторизується відносно сортів:

$$Q = \prod_i \frac{1}{n_i!} (q_i)^{n_i}, \quad q_i = \sum_{|m\rangle} e^{-\beta \varepsilon_{im}}, \quad (33)$$

де у виразі для статистичної суми q_i однієї молекули сорту i сумування проводиться по всіх станах $|m\rangle$ молекули, причому для g -кратно виродженого стану відповідний доданок враховується g разів; $\beta = 1/k_B T$, $\varepsilon_{im} = \langle m | \mathcal{H}_i | m \rangle$ — матричний елемент гамільтоніана. Для не зв'язаних між собою ступенів вільності

$$\mathcal{H}_i = \mathcal{H}_i^{\text{trans}} + \mathcal{H}_i^{\text{vib}} + \mathcal{H}_i^{\text{rot}} + \mathcal{H}_i^{\text{g.st.}}, \quad \varepsilon_{im} = \varepsilon_{im}^{\text{trans}} + \varepsilon_{im}^{\text{vib}} + \varepsilon_{im}^{\text{rot}} + \varepsilon_{im}^{\text{g.st.}},$$

$$q_i = q_i^{\text{trans}} q_i^{\text{trans}} q_i^{\text{vib}} q_i^{\text{rot}} q_i^{\text{g.st.}}.$$

Зі статистичної суми можна отримати термодинамічні функції: енергію U , ентальпію H , термодинамічний потенціал Гібса G , вільну енергію Гельмгольца F , ентропію S та питомі теплоємності C_p , C_V .

Внесок від поступальних ступенів вільності запишеться так [2]:

$$q_i^{\text{trans}} = \left(\frac{2\pi m_i k_B T}{h^2} \right)^{3/2} V, \quad (34)$$

де m_i — маса молекули i -го сорту, h — константа Планка, V — об'єм газової фази.

Щоб обчислити q_i^{vib} , молекулу наближено розглядають як гармонічний осцилятор: її атоми здійснюють гармонічні коливання в системі центра мас. Тоді енергії коливань $\varepsilon_i^{\text{vib}} = h\nu_i(l + 1/2)$, $l = 0; 1; 2; \dots$, де ν_i — характеристична частота коливань молекули сорту i .

$$q_i^{\text{vib}} = \sum_{l=1}^{\infty} e^{-l h\nu_i/k_B T} = \frac{1}{1 + e^{-h\nu_i/k_B T}}, \quad (35)$$

внесок від найнижчого стану включено у внесок від основного стану (g.st.).

При адсорбції 3 поступальні ступені вільності газової фази трансформуються у 2 ступені вільності, паралельні до поверхні адсорбента, і один ступінь, перпендикулярний до поверхні. Останній має коливну природу. Якщо зв'язок молекули до поверхні є слабкий (електронна структура поверхні не впливає або слабо впливає на рух молекули), то паралельні ступені вільності теж будуть поступальні (молекули володіють високою рухливістю, $2D$ молекулярний газ). Якщо енергія зв'язку велика, то тоді є сенс розглядати паралельні ступені вільності коливними, особливо при нижчих T .

Розгляньмо обертові ступені вільності. Залежно від просторової конфігурації, обертання молекули моделюється або ротором (лінійна молекула), або дзигією (нелінійна молекула). Вільний ротор з двома осями обертання може бути в станах з енергіями $\varepsilon_{ij} = B_i j(j+1)$. Відповідна статистична сума рівна [2, 12]:

$$q_i^{\text{rot}} = \frac{1}{\sigma_i} \sum_j (2j+1) e^{-B_i j(j+1)/k_B T}, \quad (36)$$

B_i — стала, пов'язана з моментом інерції молекули сорту i , σ_i — число симетрій молекули (кількість тотожних станів, які повторюють один одного при обертанні молекули). Для симетричної дзиги з трьома осями обертання енергія рівна $\varepsilon_{i,jk} = B_i j(j+1) + (A_i - B_i)k^2$, де A_i, B_i — сталі, пов'язані з моментами інерції молекули. В обидвох випадках їх можна дістати зі спектроскопічних даних. Число симетрій $\sigma_i = 1$ для симетрій C_1, C_i, C_s , $\sigma_i = 2$ для C_2, C_{2v}, C_{2h} і $\sigma_i = 3$ для C_3, C_{3v}, C_{3h} . Молекули H_2, N_2 розглядаються як ротори з $\sigma_i = 2$, а NH_3 — як симетрична дзига з $\sigma_{\text{NH}_3} = 3$.

Для більшості газів моменти інерції мають великі значення і це дозволяє наближено вважати, що $B_i \ll k_B T$. В цьому наближенні можна отримати для статистичних сум лінійної молекули і симетричної дзиги [2, 12] відповідно:

$$q_{i, \text{lin. mol.}}^{\text{rot}} = \frac{k_B T}{\sigma_i B_i}, \quad q_{i, \text{sym. top}}^{\text{rot}} = \frac{(k_B T)^{3/2}}{\sigma_i A_i^{1/2} B_i}. \quad (37)$$

Газофазний водень — виняток, оскільки має малий момент інерції, і тому навіть при високих температурах слід застосовувати формулу (36). При розгляді внеску від обертань для частинок адсорбату, також вдаються до певної модифікації обертового руху. Такому рухові перешкоджає поверхня, тому вводять фрустровані обертання молекул адсорбату, описуючи їх як коливання.

У підсумку зауважмо, що в межах прийнятих припущень q_i^{trans} потребує для свого розрахунку лише маси частинок m_i ; q_i^{rot} потребує значень головних моментів інерції або констант A_i, B_i ; q_i^{vib} — характеристичних частот коливань ν_i ; $q_i^{\text{g.st.}}$ — значень енергії основного стану $E_i^{\text{g.st.}}$ відповідних частинок в об'ємі чи на поверхні. Ці величини визначають здебільша експериментальним шляхом. В роботі [2] наведено такі значення: для неактивованого Fe $E_{\text{N}_2^*}^{\text{g.st.}} = -38$ кДж/моль, $E_{\text{N}_*}^{\text{g.st.}} = -91$ кДж/моль; для К-активованого Fe $E_{\text{N}_2^*}^{\text{g.st.}} = -51$ кДж/моль, $E_{\text{N}_*}^{\text{g.st.}} = -91$ кДж/моль. Незмінність енергії основного стану для N_* автор пояснює тим, що ця частинка

досить сильно адсорбується на чисте залізо, розташовуючись дуже близько до першого шару атомів Fe, тому присутність калію слабо впливає на енергію $E_{\text{N}_*}^{\text{g.st.}}$, зате помітно міняє $E_{\text{N}_2^*}^{\text{g.st.}}$, стабілізуючи N_2 на поверхні активованого заліза. Енергії основного стану для інших частинок [14, 15]: $E_{\text{H}_*}^{\text{g.st.}} = -47.5$ кДж/моль, $E_{\text{NH}_3^*}^{\text{g.st.}} = -106$ кДж/моль. Значення $E_{\text{NH}_*}^{\text{g.st.}}$ та $E_{\text{NH}_2^*}^{\text{g.st.}}$ беруть між $E_{\text{N}_*}^{\text{g.st.}}$ і $E_{\text{NH}_3^*}^{\text{g.st.}}$, оскільки вони не впливають на значення константи швидкості вироблення аміаку.

Розгляньмо тепер термодинамічні величини. Хімічний потенціал сорту i газової фази [30]:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{V,S} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{V,T} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p,T} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{p,S}. \quad (38)$$

З виразу (33) для статистичної суми Q^{gas} можна, підставляючи вільну енергію $F^{\text{gas}} = -k_B T \ln Q^{\text{gas}}$ у (38), знайти вираз для хімічного потенціала газової компоненти сорту i :

$$\mu_i^{\text{gas}} = -k_B T \ln \left(\frac{q_i}{n_i} \right). \quad (39)$$

Для прикладу, статистична сума газової фази азоту N_2 , що перебуває в об'ємі V при температурі T , рівна:

$$Q_{\text{N}_2}^{\text{gas}} = \frac{1}{n_{\text{N}_2}!} \left(\left(\frac{2\pi m_{\text{N}_2} k_B T}{h^2} \right)^{3/2} V [1 - e^{-h\nu_{\text{N}_2}/k_B T}]^{-1} \frac{k_B T}{2B_{\text{N}_2}} \right)^{n_{\text{N}_2}} \times e^{-E_{\text{N}_2}^{\text{g.st.}}/k_B T}. \quad (40)$$

Хімічний потенціал можна записати у такому вигляді, коли залежність від температури і тиску розділено:

$$\mu_{\text{N}_2}^{\text{gas}} = \mu_{\text{N}_2}^0(T) + k_B T \ln(p_{\text{N}_2}/p_0), \quad (41)$$

де

$$\mu_{\text{N}_2}^0(T) = -k_B T \ln \left(\frac{2\pi m_{\text{N}_2} k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \left(\frac{k_B T}{p_0} \right) - k_B T \ln(q_{\text{N}_2}^{\text{rot}} q_{\text{N}_2}^{\text{vib}}) + E_{\text{N}_2}^{\text{g.st.}}$$

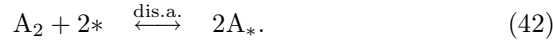
p_0 — тиск у стандартних умовах, відносно яких домовлено відраховувати енергетичні характеристики утворення молекул.

Вибір стандартних умов пов'язаний з тим, що потрібно вибрати якийсь стан системи, відносно якого відраховувати енергії, термодинамічні потенціали та інші енергетичні характеристики. За стандартні умови приймають стан системи зі значеннями інтенсивних

параметрів $T_0 = 298$ К, $p_0 = 101$ кПа з домовленістю, що в такому стані ентальпії всіх елементів покладаються рівними нулю.

5.2. Статистичний опис адсорбції

Постановка задачі така. Каталізатор перебуває в атмосфері газу A_2 , молекули якого адсорбуються на активні адсорбційні вузли поверхні. Розгляньмо спочатку дисоціативну адсорбцію:



Почавшись над чистою поверхнею, процес адсорбції розвивається, покриття частинками A_* зростає. Деякі частинки A_* на поверхні будуть сполучатися і десорбуватися. Врешті, процеси адсорбції та десорбції зрівноважаться. Поки-що цікавитимемося константою рівноваги $K_{\text{dis.a.}}$ та ізотермою адсорбції $\theta_{A_*}(p_{A_2})$.

Умова рівноваги хімічного процесу α має вигляд [30]:

$$\sum_i \nu_{\alpha i} \mu_i = 0, \quad (43)$$

де $\nu_{\alpha i}$ — відповідні стехіометричні коефіцієнти (для яких прийнято домовленість, що $\nu_{\alpha i} < 0$ для реагентів і $\nu_{\alpha i} > 0$ для продуктів реакції α). Відповідну константу рівноваги означаємо згідно такого співвідношення:

$$K_\alpha \stackrel{\text{df}}{=} \prod_{i \in \text{gases}} \left(\frac{p_i}{p_0} \right)^{\nu_{\alpha i}} \prod_{j \in \text{ad-t}} (\theta_j)^{\nu_{\alpha j}}. \quad (44)$$

Для процесу (42) умова рівноваги приймає вигляд:

$$\mu_{A_2}^{\text{gas}} - 2\mu_{A_*}^{\text{ad-t}} = 0. \quad (45)$$

Хімічний потенціал абсорбату $\mu_{A_*}^{\text{ad-t}}$ будемо шукати, виходячи зі статистичних міркувань.

Позначмо через s кількість вузлів на поверхні, через n_{A_*} — кількість адсорбованих частинок. Статистична сума абсорбату (з припущеннями тотожності частинок, тотожності активних вузлів та статистичної незалежності ступенів вільності різної природи) запишеться так:

$$Q_{A_*}^{\text{ad-t}} = \frac{s!}{(s - n_{A_*})! n_{A_*}!} (q_{A_*})^{n_{A_*}} e^{-n_{A_*} E_{A_*}^{\text{g.st.}}/k_B T}, \quad (46)$$

де $q_{A_*} = q_{A_*}^{\text{trans}} q_{A_*}^{\text{rot}} q_{A_*}^{\text{vib}}$ — статистична сума окремої частинки A_* , $E_{A_*}^{\text{g.st.}}$ — енергія її основного стану. Зі статистичної суми можемо визначити вільну енергію абсорбату як $F_{A_*}^{\text{ad-t}} = -k_B T \ln Q_{A_*}^{\text{ad-t}}$, а хімічний потенціал абсорбату отримується як

$$\mu_{A_*}^{\text{ad-t}} = \left(\frac{\partial F_{A_*}^{\text{ad-t}}}{\partial n_{A_*}} \right)_{s,T}, \quad (47)$$

де s — введена кількість активних вузлів, яка еквівалентна площі поверхні каталізатора. В результаті прийдемо до наступного виразу:

$$\mu_{A_*}^{\text{ad-t}} = -k_B T \ln \frac{1 - \theta_{A_*}}{\theta_{A_*}} - k_B T \ln q_{A_*} + E_{A_*}^{\text{g.st.}}, \quad (48)$$

де $\theta_{A_*} = n_{A_*}/s$ — відносне покриття активних вузлів.

Використовуючи результати розрахунку статистичної суми (40) в попередньому підрозділі, хімічний потенціал газової фази має вигляд: $\mu_{A_2}^{\text{gas}} = -k_B T \ln(q_{A_2}/n_{A_2})$, де статистична сума однієї молекули A_2 у газовій фазі рівна:

$$q_{A_2} = (2\pi m_{A_2} k_B T / h^2)^{3/2} (n_{A_2} k_B T / p_{A_2}) q_{A_2}^{\text{rot}} q_{A_2}^{\text{vib}} e^{-E_{A_2}^{\text{g.st.}}/k_B T}. \quad (49)$$

Підставляючи вирази для хімічних потенціалів $\mu_{A_2}^{\text{gas}}$ і $\mu_{A_*}^{\text{ad-t}}$ в умову рівноваги (45) можна отримати рівняння для рівноважної ізотерми адсорбції:

$$\theta_{A_*} = \frac{K_{\text{dis.a.}}^{1/2} \sqrt{p_{A_2}/p_0}}{1 + K_{\text{dis.a.}}^{1/2} \sqrt{p_{A_2}/p_0}}. \quad (50)$$

Це так звана ізотерма Ленг'мюра для дисоціативної адсорбції. Вираз для константи рівноваги процесу дисоціативної адсорбції має вигляд:

$$K_{\text{dis.a.}} = \frac{p_0}{k_B T} \frac{q_{A_*}^2}{q_{A_2}} e^{-(2E_{A_*}^{\text{g.st.}} - E_{A_2}^{\text{g.st.}})/k_B T}. \quad (51)$$

Для недисоціативної адсорбції молекул АВ, що описується рівнянням



подібний розгляд дає рівняння для ізотерми Ленг'мюра недисоціативної адсорбції $\theta_{AB_*}(p_{AB})$ у вигляді:

$$\theta_{AB_*} = \frac{K_{\text{ndis.a.}}(p_{AB}/p_0)}{1 + K_{\text{ndis.a.}}(p_{AB}/p_0)}, \quad (53)$$

з константою рівноваги

$$K_{\text{ndis.a.}} = \frac{p_0}{k_B T} \frac{q_{AB^*}}{q_{AB}} e^{-(E_{AB^*}^{\text{g.st.}} - E_{AB}^{\text{g.st.}})/k_B T}. \quad (54)$$

Якщо в газовій фазі є кілька сортів частинок, які адсорбуються на вузли одного сорту, то відбувається так звана конкурентна адсорбція: частинки змагаються між собою за активні вузли. Для процесу синтезу аміаку (2–8) в адсорбаті ще з'являються додаткові частинки завдяки поверхневим мікрореакціям. Статистична сума в цьому разі має вигляд:

$$Q^{\text{ad-t}} = \frac{s!}{(s - \sum_i n_i)! \prod_i n_i!} q_i^{n_i} e^{-\sum_i n_i E_i^{\text{g.st.}}/k_B T}. \quad (55)$$

Хімічний потенціал сорту i на поверхні каталізатора знаходиться з виразу:

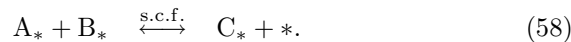
$$\mu_i^{\text{ad-t}} = \left(\frac{\partial F^{\text{ad-t}}}{\partial n_i} \right)_{s,T,\{n_j\}_{j \neq i}} = -k_B T \frac{\partial}{\partial n_i} (\ln Q^{\text{ad-t}})_{s,T,\{n_j\}_{j \neq i}}. \quad (56)$$

В результаті приходимо до такого виразу для сортів адсорбату на поверхні каталізатора:

$$\mu_i^{\text{ad-t}} = -k_B T \ln \frac{\theta_i^*}{\theta_i} - k_B T \ln q_i + E_i^{\text{g.st.}}, \quad (57)$$

де $\theta_i^* = 1 - \sum_j \theta_j$. Для хімічних потенціалів компонентів у газовій фазі використовують вирази типу (41), які разом з виразом (57) підставляють у (43) щоб отримати умову рівноваги і вираз для константи рівноваги.

Розгляньмо умову рівноваги для поверхневої реакції типу утворення комплексу (*surface complex formation*):



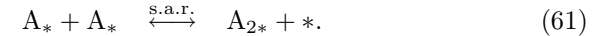
Підставляючи в умову рівноваги $-\mu_{A_*} - \mu_{B_*} + \mu_{C_*} = 0$ вираз для хімічних потенціалів (56) адсорбованих сортів A_* , B_* , C_* , в результаті отримуємо:

$$\frac{\theta_{C_*} \theta_*}{\theta_{A_*} \theta_{B_*}} = K_{\text{s.c.f.}}, \quad (59)$$

де

$$K_{\text{s.c.f.}} = \frac{q_{C_*}}{q_{A_*} q_{B_*}} e^{-(E_{C_*}^{\text{g.st.}} - E_{A_*}^{\text{g.st.}} - E_{B_*}^{\text{g.st.}})/k_B T}. \quad (60)$$

Для особливого випадку реакції поверхневої асоціації (*surface association reaction*):



умова рівноваги $-2\mu_{A_*} + \mu_{A_{2*}} = 0$ дасть:

$$\frac{\theta_{A_{2*}} \theta_*}{\theta_{A_*}^2} = K_{\text{s.a.r.}}, \quad (62)$$

де

$$K_{\text{s.a.r.}} = \frac{q_{A_{2*}}}{q_{A_*}^2} e^{-(E_{A_{2*}}^{\text{g.st.}} - 2E_{A_*}^{\text{g.st.}})/k_B T}. \quad (63)$$

Для рівноваги процесу каталітичного синтезу аміаку необхідно, щоб кожна мікрореакція з механізму (2–8) була у рівновазі. Тоді застосовуючи співвідношення (43) до нашого випадку, отримаємо 7 рівностей для хімічних потенціалів різних об'ємних і поверхневих сортів.

$$\mu_{N_2} = \mu_{N_{2*}}, \quad (64)$$

$$\mu_{N_{2*}} = 2\mu_{N_*}, \quad (65)$$

$$\mu_{N_*} + \mu_{H_*} = \mu_{NH_*}, \quad (66)$$

$$\mu_{NH_*} + \mu_{H_*} = \mu_{NH_{2*}}, \quad (67)$$

$$\mu_{NH_{2*}} + \mu_{H_*} = \mu_{NH_{3*}}, \quad (68)$$

$$\mu_{NH_{3*}} = \mu_{NH_3}, \quad (69)$$

$$\mu_{H_2} = 2\mu_{H_*}. \quad (70)$$

З них можна одержати:

$$K_1 (p_{N_2}/p_0) \theta_* = \theta_{N_{2*}}, \quad (71)$$

$$K_2 \theta_{N_{2*}} \theta_* = \theta_{N_*}^2, \quad (72)$$

$$K_3 \theta_{N_*} \theta_{H_*} = \theta_{NH_*} \theta_*, \quad (73)$$

$$K_4 \theta_{NH_*} \theta_{H_*} = \theta_{NH_{2*}} \theta_*, \quad (74)$$

$$K_5 \theta_{NH_{2*}} \theta_{H_*} = \theta_{NH_{3*}} \theta_*, \quad (75)$$

$$K_6 \theta_{NH_{3*}} = p_{NH_3}/p_0, \quad (76)$$

$$K_7 (p_{H_2}/p_0) \theta_*^2 = \theta_{H_*}^2, \quad (77)$$

з явними виразами для констант рівноваги, подібними до наведених вище. Зауважмо, що ці рівності отримано, виходячи з виразів для хімічних потенціалів — тобто статистико-механічним шляхом, без

розгляду кінетики процесу синтезу аміаку. Їх також можна одержати з рівнянь хімічної кінетики (16–18), (19–22), припускаючи, що швидкості мікрореакцій $r_\alpha = 0$.

Знайшовши з цих співвідношень вирази для парціальних тисків і підставивши в означення константи рівноваги нетто-реакції (1) між ідеальними газами

$$K_{\text{net}} \stackrel{\text{df}}{=} \frac{p_{\text{N}_2} p_{\text{H}_2}^3}{p_{\text{NH}_3}^2}, \quad (78)$$

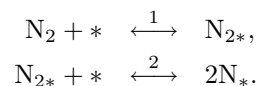
ми прийдемо до формули, що виражає цю величину через константи рівноваги K_α мікрореакцій механізму (2)–(8) [2]:

$$K_{\text{net}} = K_1 K_2 K_3^2 K_4^2 K_5^2 K_6^2 K_7^3. \quad (79)$$

5.3. Модель адсорбції азоту

Тут подано опис процесу адсорбції молекул азоту і встановлено зв'язок між коефіцієнтом прилипання σ_{N_2} і величиною $k_{2+} K_1$ із залученням аргументів кінетичної теорії газів.

В експериментах вільну поверхню піддають атмосфері газу N_2 при постійних p_{N_2} і T . Згідно механізму (2)–(8), проходять тільки реакції (2), (3):



Перша швидко досягає рівноваги, а друга проходить повільно і характеризує швидкість всього процесу. Константа рівноваги K_1 і швидкість r_2 визначаються згідно (71) і (19):

$$K_1 (p_{\text{N}_2}/p_0) \theta_* = \theta_{\text{N}_{2*}}, \quad (80)$$

$$r_2 = k_{2+} \theta_{\text{N}_{2*}} \theta_* - k_{2-} \theta_{\text{N}_*}^2, \quad (81)$$

Утворення частинок N_* описується швидкістю $2r_2$.

Покриття θ_i задовольняють умову

$$\theta_{\text{N}_{2*}} + \theta_{\text{N}_*} + \theta_* = 1. \quad (82)$$

З неї і з рівняння рівноваги (80) можна виразити покриття θ_* і $\theta_{\text{N}_{2*}}$ через θ_{N_*} :

$$\theta_* = [1 + K_1 p_{\text{N}_2}/p_0]^{-1} (1 - \theta_{\text{N}_*}), \quad (83)$$

$$\theta_{\text{N}_{2*}} = (K_1 p_{\text{N}_2}/p_0) [1 + K_1 p_{\text{N}_2}/p_0]^{-1} (1 - \theta_{\text{N}_*}). \quad (84)$$

Коефіцієнт прилипання σ_{N_2} за означенням характеризує імовірність того, що молекула N_2 , яка стукається до *довільного* активного вузла на поверхні, буде хемосорбована. Відповідно, величина

$$\sigma_{\text{N}_2}^{\text{free}} = \sigma_{\text{N}_2} (\theta_* = 1) \quad (85)$$

визначає імовірність, що молекула, яка падає на *вільний* активний вузол, буде хемосорбована. При умові нехтування взаємодії “адсорбат — адсорбат” і в межах наближення “опис в середньому” має місце таке співвідношення:

$$\sigma_{\text{N}_2} = \sigma_{\text{N}_2}^{\text{free}} \theta_*^2. \quad (86)$$

Позначмо через A (m^2) площу доступної поверхні каталізатора, а густину активних вузлів через d (моль/ m^2). Кількість утворених частинок N_* (в молях) за одиницю часу згідно перших двох рівнянь механізму рівна

$$\Delta N_{\text{N}_*} = 2r_2 A d. \quad (87)$$

З другого боку ця кількість адсорбату N_* характеризується частотою ударів $\tilde{\nu}_{\text{N}_2}$ молекул N_2 і коефіцієнтом прилипання σ_{N_2} :

$$\Delta N_{\text{N}_*} = 2\tilde{\nu}_{\text{N}_2} A \sigma_{\text{N}_2}. \quad (88)$$

З молекулярно-кінетичної теорії газів частота ударів $\tilde{\nu}_{\text{N}_2}$ молекул газу при тиску p_{N_2} і температурі T до одиниці площі дорівнює:

$$\tilde{\nu}_{\text{N}_2} = p_{\text{N}_2} / \sqrt{2\pi m_{\text{N}_2} R T}. \quad (89)$$

Таким способом можна зв'язати σ_{N_2} зі швидкістю r_2 другої мікрореакції:

$$\sigma_{\text{N}_2} = r_2 \frac{d}{p_{\text{N}_2}} \sqrt{2\pi m_{\text{N}_2} R T}. \quad (90)$$

Завдяки малій енергії зв'язку до поверхні частинки N_{2*} (порівняно, наприклад, з тією ж енергією для N_*), покриття $\theta_{\text{N}_{2*}}$ є як правило мале і з часом встановлюється стан поверхні, коли $\theta_{\text{N}_{2*}} \ll \theta_{\text{N}_*}$. Проте, початковий період процесу адсорбції, коли на поверхні ще немає частинок N_* , але вже є N_{2*} , швидкість повільної мікрореакції визначається виразом $r_2 = k_{2+} \theta_{\text{N}_{2*}} \theta_*$, отриманим з (81) при $\theta_{\text{N}_*} = 0$. Підставляючи сюди вирази (83), (84) для θ_* , $\theta_{\text{N}_{2*}}$, одержимо формулу, яка пов'язує коефіцієнт прилипання з величиною $k_{2+} K_1$:

$$\sigma_{\text{N}_2} = \sqrt{2\pi m_{\text{N}_2} R T} \frac{k_{2+} K_1 d}{p_0 [1 + K_1 p_{\text{N}_2}/p_0]^2} \quad (91)$$

Звідки отримуємо за допомогою (86) також вираз для $\sigma_{N_2}^{\text{free}}$:

$$\sigma_{N_2}^{\text{free}} = \sqrt{2\pi m_{N_2} RT} \frac{k_{2+} K_1 d}{p_0} \quad (92)$$

— не залежить від p_{N_2} , як і повинно бути, оскільки являє собою імовірність прилипання до чистої поверхні.

5.4. Висновки

Отже, в цьому параграфі (в межах обумовлених наближень) представлено статистико-механічний підхід до розрахунку рівноважних характеристик багатосортної системи частинок, що можуть перебувати в газовій фазі і в адсорбованому стані на поверхні, і між якими можуть відбуватися хімічні перетворення. Знайдено хімічні потенціали для компонент газової фази і компонент адсорбату, отримано умови рівноваги для процесів одно- і багатосортної (конкурентної) адсорбції на тотожні активні вузли та умови рівноваги для мікрореакцій механізму синтезу аміаку з явними виразами для відповідних констант рівноваги.

Розглянуто також нерівноважну задачу про зв'язок між коефіцієнтом прилипання молекули азоту і константою швидкості найповільнішої мікрореакції мікрокінетичного механізму синтезу аміаку. Знайдений вираз використовується в аналізі експерименту з вимірювання коефіцієнта прилипання і дає в результаті величину $k_{2+} K_1$.

6. Комп'ютерні моделювання гетерогенного каталізу

Як вже було зазначено, в мікрокінетичному підході вплив покриттів на швидкість поверхневих реакцій описується в наближенні середнього поля. Напр., швидкість реакції між NH_* і H_* пропорційна до добутку відповідних покриттів $\theta_{NH_*} \theta_{H_*}$. Мовчазно припускається, що реагенти розподілені однорідно по поверхні і їхнє реагування описується однією константою швидкості реакції. Опис неоднорідної поверхні теж використовує наближення середнього поля для ділянок поверхні, що складаються з активних центрів фіксованої хімічної спорідненості.

В загальному випадку необхідно враховувати безпосереднє оточення молекул, що реагують, тобто взаємодії типу “адсорбат — адсорбат”, які можуть спричиняти:

- 2D фазові переходи (перехід “впорядкована/непорядкована поверхнева фаза” при зростанні температури);
- розшарування реакційних компонент на поверхні (утворення острівцевих структур однієї компоненти і розподіл іншої у міжострівцевому просторі); в цьому випадку реакція може проходити тільки на межі острівцевих структур.

Підхід мікрокінетичного моделювання, викладений в попередніх параграфах, містить багато експериментальних характеристик, пов'язаних між собою складним чином, а також ряд суттєвих наближень (серед них — нехтування взаємодії в адсорбційному шарі), і тому стає важко відслідкувати як кожен фактор зокрема впливає на кінцевий результат. На противагу цьому, підхід комп'ютерного моделювання підступає до проблеми дослідження каталітичного синтезу трохи з іншого боку, вводячи кілька простих і добре інтерпретованих параметрів, які описують поведінку і взаємодію частинок. Якщо би в нас були детальні відомості про молекулярні взаємодії на поверхні, то можна було би прямо проводити моделювання поверхневої хімічної кінетики. Проте, детальний опис поведінки і взаємодій частинок на поверхні являє собою складну і серйозну квантово-статистичну задачу, тому доводиться лише робити припущення стосовно невідомих величин і використовувати модельні параметри.

Загальна схема комп'ютерних моделювань полягає в наступному. Задається певна конфігурація. Дозволяються такі реакційні процеси як адсорбція певних сортів, десорбція певних сортів, мікрореакція між частинками адсорбату, дифузія по поверхні. Константи реакцій є локальними і залежать від найближчого оточення, таким чином включаючи в опис взаємодії “адсорбат — адсорбат”. Після деякого “розгону” системи, далі слідкують за конфігурацією поверхні. З моделювань можна дізнаватися про загальну швидкість протікання каталітичної реакції при різних T і p_i , задаючи як модельні параметри енергії активації мікропроцесів $E_{\alpha\pm}^{\text{act}}$.

Однією з перших робіт в цьому напрямку є робота [31], у якій за допомогою комп'ютерних моделювань досліджувалася каталітична реакція $CO + O_2$. Авторами отримано фазову діаграму реакційної системи в залежності від відносного парціального тиску y_{CO} . В роботі [4] розглянуто деяке узагальнення попереднього підходу, і враховано вплив безпосереднього оточення активного вузла на імовірність адсорбції на нього частинок з “газової фази”.

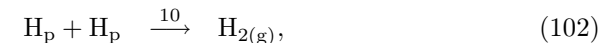
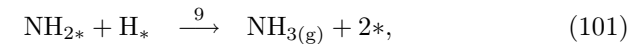
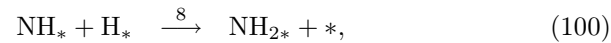
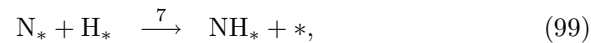
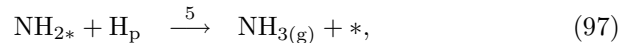
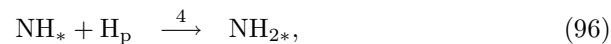
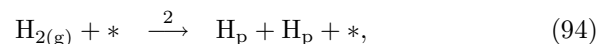
Фазові діаграми для подібних моделей синтезу аміаку представляють в залежності від відносного парціального тиску y_{N_2} , вказуючи стан поверхні (затруєно атомами N_* , NH_* , NH_{2*} , затруєно атомами

N_* , стаціонарний реакційний стан) після тривалих моделювань поверхневих реакцій $\sim 5 \cdot 10^4$ кроків. Фазова діаграма являє собою лінію, на якій вказано стан поверхні на кінець моделювань для даного значення y_{N_2} . Різні фази (кінцеві стани поверхні після тривалих моделювань) розділені точками фазових переходів, які можуть бути розривного типу або неперервного, залежно від поведінки в ній покриттів компонент θ_i та швидкості вироблення r_{NH_3} молекул аміаку.

Фазові діаграми, як результат комп'ютерних моделювань гетерогенного синтезу аміаку, розраховувалися в рамках кількох схем: модель ґраткового автомата [32], стохастична модель з додатковим врахуванням поверхневої дифузії [33] та моделювання Монте-Карло на основі термалізованого механізму Ленґмюра-Гіншельвуда [34], де також розглянуто випадок десорбції H_2 . В цих роботах фазова діаграма складається з двох областей затруєння поверхні, розділених точкою фазового переходу $y_{H_2}^{ph.tr.}$, причому при $y_{H_2} < y_{H_2}^{ph.tr.}$ поверхня затруєна азотними комплексами N_* , NH_* , NH_{2*} , а при $y_{H_2} > y_{H_2}^{ph.tr.}$ — атомами H_* . Области стаціонарних станів з відмінною від нуля швидкістю вироблення аміаку виявлено не було.

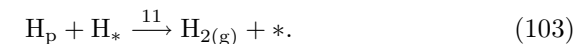
Тут ми розглянемо нетермалізований механізм Ленґмюра-Гіншельвуда, представлений в роботах [7, 35]. Реакційна система моделюється наступним чином. Газова фаза уявляється як нескінченний резервуар, заповнений молекулами H_2 та N_2 , з відносними парціальними тисками $y_{H_2} = p_{H_2}/p$, $y_{N_2} = p_{N_2}/p$, $y_{H_2} + y_{N_2} = 1$. Він перебуває в контакт з поверхнею каталізатора, яка моделюється квадратною ґраткою $L \times L$ вузлів, $L = 128$, з періодичними граничними умовами (щоб не розглядати граничні ефекти).

Можливі такі процеси:



Представлений механізм має кілька суттєвих відмінностей від того, що використовується в підході мікрокінетичного моделювання:

- 1) атом H може перебувати на поверхні у двох різних станах — прекурсорному і хемосорбційному H_* ($H_p + H_p$ — нетермалізований поверхневий стан молекули водню);
- 2) механізм є суттєво необоротний, оскільки процеси адсорбції N_2 та десорбції NH_3 односторонні, а десорбція H_2 можлива тільки для прекурсорного стану (див. текст нижче); всі поверхневі реакції необоротні;
- 3) як пункт дослідження механізму, авторами роботи [7] досліджувався випадок, коли також має місце десорбція завдяки мікрореакції нетермалізованого адсорбованого атома H_p з термалізованим адсорбованим з наступною десорбцією:



Ця реакція призводить до підсилення загальної десорбції, до звільнення додаткових активних вузлів, і як наслідок, до іншого вигляду фазової діаграми.

Опис кроку. На квадратній ґратці випадково вибирається вузол: якщо він зайнятий — кінець кроку, вільний — з імовірностями y_{H_2} та y_{N_2} , відповідно, вибирається, яка молекула сідає на нього, H_2 чи N_2 . Молекула N_2 , згідно механізму, вимагає два вільні місця, розташовані поруч. Тому перевіряються 4 сусідні вузли: якщо всі зайняті — кінець, якщо є хоч один вільний — виконується процес адсорбції (93) і утворюються 2 хемосорбовані атоми N_* . Вони перевіряють своє найближче оточення для можливих реакцій.

Молекула H_2 потребує лише 1-го вільного вузла і утворює згідно запропонованого механізму 2 нетермалізовані атоми на поверхні H_p (стан прекурсора), процес (94). Вони “рухаються” в області радіуса R , перевіряючи стан вузлів. Значення $R = 1$ задає 4 найближчі сусіди, $R = \sqrt{2}$ задає 4 найближчі + 4 других сусіди, $R = 2$ задає 4 найближчі + 4 других + 4 третіх сусіди. Блукання атома H_p по області R інтерпретують як його рухливість. Можна досліджувати поведінку системи залежно від значення R .

Якщо такий атом H_p зустрічає в області R частинки N_* , NH_* , NH_{2*} — відбуваються реакції (95,96,97) відповідно. В останній утворюється молекула NH_{3*} , яка відразу десорбується з поверхні, звільнюючи активний вузол. Якщо зустрінуто різні реагенти N_* , NH_* ,

NH_2^* , то імовірність вибору одного з них вважається однаковою для всіх. Якщо H_p не знайде жодного, вибирається будь-який вузол з області R і H_p переходить в хемосорбований стан H_* . В цьому стані він перевіряє своє найближче оточення чи нема можливих реагентів N_* , NH_* , NH_2^* і реагує, якщо є хоч один. В протилежному разі — залишається в стані H_* . Коли обидва H_p не прореагували і не адсорбувалися, вони десорбуються в “газову фазу”.

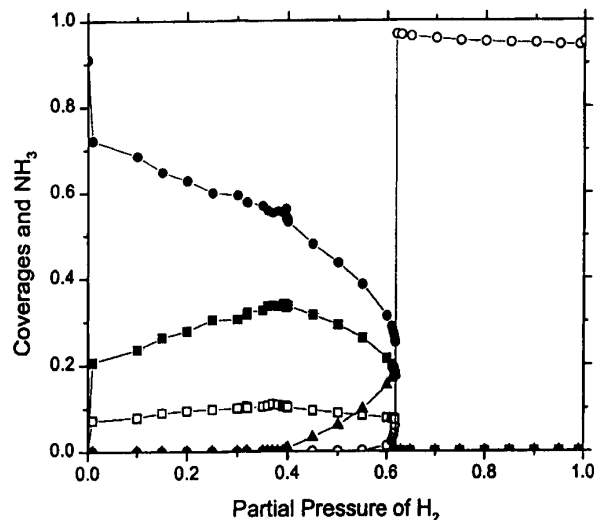


Рис. 3. Результати моделювань методом Монте-Карло [7]. Покриття частинками H_* (порожні кружки), N_* (чорні кружки), NH_* (порожні квадрати), NH_2^* (чорні квадрати), NH_3^* (чорні трикутники) для других сусідів $R = \sqrt{1}$.

В роботі [7] проводили 10 незалежних прогонів, починаючи з чистої поверхні, кожен з яких містить 50 000 кроків. Якщо всі 10 прогонів закінчилися без затруєння поверхні — дана точка y_{H_2} належить до області стаціонарного реакційного стану. Якщо хоч один прогін привів до затруєння — ми є в області затруєння поверхні. В такому розгляді є дві змінні, y_{H_2} та R , для різних значень яких можна проводити моделювання. Питання і проблеми, які можна вирішувати: вигляд фазових діаграм, дослідження точок фазових переходів, перевірка гіпотез стосовно механізмів каталітичного процесу та ін.

На відміну від згаданих робіт з дослідження синтезу аміаку

[32–34], які не виявили області стаціонарного реакційного стану, в роботі [7] фазова діаграма має таку область (вікно СРС). Ширина і розташування цього вікна залежать від значення R і фактора врахування реакції (103). Отримано такі результати: у випадку неврахування реакції (103) дана модель має дві точки необоротних фазових переходів, відповідно, неперервного $y_{\text{H}_2}^{\text{II}}$ (другий рід) та розривного $y_{\text{H}_2}^{\text{I}}$ (перший рід) типу. Для $R = 1$ — *перші* сусіди — $y_{\text{H}_2}^{\text{II}} = 0.445 \pm 0.005$, $y_{\text{H}_2}^{\text{I}} = 0.585 \pm 0.005$, ширина вікна [7, 35]:

$$w = y_{\text{H}_2}^{\text{I}} - y_{\text{H}_2}^{\text{II}} \approx 0.14.$$

У вікні стаціонарного реакційного стану відбувається вироблення молекул NH_3 з відмінною від нуля швидкістю.

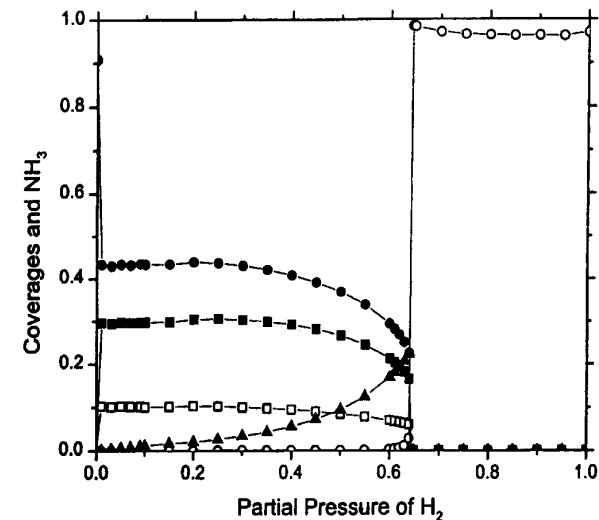


Рис. 4. Те саме, що й на рис. 3, але для третіх сусідів $R = 2$.

Врахування взаємодії прекурсорного H_p з *другими* сусідами $R = \sqrt{2}$ дає $y_{\text{H}_2}^{\text{II}} = 0.390 \pm 0.005$, $y_{\text{H}_2}^{\text{I}} = 0.620 \pm 0.005$ і розширення вікна до $w \approx 0.23$ (рис. 3). Врахування *третьох* сусідів $R = 2$ ще більше підвищує реакційну здатність H_p , зумовлюючи зникнення точки фазового переходу неперервного типу $y_{\text{H}_2}^{\text{II}}$ (рис. 4), оскільки поява навіть незначної кількості молекул H_2 у “газовій фазі” викликає їх

перехід в прекурсорний стан і активну реакцію на поверхні з утворенням комплексів NH_* , NH_2^* , NH_3 . Точка $y_{\text{H}_2}^{\text{I}}$ зміщується вправо до значення 0.65 (рис. 4).

Інший механізм, який враховує реакцію (103) призводить до того, що навіть вже при розгляді перших сусідів зникає розривна точка необоротного фазового переходу $y_{\text{H}_2}^{\text{I}}$ (рис. 5). Тобто, навіть поява незначної кількості молекул N_2 у “газовій фазі” ($y_{\text{H}_2} < 1$), призводить до підтримки реакції *нескінченно довго*. Неперервна точка $y_{\text{H}_2}^{\text{II}} = 0.445$ як і у випадку механізму без реакції (103).

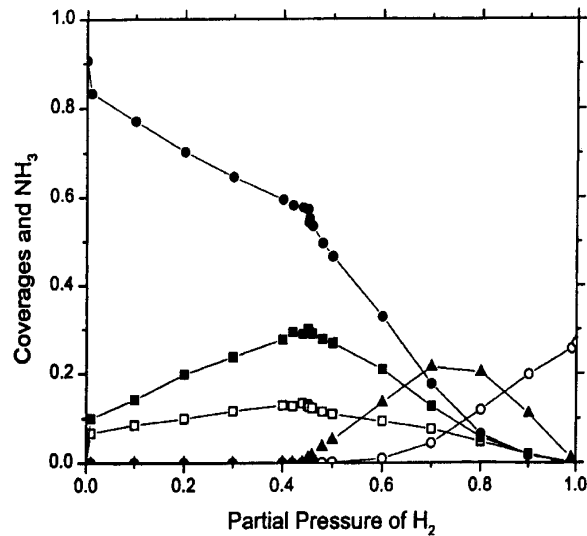


Рис. 5. Те саме, що й на рис. 3, але для перших сусідів $R = 1$ і при врахуванні реакції (103).

Про даний тип моделювань можна зробити такі висновки. Позитивні: 1⁺) механізм є мікроскопічний (не містить наближення типу “опис в середньому”); 2⁺) нема припущень про повільність якогось процесу (напр., адсорбції N_2), проте, див. пункт 2⁻; 3⁺) метод дозволяє відслідковувати динаміку моделі і отримувати результати для складніших величин, напр., типу кореляційних функцій.

Негативні: 1⁻) в схемі немає температури [36]; 2⁻) немає розділення характерних часів адсорбції, десорбції та поверхневих мікрореакцій; 3⁻) в схему моделювань поки-що не закладено енергетичних

характеристик елементарних процесів і взагалі не береться до уваги баланс енергії; 4⁻) механізм є мікроскопічно необоротний, тому виникають проблеми теоретичного характеру відносно питань наближення до рівноваги і подібне.

В порівнянні з методом комп’ютерних моделювань, мікрокінетичний підхід в наближенні середнього поля не завжди адекватно описує детальні процеси хімічної кінетики, і не відтворює реальної картини у вузькому інтервалі реакційних умов, але містить в собі найголовніші тенденції і схоплює картину поведінки в цілому.

7. Підсумки

Отже, нами представлено огляд про застосування підходу мікрокінетичного моделювання до опису каталітичного синтезу аміаку. У даному напрямі досліджень цей підхід відіграє об’єднавчу і координаційну роль, оскільки збирає разом, узгоджує і використовує цілий комплекс наявних експериментальних, теоретичних та емпіричних відомостей, які стосуються каталітичного синтезу. Підхід виявляє базові закономірності і визначає загальні тенденції поведінки гетерогенних каталітичних систем у широкому інтервалі реакційних умов.

Метод комп’ютерних моделювань доповнює здобуті відомості, розглядаючи механізм поверхневих реакцій на мікроскопічному рівні. Проте, на даний час, розгляд хімічних процесів адсорбції, десорбції і поверхневої реакції є надто спрощений.

В сучасних дослідженнях з мікрокінетичного моделювання активно вивчаються питання оптимального вибору ключових параметрів для мікрокінетичних моделей, пошуку шляхів тестування на основі кількох схем порівняння з експериментальними даними (вивчення монокристалічних поверхонь у надвисокому вакуумі, відтворення температурних і баричних залежностей константи швидкості всього процесу та ін).

Також значна увага приділяється детальному вивченню кінетики поверхневих реакцій, ролі проміжних продуктів, кращому розумінню мікроскопічного механізму синтезу аміаку і пошуку шляхів його вдосконалення, врахуванню неленгмюрівських ефектів неоднорідності поверхні і впливу взаємодії “адсорбат — адсорбат”. В деяких роботах вивчається поведінка реакційної системи над каталізаторами на основі інших, ніж залізо, металів. Це пов’язано з виявленням нових закономірностей і з проблемами окислення, дезактивації та старіння каталізаторів.

Подяки

Ідея роботи належить д.ф.-м.н. І.М.Мриглоду, якому автор висловлює вдячність також за загальне окреслення схеми подачі матеріалу, консультації і допомогу стосовно добору публікацій для огляду.

Література

- Dumesic J.A., Rudd D.F., Aparicio L.M., Rekoske J.E., Treviño A.A. The Microkinetics of Heterogeneous Catalysis, American Chemical Society, Washington, DC, 1993, 315 p.
- Stoltze P. Surface Science as the Basis for the Understanding of the Catalytic Synthesis of Ammonia. // *Physica Scripta*, 1987, vol. 36, p. 824–864.
- Fastrup B. Microkinetic analysis of ammonia synthesis based on surface reaction studies of iron catalysts as compared to single-crystal studies. // *J. of Catalysis*, 1997, vol. 168, p. 235–244.
- Satulovsky J., Albano E.V. The influence of lateral interactions on the critical behavior of a dimer-monomer surface reaction model. // *J. Chem. Phys.*, 1992, vol. 97, No 12, p. 9440–9446.
- Sehested J., Jacobsen C.J.H., Törnqvist E., Rokhi S., Stoltze P. Ammonia synthesis over a multipromoted iron catalyst: Extended set of activity measurements, microkinetic model, and hydrogen inhibition. // *J. of Catalysis*, 1999, vol. 188, p. 83–89.
- Hinrichsen O. Kinetic simulation of ammonia synthesis catalyzed by ruthenium. // *Catal. Today*, 1999, vol. 53, p. 177–188.
- Khan K.M., Ahmad N., Albano E.V. Catalytic formation of ammonia: a lattice gas non-thermal Langmuir-Hinshelwood mechanism. // *Surface Science*, 2001, vol. 494, No 2, p. 111–118.
- Гиллеспи Р. Геометрия молекул, Москва, Мир, 1975, 278 с.
- Краткий справочник физико-химических величин, /под ред. А.А.Равделя и А.М.Пономаревой, Ленинград, Химия, 1983, 231 с.
- Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А. Справочник по неорганической химии. Константы неорганических веществ, Москва, Химия, 1987, 319 с.
- Хьюи Дж. Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность, Москва, Химия, 1987, 696 с.
- Stoltze P. Microkinetic simulation of catalytic reactions. // *Progr. Surf. Sci.* 2000, vol. 65, p. 65–150.
- Бесков В.С., Флокк В. Моделирование каталитических процессов и реакторов, Москва, Химия, 1991, 253 с.
- Ertl G. Critical Reviews in Solid State and Materials Science, CRC Press, Boca Raton, 1982.
- Stoltze P., Nørskov J.K. Bridging the “Pressure Gap” between Ultrahigh-

- Vacuum Surface Physics and High-pressure Catalysis. // *Phys. Rev. Lett.*, 1985, vol. 55, No 22, p. 2502–2505.
- Исаев С.И. Курс химической термодинамики, Москва, Машиностроение, 1975, 256 с.
 - Nielsen A. An Investigation of Promoted Iron Catalysts for the Synthesis of Ammonia, J.Gjellerup, Copenhagen, 1950.
 - Stoltze P., Nørskov J.K. // *Surf. Sci. Lett.*, 1988, vol. 197, p. L230.
 - Stoltze P., Nørskov J.K. // *J. Catal.*, 1988, vol. 110, p. 1.
 - Stoltze P., Nørskov J.K. // *Topics in Catal.*, 1994, vol. 1, p. 253.
 - Bowker M., Parker J.B., Waugh K.C. // *Appl. Catal.*, 1985, vol. 14, p. 101.
 - Bowker M., Parker J.B., Waugh K.C. // *Surf. Sci. Lett.*, 1988, vol. 197, p. L223.
 - Fastrup B. // *Topics in Catal.*, 1994, vol. 1, p. 273.
 - Waugh K.C. Prediction of global reaction kinetics by solution of the Arrhenius parameterised component elementary reactions: microkinetic analysis. // *Catal. Today*, 1999, vol. 53, p. 161–176.
 - Binnig G., Rohrer H. // *Sci. Am.*, 1985, August, p. 50.
 - Quate C.F. // *Phys. Today*, 1986, p. 26; Кудейт Ф. Вакуумное туннелирование: новая методика в микроскопии. В: Сб. ст. Физика за рубежом, Серия А: Исследования, 1988, с. 93–111, Москва, Мир, 216 с.
 - Brunauer S., Emmett P.H., Teller E. // *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, vol. 60, p. 309.
 - Happel J. Isotopic Assessment of Heterogeneous Catalysis, New York, Academic, 1986.
 - Ozaki A. Isotopic Studies of Heterogeneous Catalysis, Tokyo–New York, Kodansha / Academic, 1977.
 - Базаров И.П. Термодинамика, Москва, Высшая школа, 1983, 344 с.
 - Ziff R.M., Gullari E., Barshad Y. Kinetic phase transitions in an irreversible surface-reaction model. // *Phys. Rev. Lett.*, 1986, vol. 56, No 24, p. 2553–2556.
 - Mai J., von Niessen W. A cellular automaton model for the catalytic formation of NH₃. // *Chem. Phys.*, 1992, vol. 165, p. 65.
 - Mai J., Kuzovkov V.N., von Niessen W. Stochastic model for complex surface-reaction systems with application to NH₃ formation. // *Phys. Rev. E*, 1993, vol. 48, p. 1700–1709.
 - Khan K.M., Yaldram K., Ahmad N., Qamar-ul-Haque, Kinetic phase transitions in dimer-dimer irreversible catalytic surface reactions of the type: A₂ + x B₂ → 2AB_x. // *Physica A*, 1999, vol. 268, No 1–2, p. 89–102.
 - Khan K.M., Ahmad N. A Monte-Carlo simulation study for the catalytic formation of ammonia. // *Chem. Phys. Lett.*, 2001, vol. 339, No 3–4, p. 179–185.
 - Зауваження про енергетичний баланс і відсутність температури належать І.М.Мриглоду.

Препринти Інституту фізики конденсованих систем НАН України розповсюджуються серед наукових та інформаційних установ. Вони також доступні по електронній комп'ютерній мережі на WWW-сервері інституту за адресою <http://www.icmp.lviv.ua/>

The preprints of the Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine are distributed to scientific and informational institutions. They also are available by computer network from Institute's WWW server (<http://www.icmp.lviv.ua/>)

Йосип Андрійович Гуменюк

МІКРОКІНЕТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ГЕТЕРОГЕННОГО
КАТАЛІТИЧНОГО СИНТЕЗУ АМІАКУ. ОГЛЯД РОБІТ

Роботу отримано 27 грудня 2005 р.

Затверджено до друку Вченою радою ІФКС НАН України

Рекомендовано до друку семінаром відділу квантово-статистичної теорії процесів каталізу

Виготовлено при ІФКС НАН України

© Усі права застережені