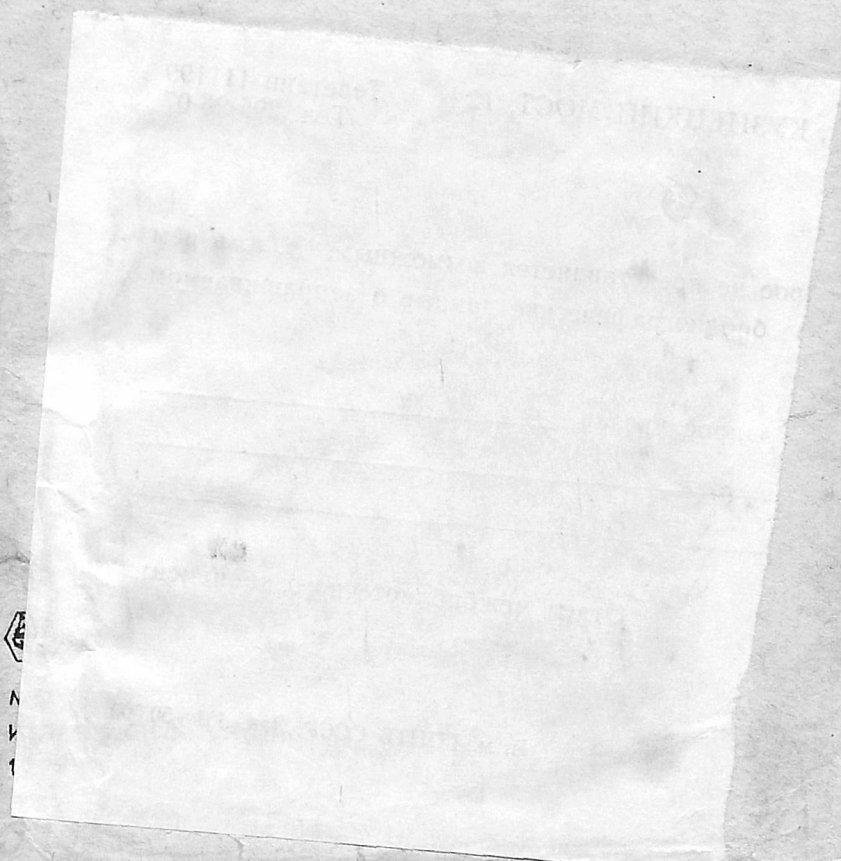


*А. Я. Розовский*

**КИНЕТИКА  
ТОПОХИМИЧЕСКИХ  
РЕАКЦИЙ**



541.17 : 541.127

P 65

Д/1  
1253474-3707a

P 65

Розовский А. Я.

Кинетика топохимических реакций. М., «Химия», 1974. 224 с.; 26 табл.; 58 рис.; список литературы 165 ссылок.

Книга содержит подробный анализ кинетики и макрокинетики химических реакций, протекающих с участием твердых веществ. В монографии рассмотрены кинетические особенности этих реакций, дан анализ существующих методов расчета их кинетики и предложены оригинальные методы определения кинетических параметров. Рассмотрена роль процессов переноса и способы их учета при описании кинетики топохимических реакций. Приведены расчеты теоретических моделей и экспериментальных данных по кинетике окисления и карбидирования железа и других химических реакций.

Монография рассчитана на инженеров и научных работников химиков и физико-химиков. Она может быть полезна также преподавателям вузов и втузов, аспирантам и студентам старших курсов соответствующих специальностей.

P  $\frac{0254-006}{050(01)-74}$  6-74

# СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие . . . . .	6
-----------------------	---

## ЧАСТЬ I

### ТЕОРИЯ КИНЕТИКИ ТОПОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Глава 1. Некоторые вопросы кинетики химических реакций . . . . .	9
1.1. Введение . . . . .	9
1.2. Задачи химической кинетики . . . . .	9
1.3. Основные понятия, определения и постулаты кинетики . . . . .	10
1.4. Кинетические уравнения для многостадийных реакций . . . . .	12
1.4.1. Нестационарные процессы . . . . .	12
1.4.2. Стационарные процессы . . . . .	14
1.4.3. Условия стационарности. Лимитирующая стадия . . . . .	17
1.5. Кинетика реакций в гетерогенных системах . . . . .	21
1.5.1. Общие сведения . . . . .	21
1.5.2. Применение стационарного приближения . . . . .	23
1.5.3. Системы, включающие твердую фазу . . . . .	25
1.6. Методы экспериментального исследования кинетики химических реакций . . . . .	27
1.6.1. Предварительные замечания . . . . .	27
1.6.2. Реакции в замкнутом объеме . . . . .	29
1.6.3. Реакции в открытых системах . . . . .	32
<i>Рекомендуемая литература</i> . . . . .	37
Глава 2. Современное состояние теории кинетики топохимических реакций . . . . .	38
2.1. Введение . . . . .	38
2.2. Кинетика образования ядер . . . . .	39
2.3. Кинетические закономерности реакции в целом . . . . .	43
<i>Литература</i> . . . . .	53
Глава 3. Новые подходы к исследованию кинетики топохимических реакций . . . . .	55
3.1. Постановка задачи . . . . .	55
3.2. Определение удельной скорости реакции для сферических ядер . . . . .	57
3.2.1. Кинетические закономерности . . . . .	57
3.2.2. Определение удельных скоростей реакции . . . . .	60
3.3. Влияние формы ядер . . . . .	64
3.3.1. Вытянутый эллипсоид вращения . . . . .	64
3.3.2. Сплюснутый эллипсоид вращения . . . . .	66
3.4. Учет перекрывания ядер твердого продукта реакции . . . . .	68
3.5. Заключение . . . . .	72
<i>Литература</i> . . . . .	73

Глава 4. Макрокинетика топохимических реакций . . . . .	74
4.1. Краткие сведения из теории диффузионной кинетики химических реакций . . . . .	74
4.1.1. Введение . . . . .	74
4.1.2. Внешнедиффузионное торможение . . . . .	76
4.1.3. Внутريدиффузионное торможение . . . . .	78
4.2. Влияние стадии адсорбции . . . . .	85
4.3. Топохимические реакции. Классификация макрокинетических областей . . . . .	86
4.3.1. Постановка задачи . . . . .	86
4.3.2. Внешнедиффузионная область . . . . .	88
4.3.3. Внутريدиффузионное торможение . . . . .	90
4.3.4. Адсорбционная область . . . . .	94
4.3.5. Область растворения . . . . .	94
4.3.6. Диффузионная область . . . . .	94
4.3.7. Кинетическая область . . . . .	95
4.3.8. Внешнекинетическая область . . . . .	95
4.4. Особенности макрокинетики топохимических реакций . . . . .	96
4.5. Определение удельных скоростей реакции, протекающей во внешнекинетической области . . . . .	98
4.6. Тепловой режим реакции . . . . .	99
<i>Литература</i> . . . . .	101

## ЧАСТЬ II

### КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ НЕКОТОРЫХ ТОПОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Глава 5. Разложение твердых веществ . . . . .	103
<i>Литература</i> . . . . .	106
Глава 6. Взаимодействие твердого вещества с жидким реагентом (окисление железа водой) . . . . .	107
6.1. Методика исследования. Исходные образцы и аппаратура . . . . .	107
6.1.1. Образцы железа . . . . .	107
6.1.2. Методика изучения кинетики окисления железа водой . . . . .	110
6.2. Наблюдаемые закономерности окисления железа водой . . . . .	110
6.3. Определение удельных скоростей реакции . . . . .	114
6.4. Макрокинетика реакции окисления железа водой . . . . .	120
6.5. Влияние добавок на реакционную способность железа . . . . .	125
<i>Литература</i> . . . . .	131
Глава 7. Взаимодействие твердого вещества с газом. Реакция во внешнекинетической и диффузионной областях (карбидирование железа окисью углерода) . . . . .	133
7.1. Введение . . . . .	133
7.2. Методика исследования. Исходные образцы и аппаратура . . . . .	135
7.2.1. Образцы железа . . . . .	135
7.2.2. Методика изучения кинетики карбидирования железа . . . . .	135
7.2.3. Расчет скорости реакции и степени превращения . . . . .	137
7.3. Кинетика и макрокинетика реакции . . . . .	138
7.4. Механизм реакции в диффузионной области . . . . .	148
7.5. Механизм реакции в кинетической области . . . . .	157
7.6. Влияние добавок окислов на реакционную способность железа . . . . .	160
7.7. Наблюдаемая кинетика топохимической реакции, тормозящейся газообразным продуктом . . . . .	163

7.7.1. Постановка задачи . . . . .	163
7.7.2. Кинетическое описание . . . . .	164
7.7.3. Сопоставление с экспериментальными данными . . . . .	166
<i>Литература</i> . . . . .	169
<b>Глава 8. Взаимодействие твердого вещества с газом. Внешнедиффузионное торможение. Выбор наиболее вероятного механизма топохимической реакции (гидрирование карбида железа) . . . . .</b>	<b>171</b>
8.1. Введение . . . . .	171
8.2. Методика исследования . . . . .	171
8.2.1. Образцы карбида железа . . . . .	171
8.2.2. Методика исследования. Аппаратура . . . . .	173
8.2.3. Оценка концентрации карбида железа в приповерхностных слоях образцов . . . . .	175
8.3. Макрокинетика реакции гидрирования карбида железа . . . . .	176
8.4. Кинетика реакции . . . . .	184
8.5. Влияние добавок на кинетику реакции . . . . .	194
8.6. Анализ механизма реакции по кинетическим данным . . . . .	201
<i>Литература</i> . . . . .	216
<b>Заключение . . . . .</b>	<b>218</b>

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Проблема кинетики реакций с участием твердых веществ выдвигается в настоящее время на одно из ведущих мест среди проблем химической кинетики. Реакции этого типа лежат в основе многочисленных процессов химической промышленности, металлургии и др. Возможности интенсификации этих процессов в значительной мере определяются состоянием кинетических исследований, развитие которых приобретает, таким образом, практический интерес.

Характерной особенностью реакций с участием твердых веществ является локализация реакционной зоны на поверхности раздела фаз твердого реагента и твердого продукта реакции. Такая поверхность образуется и изменяется в результате самого химического процесса. Эти изменения обуславливают как зависимость наблюдаемой скорости реакции от времени, так и необычно сложный характер макрокинетического процесса. Перемещение реакционной зоны в глубь твердого тела может вызвать переход реакции из одной макрокинетической области в другую даже при сохранении постоянными значений концентраций газообразных и жидких компонентов смеси и температуры системы.

Специфика рассматриваемых реакций явилась причиной выделения их в отдельную группу топохимических реакций. В эту группу обычно не включают родственные топохимическим реакциям процессы гетерогенного катализа, протекающие на стационарной поверхности.

В течение ряда лет исследования кинетических закономерностей топохимических реакций концентрировались вокруг особенностей образования и перемещения фронта реакции. В этом направлении были достигнуты значительные успехи. В частности, были выдвинуты и обоснованы различные модели развития

реакции, разработан соответствующий математический аппарат, и на этой основе описаны различные кинетические кривые, наблюдающиеся для реальных процессов. Вне поля зрения теории оставались, однако, вопросы, связанные с определением кинетических параметров топохимических реакций и характеристикой реакционной способности твердого тела. Это являлось, пожалуй, неизбежной ступенью развития теории, так как в связи со сложностью и специфичностью реакций с участием твердых тел задача оценки реакционной способности и определения кинетических параметров могла быть поставлена только после построения надежных кинетических моделей, отражающих особенности развития процесса во времени.

В результате наметился определенный разрыв между теорией и методами кинетического анализа топохимических реакций и реакций других типов. От этого разрыва страдает, естественно, в первую очередь топохимия. Между тем можно полагать, что основные постулаты химической кинетики сохраняют силу и для топохимических реакций и, следовательно, нет препятствий для применения к ним классических приемов кинетического анализа. Поэтому рассмотрение кинетики топохимических реакций с общекинетических позиций представлялось важной и безотлагательной задачей.

Центральное место в таком рассмотрении, по мнению автора, должен занимать анализ физического смысла топокинетических уравнений и разработка методов определения кинетических параметров топохимических реакций из экспериментальных данных. Поэтому, хотя в книге затрагивается и ряд других проблем, этот вопрос является основным. Казалось целесообразным также изложить применение развиваемых представлений к конкретному экспериментальному материалу не только для иллюстрации, но и главным образом для того, чтобы показать возможность получения новой информации о механизме и закономерностях топохимических реакций из кинетических данных.

Изложенное определило построение книги.

Материал книги делится на две части. Первая из них (главы 1—4) посвящена теории кинетики и макрокинетики топохимических реакций. Во второй части на конкретных примерах рассматривается применение теоретических положений к исследованию кинетики топохимических реакций. Специфика рассматриваемых конкретных процессов позволила обсудить как

разнообразные особенности макрокинетики топохимических реакций, так и многие задачи кинетического анализа: от характеристики реакционной способности до выбора наиболее вероятного механизма реакции.

Ряд исследований в этой области был проведен автором в сотрудничестве с А. А. Ивановым, М. М. Лебедевой, В. Д. Стыценко, Ф. В. Корневской, В. Я. Савельевым. Результаты этих исследований, естественно, нашли отражение в книге.

Автор благодарен своим коллегам В. Д. Стыценко и В. Ф. Третьякову за помощь в оформлении рукописи и полезную дискуссию и признателен чл.-кор. АН СССР А. Н. Башкирову за внимание и интерес к данному направлению исследований.

*Автор*



# ТЕОРИЯ КИНЕТИКИ ТОПОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

## Глава I

### НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ КИНЕТИКИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

#### 1.1. Введение

Основная цель настоящей главы — ввести читателя в круг понятий и методов химической кинетики. Некоторые из них представляют для исследователей в области топохимии, скорее, познавательный интерес, другие имеют особое значение. Одним из важных вопросов для кинетики топохимических реакций является, например, вопрос об условиях применимости стационарного приближения. Существенно также рассмотреть постулаты кинетики, так как именно их совокупностью определяется возможность (или невозможность) применения в топохимии классических методов и приемов кинетического анализа.

#### 1.2. Задачи химической кинетики

Химическая кинетика — наука, изучающая количественные закономерности химических процессов, протекающих во времени. Эти закономерности обычно определяются механизмом реакции и совокупностью констант — кинетических параметров, нахождение которых является, таким образом, основной задачей химической кинетики.

Экспериментальное кинетическое исследование даже достаточно простой химической реакции можно разделить на два этапа. Первый из них связан с выяснением наблюдаемых закономерностей химического процесса, т. е. с оценкой скорости реакции и ее зависимости от условий эксперимента. Получаемая формальная характеристика в конечном счете дает возможность составить математическое описание процесса. Эти результаты уже позволяют проводить моделирование и оптимизацию процесса, решать задачи проектирования и др.

Второй этап заключается в выяснении механизма реакции и определении кинетических параметров отдельных ее стадий. В дальнейшем может быть исследована связь этих параметров со свойствами реагирующих веществ и природой процесса.

В зависимости от характера поставленной задачи конкретное кинетическое исследование можно ограничить решением одного

из частных вопросов, входящих, например, в программу первого этапа. Однако следует учитывать, что математическое описание химического процесса является достаточно надежным и применимым в широком интервале условий лишь тогда, когда оно скорректировано на основе совокупности данных, полученных при выяснении механизма реакции.

Наиболее фундаментальной задачей химической кинетики является построение теории реакционной способности вещества, позволяющей предсказывать механизм реакции и определять значения кинетических параметров расчетным путем. В настоящее время эта задача далека от решения, так что экспериментальная оценка кинетических параметров и выяснение механизма реакции представляют значительную ценность.

В соответствии с изложенным, аппарат химической кинетики включает методы и приемы составления математического описания химического процесса, выяснения механизма химических реакций, а также определения их кинетических параметров.

### 1.3. Основные понятия, определения и постулаты кинетики

Химическая реакция приводит к изменению числа частиц (молекул, атомов) данного вида в системе. Как и всякий процесс, химическая реакция может быть охарактеризована величиной, отражающей интенсивность процесса и называемой скоростью химической реакции  $W$  (количество вещества  $n$ , реагирующее в единицу времени в данной системе):

$$W = - \frac{dn}{dt} \quad (I.1)$$

Скорость реакции может зависеть от размеров реакционной системы, поэтому более удобной характеристикой интенсивности протекания реакции является удельная скорость реакции  $W_{уд}$  — количество вещества, реагирующего в единицу времени в единице реакционного пространства. Для гомогенной реакции в объеме  $V$

$$W_{уд} = - \frac{1}{V} \frac{dn}{dt} \quad (I.2)$$

для реакции на поверхности  $S$

$$W_{уд} = - \frac{1}{S} \frac{dn}{dt} \quad (I.3)$$

Механизмом реакции обычно называют последовательность элементарных стадий, реализуемых при протекании химического процесса.

Для того чтобы определить понятие «элементарная стадия» представим себе поверхность потенциальной энергии системы взаимодействующих частиц. Химическая реакция приводит к

переходу системы из одного состояния в другое. Если определить состояние как некоторую устойчивую конфигурацию, которой соответствует минимум на поверхности потенциальной энергии, то для перехода из одного состояния в другое требуется пройти по крайней мере через один максимум (барьер) на этой поверхности. Элементарной реакцией (стадией) будет такая реакция, при которой фигуративная точка системы проходит через один (и только один) максимум поверхности потенциальной энергии. Следует сделать два замечания. Во-первых, данное определение не охватывает туннельные переходы, которые могут играть существенную роль при низких температурах. Во-вторых, в элементарной реакции могут также участвовать (или получаться) частицы в возбужденном состоянии.

Из этого краткого обсуждения ясно, что возможность корректной записи даже предположительной схемы механизма реакции при строгом подходе имеется далеко не всегда. Поэтому, говоря о механизме реакции, обычно имеют в виду просто совокупность стадий, которые лишь с той или иной достоверностью предполагаются элементарными.

При обсуждении закономерностей химических реакций часто используют понятие реакционной способности — способности вещества вступать в некоторую химическую реакцию. Очевидно, что реакционная способность зависит от условий эксперимента. Ее количественной мерой является удельная скорость реакции.

Зависимость скорости химической реакции (или количества превращенного вещества) от условий эксперимента выражается кинетическими уравнениями. Кинетическое уравнение простейшей (одностадийной) химической реакции может быть составлено на основе системы постулатов. Первым из них является допущение о том, что химические реакции происходят при соударениях статистически независимых частиц. Тогда скорость реакции пропорциональна числу соударений, а следовательно, и концентрациям частиц в степени, показатель которой определяется числом частиц, участвующих в столкновении. Этот показатель степени  $m_i$  называется порядком реакции по компоненту  $i$ , а их сумма  $\sum m_i = m$  — суммарным порядком реакции.

Вероятность того, что в системе сталкивающихся частиц произойдет химическая реакция, определяется, в частности, наличием запаса энергии, необходимого для преодоления потенциального барьера. Учет этой вероятности в рамках классической кинетики проводят, например, на основе следующего допущения. Предполагают, что вероятность реакции равна нулю, если энергия системы сталкивающихся частиц меньше энергии  $U$ , соответствующей вершине потенциального барьера. Если же энергия указанной системы больше или равна  $U$ , то вероятность реакции равна единице или постоянной величине, отличной от нуля. Для указанной модели число реагирующих частиц может быть рассчитано, если известно их распределение по

энергиям. В классической кинетике оперируют равновесным (максвелл-больцмановским) распределением. В этом случае доля реагирующих частиц ( $\alpha$ ) экспоненциально связана с температурой

$$\alpha \sim e^{-\frac{E}{RT}} \quad (I.4)$$

где  $E$  — энергия активации, представляющая собой разность между средней энергией реагирующих частиц и средней энергией всех частиц, участвующих в соударениях;  $R$  — газовая постоянная;  $T$  — абсолютная температура.

Теперь с учетом первого постулата можно записать выражение для скорости одностадийной химической реакции в виде

$$-\frac{1}{V} \frac{dn}{dt} = k_0 e^{-\frac{E}{RT}} \Pi c_i^{m_i} = k \Pi c_i^{m_i} \quad (I.5)$$

где  $k_0$  — предэкспоненциальный множитель;  $k$  — константа скорости реакции.

Уравнение (1.5) является простейшим кинетическим уравнением и представляет собой произведение двух членов, один из которых зависит только от концентраций, а другой только от температуры. Экспоненциальная зависимость  $k$ , и, соответственно, скорости реакции от температуры впервые была введена Аррениусом, а в дальнейшем была получена, в частности, методами квантовой и статистической механики. На основе разных теорий может быть дана различная трактовка физического смысла предэкспоненциального множителя. Приведем здесь выражение, следующее из теории переходного состояния

$$k_0 = \kappa \frac{kT}{h} e^{\frac{S^\ddagger}{R}} \quad (I.6)$$

где  $\kappa$  — трансмиссионный коэффициент ( $\kappa \leq 1$ ), учитывающий, что не все активированные комплексы, достигшие вершины потенциального барьера идвигающиеся вдоль координаты реакции, могут превратиться в продукты реакции, т. е., что вероятность реакции в этом случае может быть меньше единицы (см. выше);  $k$  — константа Больцмана;  $h$  — постоянная Планка;  $S^\ddagger$  — энтропия образования активированного комплекса (переходного состояния).

Следует отметить, что, согласно этой теории,  $E$  представляет собой разность между энергиями активированного комплекса и исходных частиц в основных состояниях.

## 1.4. Кинетические уравнения для многостадийных реакций

### 1.4.1. Нестационарные процессы

Химические реакции, как правило, являются многостадийными процессами. Это приводит к существенному усложнению наблюдаемых кинетических закономерностей. Для иллюстрации рассмотрим простейшие системы реакций первого порядка.

Для одностадийной реакции  $A \rightarrow B$  при постоянном объеме кинетическое уравнение можно записать в виде

$$-\frac{1}{V} \frac{dn_A}{dt} = -\frac{dc_A}{dt} = kc_A \quad (I.7)$$

С учетом начального условия ( $c_A = c_0$  при  $t = 0$ ) после интегрирования получим

$$c_A = c_0 e^{-kt} \quad (I.8)$$

и

$$-\frac{1}{V} \frac{dn_A}{dt} = kc_0 e^{-kt} \quad (I.9)$$

Рассмотрим теперь систему двух последовательных реакций первого порядка с константами скорости  $k_1$  и  $k_2$



Для каждой из этих двух стадий можно записать уравнение вида (1.7). При постоянном объеме

$$-\frac{1}{V} \frac{dn_A}{dt} = -\frac{dc_A}{dt} = k_1 c_A \quad (I.10)$$

$$\frac{1}{V} \frac{dn_C}{dt} = \frac{dc_C}{dt} = k_2 c_B \quad (I.11)$$

Кроме того, учитывая, что компонент В образуется по реакции  $A \rightarrow B$  и расходуется по реакции  $B \rightarrow C$ , можно записать еще одно уравнение

$$\frac{dc_B}{dt} = k_1 c_A - k_2 c_B \quad (I.12)$$

Решение системы уравнений (I.10) — (I.12) приводит к следующим выражениям:

$$c_A = c_{A_0} e^{-k_1 t} \quad (I.13)$$

$$c_B = c_{B_0} e^{-k_2 t} + \frac{k_1 c_{A_0}}{k_1 - k_2} (e^{-k_2 t} - e^{-k_1 t}) \quad (I.14)$$

$$c_C = c_{C_0} + c_{B_0} (1 - e^{-k_2 t}) + c_{A_0} \left( 1 + \frac{k_2}{k_1 - k_2} e^{-k_1 t} - \frac{k_1}{k_1 - k_2} e^{-k_2 t} \right) \quad (I.15)$$

(индексом «0» обозначены значения концентраций при  $t = 0$ ). Для скоростей расходования А и образования С имеем соответственно

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_1 c_{A_0} e^{-k_1 t} \quad (I.16)$$

$$\frac{dc_C}{dt} = \frac{k_1 k_2}{k_1 - k_2} c_{A_0} (e^{-k_2 t} - e^{-k_1 t}) + k_2 c_{B_0} e^{-k_2 t} \quad (I.17)$$

В рассмотренном примере концентрации реагента А, промежуточного вещества В и продукта реакции С изменяются во времени. Такой процесс называется нестационарным. В нестационарном процессе скорости расхода реагентов (I. 16) и образования продуктов реакции (I. 17) не равны друг другу.

Уравнения (I. 13)—(I. 17) позволяют рассчитать значения концентрации всех компонентов реакционной смеси и скорости обеих стадий в любой момент времени. Однако подобное точное решение может быть получено лишь для системы последовательных реакций первого порядка. Для последовательных реакций более высокого порядка получаемые системы нелинейных дифференциальных уравнений не имеют точных решений; такие решения могут быть получены лишь для отдельных частных случаев.

Указанные трудности не возникают, если мы имеем дело со стационарными процессами. В этом случае вместо системы дифференциальных уравнений закономерности процесса могут быть описаны системой алгебраических уравнений, и точные решения могут быть получены для большого числа задач.

Как будет показано ниже, основные задачи кинетики топохимических реакций можно рассматривать в стационарном приближении. Поэтому остановимся более подробно на особенностях стационарных процессов.

#### 1.4.2. Стационарные процессы

Система последовательных реакций называется стационарной, если скорости всех стадий этой последовательности не изменяются во времени. Неизменности скоростей всех стадий соответствует постоянство концентраций всех промежуточных продуктов ( $dc_i/dt = 0$ ). Практически стационарный процесс может быть реализован лишь при использовании специальных приемов. Однако для подавляющего большинства химических процессов допущение о стационарности оказывается применимым в качестве хорошего приближения. Эти процессы принято называть квазистационарными.

Ниже (I.4.3) мы сформулируем необходимое и достаточное условие стационарности (квазистационарности) таких процессов. Для этого предварительно рассмотрим обсуждавшуюся систему последовательных реакций



в стационарном приближении. Очевидно, что система уравнений (I. 10)—(I. 12) остается в силе.

Запишем условие стационарности в виде

$$\frac{dc_B}{dt} = k_1 c_A - k_2 c_B = 0 \quad (I. 18)$$

Тогда

$$c_B = \frac{k_1}{k_2} c_A \quad (I. 19)$$

С учетом уравнений (I. 10) и (I. 11) можно записать

$$W_{y\lambda} = \frac{dc_B}{dt} = k_1 c_A = - \frac{dc_A}{dt} \quad (I. 20)$$

Равенство (I. 20) показывает, что скорость расходования реагента А равна скорости образования продукта реакции С; это является общим свойством стационарных (и квазистационарных) процессов. Скорость реакции в целом, очевидно, выразится уравнением (I. 16).

Таким образом, скорость суммарного процесса в рассматриваемом примере будет определяться скоростью первой стадии при любом соотношении констант скорости стадий.

Рассмотрим теперь более общую схему двух последовательных реакций, полагая, что первая из них может протекать в прямом и обратном направлениях:



Аналогично предыдущему для концентраций компонентов реакционной смеси можно записать

$$- \frac{dc_A}{dt} = k_1 c_A - k_1' c_B \quad (I. 21)$$

$$\frac{dc_B}{dt} = k_1 c_A - k_1' c_B - k_2 c_B \quad (I. 22)$$

$$\frac{dc_C}{dt} = k_2 c_B \quad (I. 23)$$

С учетом условия стационарности ( $dc_B/dt = 0$ ) из уравнения (I. 22) следует

$$c_B = \frac{k_1}{k_1' + k_2} c_A \quad (I. 24)$$

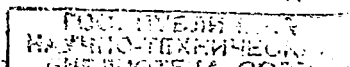
Тогда удельная скорость суммарного процесса составит

$$W_{y\lambda} = - \frac{dc_A}{dt} = \frac{dc_C}{dt} = \frac{k_1 k_2}{k_1' + k_2} c_A \quad (I. 25)$$

После интегрирования и подстановки уравнение (I. 25) приводится к виду

$$W_{y\lambda} = \frac{k_1 k_2}{k_1' + k_2} \cdot c_{A_0} \exp\left(- \frac{k_1 k_2}{k_1' + k_2} t\right) \quad (I. 26)$$

Сопоставление уравнений (I. 20) и (I. 25) показывает, что вид зависимости скорости реакции от концентрации реагента



А одинаков для обеих рассмотренных схем и соответствует первому порядку. Если механизм реакции неизвестен, то член  $k_1 k_2 / (k_1' + k_2)$  будет восприниматься как константа скорости реакции первого порядка. Нетрудно заметить, однако, что температурная зависимость этой константы уже не будет описываться (в общем случае) уравнением Аррениуса [см. (1.5)].

Рассмотрим теперь, как будет меняться вид уравнения (1.25) в зависимости от соотношения констант скорости отдельных стадий. Ясно, что вид уравнения определяется соотношением между значениями  $k_1'$  и  $k_2$ . В предельном случае, когда  $k_1' \ll k_2$ , величиной  $k_1'$  в знаменателе (1.25) можно пренебречь, и уравнение (1.25) примет вид

$$W_{уд} = k_1 c_A$$

идентичный виду уравнения (1.20). Смысл этого преобразования заключается в том, что стадии 2 и 1' (номера стадий соответствуют индексам констант скорости реакции) связаны с превращением одного и того же промежуточного вещества В, и при реализации приведенного выше неравенства стадия 1 становится практически необратимой, а схема (1.6) вырождается в схему (1.а). Скорость суммарного процесса, как и для схемы (1.а), равна скорости первой стадии.

В противоположном предельном случае  $k_1' \gg k_2$ , в знаменателе уравнения (1.25) можно пренебречь константой  $k_2$ . Учитывая, что  $k_1/k_1' = K_1$  (константа равновесия стадии 1), можно записать

$$W_{уд} = K_1 k_2 c_A \quad (1.27)$$

В этом случае скорость процесса определяется константой скорости стадии 2, умноженной на константу равновесия стадии 1.

Для системы последовательных реакций первого порядка порядок суммарной реакции всегда равен единице. Однако даже незначительное усложнение схемы реакций, например



приводит к существенно более сложной зависимости скорости реакции от концентрации реагента А. Для последовательности реакций (1.в) эта зависимость выразится в виде

$$W_{уд} = k_2 \left[ \sqrt{\frac{k_2^2}{4(k_1')^2} + K_1 c_A} - \frac{k_2}{2k_1'} \right] \quad (1.28)$$

Это уравнение (точнее его правую часть) уже нельзя представить в виде произведения двух функций, зависящих только от температуры и только от концентрации соответственно.

Как мы видели на примере простейших двухстадийных процессов, вид кинетического уравнения суммарной реакции зави-



сит от ее механизма. В ряде случаев это позволяет решить обратную задачу: выяснить механизм реакции по кинетическим данным. Чаще, однако, для решения этой задачи совокупность кинетических данных оказывается недостаточной в связи с их неоднозначностью. Так, из приведенных выше примеров видно, что первый порядок суммарной реакции может наблюдаться при различных схемах механизма.

Мы убедились также, что в рамках стационарного приближения составление кинетических уравнений для различных схем механизма реакции не представляет затруднений. Существенное значение, следовательно, приобретает вопрос, когда можно пользоваться стационарным приближением.

#### **1.4.3. Условия стационарности. Лимитирующая стадия**

Рассмотрим условия стационарности нестационарной последовательности стадий произвольной природы. Как указывалось, стационарными называются процессы, скорость которых не изменяется во времени. Для этого обычно требуется неизменность значений всех факторов, влияющих на скорость процесса. Для химических реакций основными из этих факторов являются температура и концентрации реагентов и промежуточных веществ. Относительно несложно провести химическую реакцию в условиях, близких к изотермическим. Обеспечить же постоянные концентрации всех веществ — компонентов реакции — в ряде случаев оказывается невозможным. Так обстоит дело, например, при проведении химической реакции в замкнутом объеме, где концентрации реагентов непрерывно уменьшаются по мере протекания процесса, концентрации продуктов реакции растут; а концентрации промежуточных веществ могут изменяться различным образом. С отсутствием стационарности мы сталкиваемся и в случае топахимических реакций, каталитических реакций с отравлением или активацией катализатора в ходе процесса и других.

Очевидно, что закономерности таких процессов могут быть проанализированы в стационарном приближении лишь тогда, когда концентрации всех промежуточных продуктов в каждый момент времени близки к стационарным, т. е. к значениям, которые наблюдались бы в стационарном процессе при данных концентрациях реагентов и продуктов реакции и данных значениях констант скоростей стадий. Для этого необходимо и достаточно, чтобы скорости установления стационарных концентраций промежуточных продуктов намного превышали скорости изменения концентраций реагентов (и конечных продуктов).

Скорости установления стационарных концентраций промежуточных продуктов определяются скоростями отдельных стадий, а скорости изменения концентраций реагентов и конечных

продуктов — скоростью суммарного процесса. В свою очередь, скорость суммарного процесса определяется скоростью наиболее медленной стадии последовательности. Отсюда следует, что к нестационарному процессу, состоящему из системы последовательных стадий, стационарное приближение будет применимо в том и только в том случае, когда скорость одной из стадий последовательности намного меньше скорости остальных стадий.

Таким образом, мы пришли к теореме для изотермических нестационарных процессов: необходимым и достаточным условием квазистационарности системы последовательных стадий является наличие стадии, скорость которой намного меньше скорости остальных стадий.

Такая медленная стадия называется лимитирующей. Из проведенных рассуждений вытекает еще одно важное следствие. Как мы видели, при отсутствии лимитирующей стадии процесс не может быть стационарным. Следовательно, для систем рассматриваемого типа можно утверждать, что квазистационарный процесс всегда включает лимитирующую стадию\*.

Остальные быстрые стадии последовательности окажутся при этом равновесными (квазиравновесными). В самом деле, поскольку скорости всех стадий намного больше скорости лимитирующей стадии  $W_{л}$ , промежуточные вещества будут накапливаться или расходоваться, пока не достигнут значений, близких к равновесным. Существенно, что до этого момента суммарный процесс будет нестационарным.

Заметим, что правило о равновесности быстрых стадий следует непосредственно из условия стационарности ( $dc_i/dt = 0$ ), в чем легко убедиться как при рассмотрении конкретных схем, приведенных выше, так и в общем случае.

Скорость квазистационарного процесса в целом может быть представлена в виде разности скоростей любой из стадий последовательности в прямом и обратном направлении. Для реакции, протекающей вдали от равновесия, обратностью лимитирующей стадии можно пренебречь, так что скорость процесса

$$W = W_1 - W'_1 = W_2 - W'_2 = \dots = W_n \quad (I. 29)$$

(цифровые индексы соответствуют номерам стадий, а штрихом отмечены скорости стадий, протекающих в обратном направлении).

Выражение (I. 29) наглядно иллюстрирует тот факт, что скорости быстрых стадий в прямом и обратном направлениях равны между собой с точностью применимости стационарного приближения. Очевидно, равновесность этих стадий соблюдается с той же точностью.

\*. В проведенном рассмотрении не накладывалось никаких ограничений на природу рассматриваемых стадий, так что сделанные выводы применимы как к системе элементарных стадий, так и к системе макростадий.

Как видно из выражения (I.29), скорость суммарного процесса равна скорости лимитирующей стадии. Однако следует помнить, что закономерности этих процессов могут существенно различаться. Действительно, скорость лимитирующей стадии определяется значениями константы скорости, порядка реакции (молекулярности) и концентраций промежуточных веществ, реагирующих в данной стадии и связанных с концентрациями исходных реагентов через систему равновесий в стадиях, предшествующих лимитирующей. Эта связь может существенно влиять на наблюдаемые кинетические закономерности.

Поясним сказанное на примере реакции (I.в), схема которой рассматривалась в разделе I.4.2.

Пусть реакцию (I.в) лимитирует вторая стадия, протекающая по первому порядку. Тогда в уравнении (I.28), описывающем наблюдаемую кинетику реакции, можно пренебречь членами, не содержащими концентрации реагента А. Нетрудно заметить, что наблюдаемый (т. е. найденный из экспериментальных данных) порядок реакции (I.в) будет существенно отличаться от единицы ( $\sim 0,5$ ). Причины этого кажущегося несоответствия обсуждались выше.

По аналогичным причинам температурная зависимость скорости суммарной реакции не соответствует энергии активации лимитирующей стадии и в общем случае характеризуется комбинацией значений энергии активации лимитирующей стадии и теплот равновесных стадий, предшествующих лимитирующей.

Для большей полноты изложения рассмотрим также возможность установления квазистационарного режима для нестационарной последовательности реакций, содержащей две медленные стадии, константы скорости которых равны. Простейшая из таких последовательностей приведена ниже



Для оценки применимости стационарного приближения к приведенной последовательности стадий достаточно качественного рассмотрения. На основании предыдущих рассуждений вторую стадию последовательности (I.г) можно считать равновесной. Если константа равновесия  $K_2 \ll 1$ , то концентрация промежуточного вещества  $A_3$  будет намного меньше концентрации реагента  $A_1$  и скорость третьей стадии будет намного меньше скорости первой стадии. Тогда по истечении некоторого времени первая стадия последовательности (I.г) станет равновесной, а последовательность — квазистационарной. За исключением этого предельного случая, скорости стадий 1 и 3 будут соизмеримы, и последовательность (I.г) — нестационарна. Для противоположного предельного случая,  $K_2 \gg 1$ , совокупность первых двух

стадий кинетически эквивалентна одной стадии, так что последовательность (I. г) будет характеризоваться теми же закономерностями, что и рассмотренная выше последовательность (I. а). Для промежуточных случаев будут справедливы уравнения типа (I. 10), (I. 11) и (I. 12) [последнее с коэффициентом  $K_2/(1 + K_2)$ ].

Таким образом, последовательность (I. г) в общем случае будет нестационарной. Квазистационарной эта последовательность становится лишь тогда, когда в силу особенностей равновесия промежуточной стадии 2 скорости медленных стадий 1 и 3 несомизмеримы, так что наиболее медленная (лимитирующая) стадия оказывается единственной.

На основании приведенных рассуждений можно сформулировать следствие из теоремы об условиях квазистационарности более жестко: квазистационарная последовательность стадий включает одну и только одну лимитирующую стадию.

В заключение укажем, что во всех рассуждениях мы полагали, что реакция протекает изотермически, а прочие условия (объем, давление и т. п.) не изменяются под действием внешних сил. Однако квазистационарный режим в принципе может иметь место и для неизотермической химической реакции. В этом случае действует ограничение, аналогичное рассмотренному выше: скорость установления стационарных концентраций промежуточных веществ должна быть существенно больше, чем скорость изменения скорости реакции  $[d(dc/dt)/dt]$  за счет изменения температуры.

Поскольку

$$\frac{d(dc)/dt}{dt} = \frac{d(dc/dt)}{dT} \cdot \frac{dT}{dt} \quad (I. 30)$$

должна существовать «критическая» скорость изменения температуры, выше которой квазистационарный режим не может быть реализован с заданной точностью. Выполнение указанного неравенства скоростей определяется параметрами реакции и условиями эксперимента, поэтому значение «критической» скорости изменения температуры должно зависеть от концентрации реагентов и интервала температур.

Возможность реализации стационарного или квазистационарного режима для толохимических реакций в значительной степени зависит от способа осуществления реакции. В то же время использование этой возможности, как мы видели, чрезвычайно облегчает анализ кинетических закономерностей и составление математического описания процесса. Поэтому ниже, при рассмотрении различных методов исследования кинетики химических реакций, мы в каждом конкретном случае дополнительно будем обсуждать применимость стационарного приближения.

## 1.5. Кинетика реакций в гетерогенных системах

В гетерогенных системах компоненты реакционной смеси распределены в двух или нескольких фазах. Кинетические особенности этих систем в значительной степени определяются местом протекания реакции и характером транспорта веществ. Даже в простейшей двухфазной системе реакция может протекать в объеме одной из фаз, в объеме обеих фаз и на поверхности раздела фаз. Во всех случаях реагирующие вещества расходуются неравномерно по объему системы. Убыль реагентов восполняется за счет процессов диффузии или перемешивания, так что закономерности этих процессов вносят существенный вклад в наблюдаемую кинетику реакции. Таким образом, суммарный процесс представляет собой последовательность стадий, имеющих как химическую, так и физическую природу.

### 1.5.1. Общие сведения

Рассмотрим особенности суммарного процесса на примере простой системы газ — жидкость. Будем считать, что процессы конвекции и принудительного перемешивания отсутствуют, а концентрации компонентов реакционной смеси в газовой фазе постоянны. Будем также полагать, что реакция может протекать на поверхности раздела фаз или в объеме жидкости. Тогда в рассматриваемой системе можно выделить следующие стадии, имеющие разную природу и характеризующиеся различными закономерностями: диффузия газа к поверхности раздела фаз, адсорбция на поверхности раздела фаз, растворение, диффузия растворенного вещества (в виде молекул или фрагментов молекул) от поверхности раздела фаз в объем жидкости, собственно химическая реакция. Очевидно, что при наличии газообразного продукта реакции указанная последовательность стадий реализуется и в обратном направлении. Приведенное разделение стадий в известной мере условно, поскольку, например, адсорбция, и в особенности растворение, могут одновременно являться и актом химической реакции, сопровождаясь теми или иными изменениями реагирующих молекул.

Рассмотрим закономерности протекания названных стадий. Диффузия газа к поверхности раздела фаз описывается законом Фика

$$V_d = - \frac{dn}{dt} = DS \frac{dc}{dx} \quad (1.31)$$

где  $D$  — коэффициент диффузии;  $S$  — поверхность раздела фаз;  $dc/dx$  — градиент концентрации газообразного реагента по направлению нормали к поверхности раздела фаз.

Граничное условие:  $c = c_0$  вдали от поверхности раздела фаз (на расстоянии  $\delta$ ). Моделью такого процесса является

обтекание изолированного тела бесконечным потоком (внешняя задача).

Скорость адсорбции газа на поверхности пропорциональна числу столкновений с поверхностью, т. е. концентрации газообразного реагента у поверхности раздела фаз и величине этой поверхности. Однако следует учитывать, что часть поверхности в общем случае занята адсорбированными молекулами, и скорость адсорбции  $W_{\text{адс}}$  пропорциональна доле свободной поверхности:

$$W_{\text{адс}} = k_{\text{адс}}c(1 - \theta)S \quad (I. 32)$$

где  $k_{\text{адс}}$  — константа скорости адсорбции;  $\theta$  — степень заполнения поверхности (концентрация адсорбированных молекул, безразмерная величина).

Адсорбированные молекулы могут участвовать в процессах десорбции и растворения. Полагая, что эти процессы протекают по первому порядку, запишем

$$W_{\text{дес}} = k_{\text{дес}}\theta S \quad (I. 33)$$

и

$$W_p = k_p\theta S \quad (I. 34)$$

где индексы «дес» и «р» относятся к процессам десорбции и растворения соответственно.

Если реакция протекает на поверхности раздела фаз, уравнение (I. 34) будет описывать кинетику реакции первого порядка (с заменой  $k_p$  на  $k$ ); для полного описания кинетики процесса нужно еще учесть скорость обратной реакции и скорость отвода продукта в объем жидкости за счет диффузии. Эта последняя может быть учтена при использовании уравнения (I. 31), в которое войдет градиент концентрации продукта.

Если же реакция протекает в объеме жидкости, то распределение концентрации реагента в объеме жидкости с учетом реакции и диффузии описывается уравнением

$$-\frac{\partial c_p}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c_p}{\partial x^2} - W_x \quad (I. 35)$$

с граничными условиями:  $c_p = c_{p,0}$  при  $x = 0$  (у поверхности раздела фаз) и  $\partial c_p / \partial x = 0$  при  $x = \infty$  ( $c_p$  — концентрация растворенного реагента;  $W_x$  — скорость химической реакции).

Описанные закономерности протекания отдельных стадий в реальных системах могут оказаться более сложными, так как мы пользовались упрощающими допущениями и простыми предположениями о механизме отдельных стадий. В частности, уравнение (I. 31) описывает изотермическую одномерную диффузию в неподвижной среде, когда можно пренебречь конвекцией и диффузией других компонентов. Уравнения адсорбции и растворения также относятся к простейшим случаям и при наличии, например диссоциации, примут более сложный вид. Детально ознакомиться с решениями различных задач этого типа

читатель может в соответствующих монографиях (см. список рекомендованной литературы). В последующих разделах будут изложены решения некоторых конкретных задач. Сейчас же нас интересуют принципы подхода к кинетическому описанию рассматриваемых систем.

### 1.5.2. Применение стационарного приближения

Очевидно, что гетерогенный процесс можно рассматривать как систему последовательных стадий. Кинетика такого процесса, как правило, может быть описана в явном виде лишь в стационарном приближении (см. I.4.1). При этом можно использовать те же приемы, что и при описании кинетики последовательных реакций (см. I.4.2).

Для иллюстрации рассмотрим кинетику реакции газа с жидкостью, протекающей на поверхности раздела газ — жидкость. Будем считать, что газообразный реагент диффундирует к поверхности раздела фаз из газовой смеси постоянного состава, и уравнение (I.34) описывает кинетику собственно химической реакции, т. е. реакция протекает по первому порядку в отношении газообразного реагента.

Запишем условия стационарности

$$\frac{dc'}{dt} = 0; \quad \frac{d\theta}{dt} = 0 \quad (I.36)$$

где  $c'$  — концентрация газообразного реагента у поверхности раздела фаз.

Будем считать, что падение концентрации реагирующего газа происходит в слое толщиной  $\delta$ . Тогда уравнение (I.31) можно переписать в виде

$$V_d = \frac{DS}{\delta} (c_0 - c') \quad (I.37)$$

На основе уравнений (I.32) — (I.34), (I.36) и (I.37) запишем условия стационарности в виде

$$\frac{DS}{\delta} (c_0 - c') = k_{адс} c' (1 - \theta) S - k_{дес} \theta S \quad (I.38)$$

$$k_p \theta S = k_{адс} c' (1 - \theta) S - k_{дес} \theta S \quad (I.39)$$

Выражения (I.38) и (I.39) есть просто уравнения баланса (выражающие закон сохранения) вещества у поверхности и на поверхности раздела фаз.

Решая систему (I.38) — (I.39), можно найти  $\theta$

$$\theta = \frac{k_{адс} c_0 + k_{дес} + k_p + \frac{\delta}{D} k_{адс} k_p - \sqrt{\left(k_{адс} c_0 + k_{дес} + k_p + \frac{\delta}{D} k_{адс} k_p\right)^2 - 4 \frac{\delta}{D} k_{адс}^2 k_p c_0}}{2 \frac{\delta}{D} k_{адс} k_p} \quad (I.40)$$

Тогда скорость суммарного процесса, согласно (I.34) и (I.40), выразится

$$W = \frac{k_{\text{адс}}c_0 + k_{\text{дес}} + k_p + \frac{\delta}{D} k_{\text{адс}}k_p - \sqrt{\left(k_{\text{адс}}c_0 + k_{\text{дес}} + k_p + \frac{\delta}{D} k_{\text{адс}}k_p\right)^2 - 4 \frac{\delta}{D} k_{\text{адс}}^2 k_p c_0}}{2 \frac{\delta}{D} k_{\text{адс}}} S \quad (\text{I.41})$$

Если стадия диффузии не является лимитирующей, в подкоренном выражении второй член существенно меньше первого. Это позволяет упростить уравнение (I.41) при  $x \ll 1$

$$\sqrt{1-x} \approx 1 - \frac{1}{2}x$$

и

$$W = \frac{k_{\text{адс}}k_p c_0 S}{k_{\text{адс}}c_0 + k_{\text{дес}} + k_p + \frac{\delta}{D} k_{\text{адс}}k_p} \quad (\text{I.42})$$

Таким образом, мы получили уравнение, описывающее кинетику суммарного процесса в стационарном приближении. Однако если процесс протекает квазистационарно, для его описания могут быть использованы более простые приемы.

Напомним, что обязательным признаком квазистационарного процесса является наличие лимитирующей стадии. С учетом этого для описания кинетики реакции достаточно рассмотреть случаи различных лимитирующих стадий.

Пусть лимитирующей стадией является диффузия газообразного реагента к поверхности раздела фаз. Тогда его концентрация у поверхности раздела фаз близка к нулю. Соответственно значения  $\theta$  малы, и можно пренебречь отличием величины  $1-\theta$  в уравнениях (I.38), (I.39) от единицы. С учетом этого после простых преобразований вместо уравнения (I.41) получим

$$W = \frac{k_{\text{адс}}k_p c_0 S}{k_{\text{дес}} + k_{\text{адс}}k_p \frac{\delta}{D} + k_p} \quad (\text{I.43})$$

Если лимитирующей стадией является адсорбция, то скорость диффузии будет достаточна для того, чтобы обеспечить равенство концентрации реагирующего газа у поверхности раздела фаз и вдали от нее, т. е.  $c' \approx c_0$ . Тогда условие стационарности запишется в виде

$$k_{\text{адс}}c_0 S = (k_p + k_{\text{дес}}) \theta S \quad (\text{I.44})$$

скорость реакции определится

$$W = \frac{k_{\text{адс}}k_p}{k_{\text{дес}} + k_p} c_0 S \quad (\text{I.45})$$



Если лимитирующей стадией является собственно реакция, то, как и ранее,  $c' \approx c_0$ . Далее значения  $\theta$  могут существенно отличаться от нуля и  $k_{\text{дес}} \gg k_p$ .

С учетом этого условие стационарности запишется в виде

$$k_{\text{адс}} c_0 S (1 - \theta) = k_{\text{дес}} \theta S \quad (I. 46)$$

$$W = \frac{k_p K_{\text{адс}} c_0 S}{1 + K_{\text{адс}} c_0} \quad (I. 47)$$

где  $K_{\text{адс}} = k_{\text{адс}}/k_{\text{дес}}$  — константа адсорбционного равновесия (адсорбционный коэффициент).

Уравнения (I. 45) и (I. 47) должны совпадать с уравнением (I. 42), если в последнем пренебречь малыми константами в соответствии с допущениями о лимитирующей стадии. Проверка этого может явиться полезным упражнением. Для уравнения (I. 43) такое совпадение не должно наблюдаться, поскольку при выводе (I. 42) случай лимитирующей диффузии исключался.

Приведенные упрощенные приемы анализа часто бывают полезны, поскольку общее кинетическое уравнение процесса обычно имеет сложный вид, и непосредственное сопоставление его с экспериментальными данными при неизвестных значениях констант отдельных стадий может оказаться трудным или невозможным.

Принципы кинетического анализа более сложных гетерогенных систем в большинстве случаев мало отличаются от изложенных. Особенности систем, содержащих твердую фазу в качестве катализатора или реагента, будут рассмотрены в последующих разделах.

### 1.5.3. Системы, включающие твердую фазу

Химические реакции в системах, включающих хотя бы один твердый реагент и твердый продукт реакции, характеризуются специфическими кинетическими закономерностями. В первую очередь следует отметить своеобразный характер изменения скорости реакции во времени. В начале реакции ее скорость мала (индукционный период), затем — возрастает (период роста скорости), проходит через максимум и снижается либо практически до нуля, либо до значений, отличных от нуля и слабо зависящих от времени (рис. 1, а). Интегральная кинетическая кривая в соответствии с этим представляет собой S-образную кривую (рис. 1, б).

В соответствии с излагаемым здесь подходом принципы кинетического анализа таких реакций определяются возможностью применения стационарного приближения.

Наблюдаемые закономерности реакций с участием твердых веществ обусловлены особенностями развития реакционной зоны. Рассматриваемые реакции локализованы в области поверхности раздела твердых фаз исходного вещества и продукта

реакции. Кинетически эта локализация обусловлена тем, что скорость реакции на поверхности раздела твердых фаз значительно превышает скорость реакции в остальных точках твердого тела. В связи с этим кинетические кривые, представленные на рис. 1, получают следующую интерпретацию.

Пусть протекает реакция газа с твердым телом, один из продуктов которой также является твердым телом. При контакте газа с исходным твердым телом скорость реакции относительно мала. По мере того как образуются зародыши (ядра) фазы твердого продукта реакции, появляется поверхность раздела

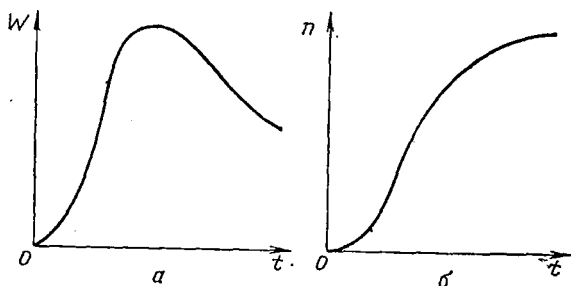


Рис. 1. Типичные кинетические кривые топохимических реакций:

а — дифференциальная; б — интегральная.

твердых фаз, величина которой растет во времени как вследствие быстрого роста имеющихся ядер, так и вследствие относительно медленного образования новых ядер. В соответствии с этим наблюдаемая скорость реакции в начале процесса мала, а затем возрастает. Далее растущие ядра фазы твердого продукта начинают сливаться; образования новых ядер практически не происходит (из-за отсутствия поверхности); поверхность раздела твердых фаз и, соответственно, наблюдаемая скорость реакции проходят через максимум. В дальнейшем слияние отдельных зародышей приводит к уменьшению поверхности раздела твердых фаз (и наблюдаемой скорости реакции) и образованию сплошного слоя твердого продукта, граница которого (поверхность раздела твердых фаз) постепенно продвигается в глубь зерна исходного твердого вещества.

Из этого описания ясно видно, что нестационарность топохимических реакций связана, в частности, с особенностями развития реакционной зоны. Кроме того, по мере протекания процесса реакции реакционная зона перемещается в глубь твердого тела, и условия транспорта реагентов в зону реакции изменяются. Можно также констатировать, что кинетический анализ топохимических реакций относится к одной из наиболее сложных задач химической кинетики.

Вопрос о применимости стационарного приближения при анализе кинетики топохимических реакций следует рассматривать в двух аспектах. Первый из них связан со стационарностью собственно реакции. Второй — с возможностью применения стационарного приближения к процессу в целом.

Стационарность собственно топохимической реакции определяется неизменностью во времени скорости реакции на поверхности раздела твердых фаз. Очевидно, что эта величина пропорциональна линейной скорости продвижения зоны реакции (роста ядер). Скорость роста ядер твердого продукта для ряда систем измерялась экспериментально. Экспериментальные наблюдения показали, что ее значение, как правило, не меняется во времени и, следовательно, собственно реакция стационарна. Можно, однако, представить себе модели, для которых топохимическая реакция не будет стационарной. Это, в частности, относится к системам, в которых состав или свойства твердого реагента изменяются по глубине. При изотропности свойств твердого тела по глубине можно пользоваться стационарным приближением.

Обсудим теперь вопрос о стационарности собственно топохимической реакции. Ее, как и всякую другую реакцию, можно рассматривать как систему последовательных стадий разной физической природы (адсорбция, электронные переходы, перестройка кристаллической решетки и т. д.). Скорости этих стадий существенно различны и можно предполагать наличие лимитирующей стадии. Такой стадией, например, может являться акт перестройки элемента кристаллической решетки, связанный с перемещением тяжелых частиц. Согласно данным раздела 1.4.3, наличие лимитирующей стадии дает достаточные основания для применения к системе последовательных стадий стационарного приближения.

Вопрос о стационарности процесса в целом является более сложным, что, в частности, обусловлено пространственными неоднородностями, возникающими при протекании топохимической реакции, и изменениями условий транспорта реагентов (и продуктов) в ходе реакции. Этот вопрос мы рассмотрим в главе 4, посвященной макрокинетике топохимических реакций.

## **1.6. Методы экспериментального исследования кинетики химических реакций**

### **1.6.1. Предварительные замечания**

Закономерности протекания химических реакций существенно зависят от условий их проведения и, в особенности, от условий обмена веществом и теплом между реакционной зоной и окружающей средой. В зависимости от способа проведения реакции различают открытые и замкнутые системы.

В замкнутой системе отсутствует обмен веществом и теплом со средой. В таких системах реакция протекает адиабатически,

температура в реакционном пространстве быстро изменяется; процесс обычно нестационарен. Таковы, например, реакции, протекающие при адиабатическом сжатии.

Большее распространение в экспериментальной кинетике получили неполностью замкнутые системы, в которых полностью или частично исключен обмен веществом со средой при максимально возможном обмене теплом, так что система в пределе становится изотермической. В неполностью замкнутой системе обычно может быть реализован квазистационарный режим (см. I.4.3). Простейшим примером неполностью замкнутой системы являются изотермические реакции в замкнутом объеме. К неполностью замкнутым можно отнести также системы, в которых в реакционное пространство добавляется один из реагентов или отводится один (или несколько) из продуктов (реакции в автоклаве при постоянном давлении одного из реагентов, реакции в замкнутом циркуляционном контуре с вымораживанием продуктов, реакции термического разложения с откачкой газообразных продуктов и т. д.).

Особый случай представляют собой реакции при переменных условиях, изменяющихся по заданному закону (например, реакции в дериватографе). В этом случае, если нет других препятствий для установления квазистационарного режима, существует «критическая» скорость изменения температуры, выше которой квазистационарный режим не может быть реализован. Величина этой «критической» скорости, как указывалось, зависит от прочих условий эксперимента.

В открытых системах обмен веществом и теплом с окружающей средой происходит непрерывно в течение всей реакции. Простейшим примером открытой системы служат реакции «в потоке», когда в реакционное пространство непрерывно подается поток веществ, содержащий реагенты (в общем случае и продукты), и соответственно отводится поток веществ, содержащий непрореагировавшие реагенты и образовавшиеся продукты реакции. В таких системах обычно устанавливается истинный стационарный режим. Отклонения от стационарного режима могут быть обусловлены «посторонними» причинами. Среди них «тепловая неустойчивость» процесса (воспламенение) и изменение свойств реакционной зоны (изменение реакционной способности из-за накопления ядов и пр., изменение активности катализатора в каталитических реакциях, собственная нестационарность реакции, как это имеет место в реакциях с участием твердых веществ). В подобных случаях процесс обычно протекает квазистационарно или же происходит скачкообразный переход в другой устойчивый стационарный режим (воспламенение).

Перейдем теперь непосредственно к методам исследования кинетики. Из предыдущего изложения ясно, что основная задача экспериментального исследования — найти зависимости скорости реакции (или количества превращенного вещества) от ус-

ловий эксперимента, в первую очередь, от концентрации компонентов реакционной смеси и температуры. При этом целесообразно проводить реакцию в определенных гидродинамических и др. условиях, так чтобы при обработке результатов эксперимента можно было пользоваться простыми моделями и, соответственно, расчетными методами.

Этим требованиям в той или иной степени удовлетворяют применяемые экспериментальные методы.

### 1.6.2. Реакции в замкнутом объеме

Реакции в неполностью замкнутой системе обычно проводят изотермически. Методически наиболее просты реакции в замкнутом объеме. Реакция начинается при введении в реакционную зону газообразных или жидких реагентов или же при быстром разогреве реакционной зоны до температуры реакции. Основными элементами кинетической установки обычно являются: реакционный сосуд с датчиком для измерения температуры, снабженный системой обогрева, позволяющей термостатировать реактор при температуре опыта; датчик или прибор для измерения аддитивных свойств реакционной смеси или устройство для отбора проб в ходе реакции; устройство для перемешивания реакционной смеси для устранения градиентов концентрации (и температур) в реакционной зоне или в установке в целом (мешалка, циркуляционный насос и т. п.). Конструкция реакционного сосуда должна обеспечивать изотермичность реакционной зоны (достаточно большие поверхности теплообмена, предварительный подогрев газа при циркуляции и т. д.). Метод наиболее удобен для исследования реакций с участием газов. Детальное описание конструкций установок для рассматриваемой и других систем приведено в ряде монографий (см. список рекомендуемой литературы в конце главы). Поэтому здесь мы остановимся более подробно на интерпретации результатов эксперимента.

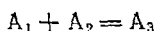
В результате реакции, проводимой в замкнутом объеме, будет изменяться состав реакционной смеси. Анализ последней дает возможность определить количество прореагировавшего вещества. Измерение этой величины, наряду с температурой, временем и составом исходной смеси, — основная задача эксперимента. Приведенные выше кинетические уравнения содержат скорость реакции, т. е. производную от количества превращенного вещества по времени. Поэтому для нахождения связи между названными экспериментальными величинами в явном виде требуется интегрирование кинетических уравнений (или дифференцирование экспериментальных кривых). Такого рода экспериментальные методы называют интегральными.

Химический анализ реакционной смеси не всегда удобен, так как требует отбора проб в ходе процесса или даже прерывания реакции. Более предпочтительна оценка количества

превращенного вещества по свойствам реакционной смеси в целом. В качестве таких свойств могут быть использованы давление, теплопроводность, показатель преломления, масса образца (если в реакции участвуют твердые тела) и др. Число измеряемых аддитивных свойств смеси должно обычно соответствовать числу химических реакций (с разной стехиометрией), протекающих в системе.

Рассмотрим способы оценки количества превращенного вещества по аддитивным свойствам реакционной смеси, в которой протекают одна или две химические реакции. Для этой цели удобно пользоваться в качестве переменной безразмерной величиной — степенью превращения (количеством превращенного вещества, взятого в недостатке, в долях от исходного).

Пусть в системе протекает химическая реакция



и в опыте измеряется общее давление, изменяющееся от  $P_0$  до  $P$ .

Обозначим начальные парциальные давления веществ  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$  через  $P_1$ ,  $P_2$ ,  $P_3$ , а степень превращения вещества  $A_1$  через  $x$ .

В исходной смеси

$$P_1 + P_2 + P_3 = P_0 \quad (I. 48)$$

В смеси, характеризующейся степенью превращения  $x$  и давлением  $P$

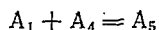
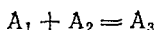
$$P_1(1-x) + P_2\left(1 - \frac{P_1}{P_2} \cdot x\right) + P_3\left(1 + \frac{P_1}{P_3} \cdot x\right) = P = P_0 + \Delta P \quad (I. 49)$$

Из (I. 48) и (I. 49) имеем

$$\Delta P = -P_1 x \quad (I. 50)$$

т. е. изменение аддитивного свойства системы, в которой протекает одна реакция, пропорционально степени превращения.\*

Пусть в системе протекают две химические реакции. (Здесь, как и в предыдущем примере, полагаем, что все компоненты реакционной смеси находятся в газовой фазе. Это не имеет принципиального значения, однако существенно, чтобы каждая из протекающих реакций была бы представлена в газовой фазе хотя бы одним независимым компонентом.) Для этого случая



Введем те же обозначения, что и в предыдущем примере; степень превращения вещества  $A_1$  во второй реакции обозначим через  $y$ . Пусть в опыте измеряется общее давление и некоторое аддитивное свойство системы  $\beta$  (теплопроводность, показатель

\* Если реакцию проводят в открытой системе, то нужно учесть также изменение числа молей в результате реакции [см. Кинетика и катализ, 3, 114 (1962)].

преломления и т. п.), величина которого пропорциональна концентрации.

Аналогично предыдущему имеем

$$\Delta P = P_1(1 - x - y) + P_2 \left( 1 - \frac{P_1}{P_2} \cdot x \right) + (P_3 + P_1x) + (P_4 - P_1y) + (P_5 + P_1y) - P_0 = -P_1(x + y) \quad (1.51)$$

Далее

$$\Delta \beta = P_1(1 - x - y)\beta_1 + (P_2 - P_1x)\beta_2 + (P_3 + P_1x)\beta_3 + (P_4 - P_1y)\beta_4 + (P_5 + P_1y)\beta_5 - \beta_0 \quad (1.52)$$

Здесь  $\beta$  приведены к начальным условиям ( $P_0, T$ ).

Учитывая, что

$$\beta_0 = \sum P_i \beta_i \quad (1.53)$$

найдем

$$\Delta \beta = P_1 [x(\beta_3 - \beta_1 - \beta_2) + y(\beta_5 - \beta_1 - \beta_4)] \quad (1.54)$$

Система уравнений (1.51), (1.54) легко решается.

Аналогичным приемом можно оценить степени превращения и для других систем.

Подведем некоторые итоги. Исследование кинетики реакций в замкнутом объеме имеет ряд преимуществ. Среди них простота аппаратного оформления, а также простота и надежность методов определения степени превращения. В результате отдельного опыта получается экспериментальная кинетическая кривая  $x = x(t)$ , т. е. производительность метода относительно высока.

Недостатки связаны, в первую очередь, с оценкой в опыте интегральных величин. При интегрировании кинетических уравнений или дифференцировании экспериментальных кинетических кривых относительные ошибки резко возрастают. Соответственно снижается чувствительность кинетического метода и теряется возможность анализа механизма реакции. Существенным недостатком также является изменение состава реакционной смеси (а значит и скорости реакции) в ходе процесса. Это создает серьезные затруднения при кинетическом анализе нестационарных процессов.

Последний недостаток можно частично устранить, если в реакционную систему непрерывно добавлять исходную смесь, расход которой можно использовать для определения степени превращения. Однако этот прием не позволяет изменять концентрацию продуктов реакции, которые накапливаются в реакционной смеси.

В отдельных случаях можно вести процесс при непрерывном добавлении реагентов и удалении продуктов реакции, например путем «вымораживания». Такие системы приближаются к открытым.

Изучение кинетики топочимических реакций в замкнутом объеме затруднено в связи с изложенными недостатками метода. Если же такое исследование проводится, то можно использовать следующую комбинированную методику. Реакцию проводят в замкнутом объеме в течение ограниченного отрезка времени, пока можно пренебречь изменением скорости реакции за счет изменения состава газовой фазы. Затем в систему добавляют газообразный реагент (соответственно отводят продукт) так, чтобы восстановить исходный состав. Если в ходе реакции изменяется состав газовой фазы, целесообразно ввести перемешивание, например, при помощи циркуляционного насоса. Таким образом, основными элементами кинетической установки для изучения топочимических реакций будут следующие: реакционный сосуд (проточного типа), конструкция которого предусматривает термостатирование, подогрев газа на входе и охлаждение на выходе из реактора; циркуляционный насос и прибор, измеряющий какое-либо свойство газовой смеси (манометр, интерферометр, детектор теплопроводности и т. п.). В установку могут также входить поглотители для газообразных продуктов реакции, регулятор давления с устройством, обеспечивающим добавление реагентов (отвод продуктов), и измерителем расхода.

### 1.6.3. Реакции в открытых системах

В открытых системах происходит постоянный обмен веществом и теплом между реакционной зоной и средой. Как указывалось, простейшей установкой для проведения реакции в открытой системе является проточный реактор, в котором через реакционную зону непрерывно протекает поток вещества. Состав потока на входе в реакционную зону обычно постоянен. Поэтому при прочих одинаковых условиях и в отсутствие «собственной» нестационарности реакции в каждой точке реакционного пространства устанавливаются постоянные во времени концентрации всех компонентов реакционной смеси. Реакция протекает стационарно независимо от соотношения скоростей стадий. В то же время состав реакционной смеси изменяется в пространстве по крайней мере по одной из координат, направленной вдоль оси реактора (по направлению движения реакционной смеси).

Распределение концентрации компонентов реакционной смеси в реакторе зависит от скорости потока, скорости реакции и от особенностей перемешивания вещества в потоке. Предельным случаем соответствуют модели идеального вытеснения и идеального смешения. В реакторе идеального вытеснения движение вещества в потоке подобно движению поршня. В реакторе идеального смешения достигается полное перемешивание, так что состав потока во всех точках реакционной зоны одинаков и не отличается от состава потока на выходе из реактора. В реальных системах имеет место промежуточный случай. Однако для



используемых в практике конструкций реакторов обычно оказывается применимой одна из указанных предельных моделей. На основе этих моделей обычно проводят и интерпретацию результатов эксперимента.

Для проточного реактора особенности этой интерпретации обусловлены тем, что в эксперименте определяется интегральное количество превращенного вещества на выходе из реакционной зоны. Для описания связи этой величины с условиями эксперимента требуется преобразовать приведенные выше кинетические уравнения.

Рассмотрим некоторое поперечное сечение реактора идеального вытеснения. Пусть скорость подачи реагента А в реакционную зону равна  $v_0$ , а степень превращения его в выбранном сечении —  $x$ . Тогда поток реагента А в данном сечении составит  $v_0(1-x)$ .

За бесконечно малый промежуток времени  $dt$  сечение потока продвинется вдоль оси реактора на бесконечно малую длину  $dl$ , которой соответствует объем  $dV = S_0 dl$ . ( $S_0$  — площадь поперечного сечения). При этом количество превращенного вещества (в единицу времени) составит  $d[v_0(1-x)]$ .

Тогда удельная скорость реакции (см. 1.3) выразится в виде:

$$W_{уд.} = - \frac{d[v_0(1-x)]}{dV} = \frac{v_0 dx}{S_0 dl} \quad (I. 55)$$

Если в реакции участвует твердое тело (гетерогенный катализ, топохимические реакции) и реакционное пространство представляет собой некоторую поверхность, вместо уравнения (I. 55) можно записать

$$W_{уд.} = \frac{v_0 dx}{\frac{dS}{dl} dl} \quad (I. 56)$$

где  $dS/dl$  — площадь реакционной поверхности, приходящаяся на единицу длины реактора.

Заметим, что  $dS/dl$  для реакций гетерогенного катализа постоянна, а для топохимических реакций может существенно зависеть от состава реакционной смеси.

С учетом уравнения (I. 55) или (I. 56) можно описать кинетику реакции в интегральном проточном реакторе. Например, для гомогенной реакции первого порядка, протекающей в цилиндрическом реакторе, имеем

$$\frac{v_0 dx}{S_0 dl} = k(1-x) \quad (I. 57)$$

При изменении  $l$  от нуля до  $L$  ( $L$  — длина реакционной зоны вдоль оси потока)  $x$  изменяется от 0 до значения  $x$  на выходе из реактора. С учетом этого кинетическое уравнение после

интегрирования запишется в виде

$$\frac{kV}{v_0} = \ln \frac{1}{1-x} \quad (I. 58)$$

(считая  $k$ ,  $v_0$ ,  $S_0$  постоянными). Эти допущения означают, что реакция проводится изотермически, в стационарных условиях (постоянная скорость и состав потока на входе в реактор), а форма реакционной зоны такова, что ее поперечное сечение постоянно по всей длине реактора.

Преимущества проточного реактора определяются стационарностью процесса и простотой аппаратного оформления; недостатки — интегральным характером метода (см. выше) и дополнительными допущениями, введенными при интегрировании, существенно ограничивающими его применимость. По этой причине, в частности, описанный вариант проточного метода неприменим для изучения кинетики топочимических реакций, так как величина  $dS/dl$  в общем случае зависит от состава потока и будет изменяться по длине реактора.

Эти недостатки в значительной мере могут быть исключены при использовании дифференциального проточного реактора, в котором степень превращения протекающей через реактор смеси настолько мала, что можно пренебречь изменением состава потока по длине реактора. Если скорость реакции зависит от концентрации продуктов, в исходную смесь можно ввести продукты реакции, и реактор станет безградиентным.

Для описания кинетики реакции в дифференциальном проточном реакторе применимы уравнения в дифференциальной форме, причем скорость реакции рассчитывают как изменение количества реагентов (во входящем и выходящем из реактора потоках) в единицу времени. Поскольку изменения концентрации реагентов в дифференциальном реакторе весьма малы (по определению), обычно требуются специальные, достаточно чувствительные методы анализа. При наличии таких методов дифференциальный проточный реактор является весьма удобным для изучения кинетики топочимических реакций, поскольку особенности этих реакций проявляются здесь очень наглядно в связи со стационарным характером метода и малой инерционностью системы (изменения скорости реакции практически сразу отражаются на составе смеси, выходящей из реактора). В качестве недостатка проточного реактора выступают трудности, связанные с учетом влияния переноса вещества и тепла в реакционной зоне. Этот недостаток частично исключается при использовании безградиентных методов исследования кинетики реакций. В этом случае проточная система снабжается устройством для интенсивного принудительного перемешивания. Перемешивание может производиться как внутри реакционной зоны (реактор идеального смешения), так и вне ее (проточно-циркуляционная установка). В проточно-циркуляционных установках исполь-

зуется дифференциальный проточный реактор, причем реакционная смесь многократно проходит через реактор за счет принудительной циркуляции. Скорость циркуляции намного больше скорости протока вещества через установку, что обеспечивает эффективное перемешивание и значительное превращение реагентов несмотря на использование дифференциального реактора. Количество превращенного вещества определяется по изменению состава подаваемой и выходящей из установки смесей. Как и для дифференциального проточного реактора, здесь применимы уравнения кинетики в дифференциальной форме. Таким образом, проточно-циркуляционный метод обладает преимуществами дифференциального проточного метода, но лишен его недостатков.

Однако так обстоит дело лишь при исследовании кинетики стационарных реакций. Поскольку степень превращения, достигаемая при однократном проходе через реактор, существенно меньше суммарной степени превращения, проточно-циркуляционная система оказывается инерционной; установление стационарного режима в ней происходит постепенно. Если же наблюдаемая скорость реакции изменяется во времени, как это имеет место для топохимических реакций, интерпретация экспериментальных данных оказывается сложной. В связи с этим проточно-циркуляционный метод практически неприменим для изучения кинетики топохимических реакций.

За последние годы получил некоторое распространение метод изучения кинетики реакции, проводимой во «взвешенном» слое твердых частиц. Этот метод является разновидностью проточного. Скорость потока газа через реактор, содержащий твердые частицы (катализатор, реагент, теплоноситель), превышает скорость «псевдооживления», так что слой твердых частиц как бы вскипает («кипящий слой»). Применительно к топохимическим реакциям рассматриваемый метод обладает существенным преимуществом, так как обеспечивает перемешивание частиц твердого материала. Однако реализуемый в псевдооживленном слое режим обычно является промежуточным между режимами идеального вытеснения и идеального смешения, так что описание газодинамики слоя сталкивается со значительными трудностями. Соответственно весьма сложной оказывается и интерпретация результатов кинетического исследования, что становится практически непреодолимым препятствием в случае нестационарных топохимических реакций.

Вариантом проточного метода можно считать импульсный метод, в котором в поток газа (жидкости), протекающего через реактор с постоянной скоростью, вводится реагент в виде импульса заданной формы. Если длина импульса существенно больше длины реакционной зоны, импульсный метод эквивалентен проточному (при достаточно малом времени установления стационарных концентраций реагента в реакционной зоне).

Отличие заключается в относительно малых количествах превращенного вещества при пропускании одного импульса. Из сказанного ясно, что применение импульсного метода для изучения кинетики топохимических реакций представляет значительный интерес (возможно, в комбинации с обычным вариантом проточного метода), так как позволяет получить характеристику реакционной способности твердого реагента при малых степенях превращения. Однако при этом следует считаться с недостатками, характерными для проточного метода.

При исследовании кинетики реакций термического разложения получил распространение так называемый весовой метод, при котором навеска твердого реагента изотермически разлагается (при непрерывном или систематическом взвешивании) в замкнутом объеме или при откачке. Недостатки этого метода обусловлены переменным составом газа (реакция в замкнутом объеме) и большим градиентом концентрации газообразных продуктов реакции (особенно реакция в вакууме). В связи с этим, если скорость реакции зависит от концентрации газообразных компонентов реакционной смеси, весовой метод обычно не дает надежных результатов. Если можно обеспечить постоянство (во времени) концентраций газообразных участников реакции в реакционной зоне, то весовой метод можно применять как один из интегральных методов в соответствующей системе (открытой, замкнутой). Во всех случаях должна быть тщательно изучена макрокинетика реакции.

За последние годы появилось несколько работ, посвященных исследованию кинетики реакций термического разложения при помощи дериватографа\*. Метод основан на измерении массы твердого вещества, теплот процесса и их производных во времени при заданной скорости нагрева образца. Метод производителен и информативен. Дискуссионной, однако, является возможность его применения к топохимическим реакциям. Специфика топохимических реакций определяется своеобразным характером развития реакционной зоны через образование ядер твердого продукта реакции и их рост. Очевидно, что форма и размер реакционной зоны будет зависеть не только от абсолютных значений скоростей образования ядер и их роста, но и от соотношения между ними. Это соотношение, например, определяет количество ядер и их средний размер (соответственно и площадь поверхности раздела твердых фаз) при одинаковых степенях превращения твердого реагента. В то же время указанное соотношение скоростей в общем случае зависит от температуры. Поэтому результаты, полученные при переменной температуре, будут отличаться от изотермических.

\* См. детальные исследования: Шкарин А. Н., Топор В. М., Жаброва Г. М., ЖФХ, 17, 2832 (1968); Жаброва Г. М., Каденаци Б. М. и др., Ж. теор. эксп. химии, 6, 198 (1970); Жаброва Г. М., Каденаци Б. М., Шкарин А. Н., ЖФХ, 19, 1702 (1971).

Приведенное возражение не исключает того, что в отдельных случаях результаты, полученные при переменной температуре, будут совпадать с изотермическими. Такое совпадение будет наблюдаться, в частности, когда форма ядер не изменяется с температурой (и во времени) и можно пренебречь перекрыванием ядер. В этом случае суммарная поверхность ядер при одинаковых степенях превращения твердого реагента не зависит от их числа. Следовательно, если одинаковым участкам кинетической кривой при всех температурах отвечают одни и те же степени превращения (например, степень превращения в момент максимума скорости реакции постоянна), использование дериватографа для определения кинетических констант реакций термического разложения оказывается допустимым. Особенность ситуации заключается в том, что соответствующее заключение можно сделать только после детального исследования кинетики реакции, включающего опыты в изотермических условиях.

Таким образом, наиболее удобным для исследования топомических реакций, протекающих с участием газообразных или жидких реагентов, является дифференциальный проточный реактор. При использовании реакционных устройств других типов следует учитывать, что для надежной и однозначной интерпретации результатов кинетического эксперимента требуется постоянство концентрации реагентов в реакционном объеме и отсутствие инерционности системы. В большинстве случаев обязательным требованием является также изотермичность реакционного пространства. Специфические требования, связанные с влиянием диффузионного торможения, будут обсуждены в главе 4.

#### РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Бенсон С. Основы химической кинетики. М., «Мир», 1964.  
Глесстон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций. М., Издательство, 1948.  
Киперман С. Л. Введение в кинетику гетерогенных каталитических реакций. М., «Наука», 1964.  
Кондратьев В. Н. Кинетика химических газовых реакций. М., Изд-во АН СССР, 1958.  
Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М., «Наука», 1967.  
Эммануэль Н. М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики. М., «Высшая школа», 1964.  
Зельдович Я. Б. ЖФХ, 13, 163 (1939).  
Колбановский Ю. А., Полак Л. С. Об основных положениях химической кинетики. Вып. № 02. Изд-во ИХС АН СССР, 1971.  
Крылов О. В., Кислюк М. Ч., Шуб Б. Р., Гезалов А. А., Максимова Н. Д., Руфов Ю. Н., Кинетика и катализ, 13, 598 (1972).  
Розовский А. Я. Кинетика и катализ, 3, 894 (1962); 11, 357 (1970).  
Темкин М. И., ЖФХ, 11, 166 (1938); 14, 1054 (1940). — В сб.: Механизм и кинетика сложных каталитических реакций, М., «Наука», 1970, с. 57.  
Thiele E. W., Ind. Eng. Chem., 31, 916 (1939).  
Toiman R. S., J. Am. Chem. Soc., 42, 2506 (1920).

**СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ТЕОРИИ КИНЕТИКИ  
ТОПОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ**

**2.1. Введение**

Вопросы теории кинетики топохимических реакций за последние годы неоднократно являлись предметом рассмотрения в различных обзорах и монографиях. Укажем здесь на работы В. В. Болдырева [1], Джейкобса и Томпкинса [2] и недавнюю монографию Янга [3]. В последней, в частности, приведен весьма подробный обзор различных «топокинетических» уравнений, что позволяет нам ограничиться кратким обсуждением основных результатов.

Для этой цели вернемся к рассмотрению феноменологии процесса. Выше мы видели (см. 1.5.3), что специфика топохимических реакций является следствием их локализации в области поверхности раздела твердых фаз исходного вещества и продукта реакции, впервые обоснованной Лэнгмюром [4] и обусловленной, в свою очередь, повышенной реакционной способностью твердого реагента в области этой поверхности. Физические причины этого явления могут быть связаны с различными факторами: анизотропией свойств переходного слоя, каталитическим действием твердого продукта и другими [5]. Протекание топохимических реакций через стадию образования ядер, постулированное в работе [6], получило многочисленные экспериментальные подтверждения. Далее было обнаружено, что, как правило, ядра образуются на поверхности твердого реагента даже для реакций термического разложения, хотя в отдельных случаях [7] отмечалось начало реакции разложения в объеме твердого реагента.

Таким образом, топохимическую реакцию можно представить в виде следующей последовательности основных стадий: образование отдельных атомов (молекул) твердого продукта на поверхности твердого реагента, возникновение ядер фазы твердого продукта, рост ядер и, наконец, образование сплошного слоя твердого продукта реакции, толщина которого растет во времени.

В соответствии с этим наблюдаемая скорость топохимической реакции изменяется во времени по довольно сложному закону, характер которого может определяться особенностями процесса образования ядер твердого продукта, изменением величины поверхности раздела твердых фаз, влиянием диффузионного торможения, изменением концентрации реагентов и продуктов реакции и другими факторами.

Наблюдаемая кинетическая кривая содержит, таким образом, информацию о совокупности процессов различного типа, для описания которых следует использовать разные модели\*.

Ряд таких моделей обсуждался в многочисленных работах по теории кинетики топохимических реакций и в первую очередь в работах, относящихся к закономерностям образования ядер твердого продукта. При обсуждении этого вопроса следует иметь в виду, что ядра обычно представляют собой трехмерные образования конечных размеров. Это означает, что для образования ядра необходим ряд последовательных актов реакции. Поскольку молекулярные объемы твердых фаз реагента и продукта в общем случае различны, реакция в «доядерный» период и само образование ядер должны сопровождаться деформацией кристаллической решетки твердого реагента (соответствующие конкретные расчеты приведены, например, в работах [8, 9]). Этот факт имеет значение в двух аспектах. Во-первых, скорость процесса образования ядер определяется не только химическими, но и кристаллографическими факторами. В соответствии с этим изменяется и физический смысл кинетических параметров, определяемых из экспериментальных данных. Во-вторых, образование ядер фазы твердого продукта происходит, очевидно, в тех местах, где энергетические затраты минимальны. Такими местами могут являться различные поверхностные дефекты, выходы дислокаций на поверхность кристалла,  $F$ -центры и др. Поскольку концентрация этих мест ограничена, возникли представления о потенциальных центрах зародышеобразования, постепенно исчерпывающихся по мере протекания реакции. Такие представления, применимые, естественно, лишь к неравновесным дефектам, требуют учета уменьшения количества дефектов в ходе реакции в результате их поглощения растущими ядрами.

## 2.2. Кинетика образования ядер

На основе приведенных рассуждений могут быть построены различные модели процесса образования ядер и дано их математическое описание.

Пусть, например, на поверхности ( $S_0$ ) кристалла имеется  $z_0$  потенциальных центров ядрообразования, концентрация которых изменяется только за счет процесса образования ядер.

---

\* Механизм собственно химических реакций, на основе которых происходит образование отдельных частиц, ядер твердого продукта и их рост, может быть различным уже потому, что концентрации газообразных реагентов и продуктов существенно различны у внешней поверхности твердого тела, где протекает реакция в начальный период, и в области поверхности раздела твердых фаз. В связи с этим, если среди возможных путей реакции существуют пути, включающие взаимодействие твердого реагента с промежуточными или конечными газообразными продуктами, роль этих механизмов в реакции на поверхности раздела твердых фаз должна быть существенно больше, чем в превращениях, происходящих в начальный период.

Тогда скорость образования ядер  $dN/dt$  определится

$$\frac{dN}{dt} = W'_{уд} S \left( z_0 - \frac{N}{S} \right) \quad (2.1)$$

где  $W'_{уд}$  — удельная скорость процесса образования ядер (на 1 центр) при концентрации потенциальных центров  $z_0$ .

Интегрирование уравнения (2.1) приводит к выражению

$$N = z_0 S [1 - \exp(-W'_{уд} t)] \quad (2.2)$$

Дифференцируя (2.2) или подставляя значение  $N$  из (2.2) в (2.1), получим

$$\frac{dN}{dt} = W'_{уд} S z_0 \exp(-W'_{уд} t) \quad (2.3)$$

Коэффициент  $W'_{уд}$  обычно называют константой скорости образования зародышей (ядер), приписывая ему соответствующий физический смысл [2, 3], а уравнение (2.3) — «экспоненциальным законом».

Поскольку уравнение (2.3) считают одним из основных уравнений кинетики образования зародышей [2], кратко остановимся на допущениях, введенных при его выводе.

Прежде всего рассмотрим допущение об отсутствии воспроизводства потенциальных центров образования ядер в процессе реакции. Если такой процесс воспроизводства центров существует, что особенно вероятно в радиационных процессах, то скорость образования ядер вместо зависимости (2.3) будет описываться более сложными выражениями. Разумными допущениями для процесса воспроизводства центров могут быть следующие: 1) скорость процесса  $W_z$  постоянна, т. е.

$$W_z = W''_{уд} S \quad (2.4)$$

2) скорость процесса пропорциональна разности между «равновесной» ( $z_p$ ) и текущей ( $z$ ) концентрациями потенциальных центров:

$$W_z = W''_{уд} (z_p - z) S \quad (2.5)$$

В первом случае к моменту  $t$  количество потенциальных центров на единице поверхности будет складываться из исходного количества  $z_0$  и количества вновь возникших центров  $W''_{уд} t$  за вычетом центров, израсходованных на образование ядер

$$z = z_0 - \frac{N}{S} + W''_{уд} t \quad (2.6)$$

Тогда скорость образования ядер выразится уравнением

$$\frac{dN}{dt} = W'_{уд} S \left( z_0 - \frac{N}{S} + W''_{уд} t \right) \quad (2.7)$$



Линейное дифференциальное уравнение первого порядка (2.7) решается обычными методами. Получаемое выражение для скорости процесса образования ядер имеет вид

$$\frac{dN}{dt} = W'_{yd} S z_0 \exp(-W'_{yd} t) + W''_{yd} S [1 - \exp(-W'_{yd} t)] \quad (2.8)$$

При малых  $t$  вторым членом в правой части уравнения (2.8) можно пренебречь, и оставшаяся часть идентична уравнению (2.3) в соответствии с физическим смыслом задачи. При больших  $t$  роль второго члена возрастает, так что в конце концов создается противоположная ситуация, т. е. можно пренебречь первым членом.

Рассмотрим теперь выражение для скорости образования ядер в случае второго допущения [уравнение (2.5)].

Учитывая, что центры расходятся на образование ядер по уравнению

$$\frac{dz}{dt} = W'_{yd} S z \quad (2.9)$$

и воспроизводятся по уравнению (2.5), запишем

$$-\frac{dz}{dt} = W''_{yd} (z_p - z) - W'_{yd} z \quad (2.10)$$

Система уравнений (2.9), (2.10) легко решается. Решение (для нестационарного случая) запишем в виде

$$\frac{dN}{dt} = \frac{W'_{yd}}{W'_{yd} + W''_{yd}} z_p S \{W'_{yd} \exp[-(W'_{yd} + W''_{yd}) t] + W''_{yd}\} \quad (2.11)$$

Несложно показать, что при малых  $t$  уравнение (2.11) обращается в уравнение (2.3), а при больших  $t$  дает существенно большие значения скорости образования ядер, по сравнению с уравнением (2.3).

Таким образом, рассмотренные усложнения модели приводят к отклонению скорости образования ядер при больших временах от экспоненциального закона (2.3), хотя на ранних стадиях реакции уравнение (2.3) является хорошим приближением. Такого типа отклонения от экспоненциального закона отмечались, например, для реакций дегидратации [2, стр. 250], хотя возможно, они были обусловлены другими факторами.

Существенное влияние на наблюдаемую скорость образования ядер фазы твердого продукта может оказать также поглощение растущими ядрами как потенциальных центров, так и друг друга. Хотя смысл этого явления совершенно ясен, его математическое описание представляет значительные трудности. Ряд конкретных случаев рассмотрен в классической работе Измайлова [10].

Заметим далее, что при выводе уравнения экспоненциального закона заложено требование постоянства состава реакционной смеси. Действительно, удельная скорость процесса образования ядер в общем случае зависит от концентраций газообразных или жидких компонентов реакционной смеси (что определяет и соответствующую зависимость наблюдаемой скорости образования ядер). Поэтому интегрирование уравнения (2.1) приведет к уравнению (2.2) и, соответственно, к экспоненциальному закону (2.3) только в том случае, если эти концентрации не изменяются во времени.

Из аналогичных соображений можно заключить, что уравнение (2.3) будет иметь силу лишь при изотермическом протекании реакции.

Легко убедиться, что вся совокупность приведенных требований в реальных системах может быть выполнена крайне редко. Тем не менее, уравнение (2.3) во многих случаях удовлетворительно описывает кинетику образования ядер, являясь, по-видимому, удачной аппроксимацией других, более сложных выражений. Это надо иметь в виду при интерпретации результатов кинетического анализа: экспериментально найденную зависимость (2.3), строго говоря, следует считать эмпирической и привлекать для ее физического истолкования дополнительные данные. Вряд ли целесообразно поэтому приписывать константе уравнения (2.3) смысл константы скорости реакции образования ядер, тем более что удельная скорость реакции лишь в отдельных системах (мономолекулярный одностадийный распад, продукты реакции не влияют на ее скорость) становится численно равной константе скорости.

Вторым основным уравнением кинетики образования ядер фазы твердого продукта является «степенной закон» [2] вида

$$\frac{dN}{dt} = at^b \quad (2.12)$$

Различные обоснования уравнения (2.12) включают допущение об образовании ядра фазы твердого продукта в результате нескольких последовательных или параллельных актов реакции [11, 12]. Впервые такое обоснование было дано Багдасарьяном [11]. Не углубляясь в обсуждение этого уравнения, заметим лишь, что соображения, высказанные выше в отношении уравнения (2.3), в значительной мере сохраняют силу и в данном случае, так что зависимость (2.12) может аппроксимировать более сложные функции. Тем не менее, исходя из общих соображений (см. стр. 27), можно полагать, что приведенное допущение часто выполняется.

Таким образом, на основе относительно простых моделей были выведены уравнения экспоненциального и степенного законов для скорости образования ядер. Отвлекаясь от неоднозначности их теоретической интерпретации, можно констатиро-

вать, что диапазон возможного применения этих уравнений весьма широк, поскольку, имея в распоряжении два варьируемых параметра, на основе экспоненциальной или степенной функции можно описать почти любую экспериментальную кривую. Возможно, благодаря этому обстоятельству указанные уравнения остались основными уравнениями кинетики образования ядер, несмотря на наличие и других, иногда более строгих решений [10].

### 2.3. Кинетические закономерности реакции в целом

Согласно изложенным выше представлениям, наблюдаемая кинетика топохимических реакций определяется возникновением и ростом ядер твердого продукта реакции. Выведем основное уравнение кинетики реакции в целом.

Выберем некоторый момент времени  $\tau$  на отрезке  $0 \leq \tau \leq t$ . Пусть за время от  $\tau$  до  $\tau + \Delta\tau$  образуется

$$\Delta N = \frac{dN}{d\tau} \Delta\tau$$

ядер твердого продукта. Обозначим скорость реакции для отдельного ядра через  $W'$ . Тогда для указанной фракции ядер к моменту  $t$  скорость реакции составит

$$\Delta W = W'(t, \tau) \frac{dN(\tau)}{d\tau} \Delta\tau \quad (2.13)$$

Суммируя (2.13) для всех ядер и переходя к пределу, найдем

$$W = \int_0^t W'(t, \tau) \frac{dN(\tau)}{d\tau} d\tau \quad (2.14)$$

Уравнение (2.14) и является основным уравнением кинетики топохимической реакции.

Для того чтобы выразить скорость реакции как функцию от времени, нужно знать (или предположить) вид временной зависимости  $W'$  и  $dN/dt$ . Для  $W'$  вид этой зависимости определяется формой ядер и особенностями их линейного роста. Имеющиеся экспериментальные данные показывают (см. обзоры [2, 3]), что за исключением краткого начального периода скорость линейного роста ядер (а значит, и удельная скорость реакции на поверхности раздела фаз) постоянна. Тогда в зависимости от формы ядер  $W'$  легко выразить как ту или иную функцию от времени и можно провести интегрирование уравнения (2.14), если воспользоваться экспоненциальной или степенной зависимостями (2.3), (2.12) для члена  $dN/d\tau$ .

Например, для ядер сферической формы [2] при степенном законе образования зародышей количество прореагировавшего вещества определится

$$n = C_1 t^{b+4} \quad (2.15)$$

и при экспоненциальном законе образования зародышей

$$n = C_2 \left[ e^{-k_1 t} - 1 + k_1 t - \frac{(k_1 t)^2}{2!} + \frac{(k_1 t)^3}{3!} \right] \quad (2.16)$$

где  $k_1$  — «константа скорости» образования зародышей;  $C_1$  и  $C_2$  — константы (физический смысл констант будет обсуждаться ниже).

Уравнение (2.16) для несколько иных моделей впервые было получено Б. В. Ерофеевым [13] и позднее Аврами [14]. Однако в полном виде с экспериментальными данными оно, по-видимому, не сопоставлялось. Обычно экспоненциальный член уравнения разлагали в ряд и затем использовали то или иное приближение (чаще всего двучленные степенные уравнения вида:  $n = c_1 t^4 - c_2 t^5$  и т. п.)\*. Такой подход, естественно, нельзя признать удачным, поскольку практически он приводит к чисто формальному описанию экспериментальных данных.

Уравнение (2.15) в связи с его относительной простотой приобрело большую популярность и неоднократно применялось для описания кинетики, в частности, реакций термического разложения. Однако поскольку коэффициент этого уравнения  $C_1$  представляет собой довольно сложную и трудно интерпретируемую комбинацию различных констант, физически осмысливались только значения показателя степени ( $b + 4$ ). Большие значения этой величины для некоторых солей инициировали создание моделей с разветвляющимися зародышами [2]. Детальное рассмотрение различных частных случаев интегрирования уравнения (2.14) приведено в работе [2]. Мы вернемся к обсуждению уравнений (2.14) и (2.15) в последующих разделах.

Здесь сделаем два замечания. Прежде всего укажем на неоднозначность исходных уравнений кинетики образования ядер и в особенности на приближения, вводимые при использовании уравнения (2.16). При этом, как отмечалось, мало оснований рассчитывать на неформальное описание кинетики процесса. Кроме того, в описанных моделях пока игнорировалось перекрывание растущих ядер в процессе реакции.

Учет перекрывания растущих ядер приводит к резкому усложнению математической стороны решения задачи. Наиболее важные результаты в этом направлении были получены в работах Измайлова [10], Аврами [14] и Мампеля [15].

Покажем особенности подхода к решению этой задачи. Приведенное выше уравнение (2.14) записано в предположении, что

\* См. также [23].

процессы возникновения и роста ядер протекают независимо друг от друга.

Запишем аналогичное уравнение для объема ( $V$ ) прореагировавшего вещества:

$$V(t) = \int_0^t V'(t, \tau) \frac{dN(\tau)}{d\tau} d\tau \quad (2.17)$$

Положим теперь, что ядра могут образовываться равновероятно по всему объему непрореагировавшего вещества. Тогда скорость образования ядер в момент  $\tau$  будет пропорциональна доле непрореагировавшего объема  $[1 - V(\tau)]$ , и вместо (2.17) нужно записать

$$V(t) = \int_0^t V'(t, \tau) \frac{dN(\tau)}{d\tau} \left[1 - \frac{V(\tau)}{V_\infty}\right] d\tau \quad (2.18)$$

Для сферических ядер

$$V'(t, \tau) = \frac{4}{3} \pi k^3 (t - \tau)^3 \quad (2.19)$$

и

$$V(t) = \frac{4}{3} \pi k^3 \int_0^t (t - \tau)^3 \frac{dN(\tau)}{d\tau} \left[1 - \frac{V(\tau)}{V_\infty}\right] d\tau \quad (2.20)$$

В подынтегральное выражение уравнения (2.20) входит искомая функция  $V$  от переменной  $\tau$ . Мы имеем, таким образом, интегральное уравнение, которое в общем случае не решается. В действительности требуется дальнейшее усложнение уравнения, так как в нем учтено только полное поглощение ядер или потенциальных мест их образования, а частичное перекрывание ядер пока не принималось во внимание. Надо, правда, признать, что при отсутствии решения уравнения это не имеет существенного значения.

Аврами обошел указанные трудности при помощи введения оригинального допущения. Пусть ядра растут, не перекрываясь и не поглощая потенциальные центры ядрообразования. Тогда к некоторому моменту  $t$  вместо наблюдаемого на опыте значения степени превращения  $x$  мы получим некоторое фиктивное значение  $x'$ . Допущение Аврами (для случайного распределения ядер) может быть записано в виде

$$\frac{dx}{dx'} = 1 - x \quad (2.21)$$

т. е. отношение действительной и «фиктивной» скоростей реакции пропорционально доле непрореагировавшего вещества. Оставляя пока в стороне вопрос о корректности этого допущения,

рассмотрим возможности его применения для описания кинетики топохимических реакций.

Из выражения (2.21) следует

$$x' = \int_0^x \frac{dx}{1-x} = \ln \frac{1}{1-x} \quad (2.22)$$

Поскольку  $x'$  — это значение  $x$ , которое наблюдалось бы при независимом росте ядер, то это именно та величина, которая может быть найдена из уравнений (2.14—2.16) и подобных им, выведенных для независимого роста ядер (если образование ядер можно рассматривать как случайных процесс). Таким образом, весь приведенный выше математический аппарат оказывается применимым. Например, из уравнений (2.16) и (2.22), учитывая, что  $x = n/n_\infty$ , можно сразу записать

$$\ln \frac{1}{1-x} = C_2 n_\infty \left[ e^{-k_1 t} - 1 + k_1 t - \frac{(k_1 t)^2}{2!} + \frac{(k_1 t)^3}{3!} \right] \quad (2.23)$$

где  $n_\infty$  — значение  $n$  при полном превращении.

Аналогичная процедура может быть проведена и с другими уравнениями в пределах применимости допущения о случайном возникновении ядер.

При малых степенях превращения

$$\lim_{x \rightarrow 0} \left[ \ln \frac{1}{1-x} \right] = x$$

и уравнение (2.13) обращается в (2.16), что согласуется с физическим смыслом задачи.

Поправка, вводимая допущением Авраами, при малых и средних  $x$  невелика. Действительно, при  $x = 0,2$  значение  $-\ln(1-x) = 0,22$ , а при  $x = 0,5$  значение  $-\ln(1-x) = 0,69$ . Поэтому при решении задач, связанных с определением констант, для реакций, к которым применимо допущение Авраами, при умеренных превращениях можно пользоваться и моделями независимого роста ядер.

Рассмотрим теперь корректность допущения (2.21) применительно к различным системам. Как мы видели, приближенный характер моделей независимого роста ядер, «исправляемый» уравнением (2.21), определяется отсутствием учета захвата потенциальных центров и перекрывания ядер в процессе роста. Простое рассуждение показывает, что перекрывание ядер в общем случае нельзя свести к моделям захвата потенциальных центров. Действительно, для образующихся при перекрывании геометрических фигур соотношение между поверхностью (раздела твердых фаз) и объемом (образовавшегося продукта) из-

меняется, а при захвате потенциальных центров растущими ядрами это соотношение остается постоянным. Отсюда следует, что поправочные уравнения для учета захвата потенциальных центров и перекрывания ядер должны иметь разный вид.

Пусть ядра фазы твердого продукта образуются равномерно по всему объему твердого реагента. Тогда скорость образования ядер будет пропорциональна непрореагировавшему объему твердого реагента (см. 1.2) в согласии с допущением (2.21). В то же время из приведенного рассуждения следует, что учет перекрывания ядер должен быть проведен иным путем и выражение (2.21) неприменимо для описания кинетики реакции с учетом перекрывания ядер.

Если ядра образуются на поверхности твердого реагента, то суммарная степень превращения, определяющая долю превращенного вещества в образце в целом, вообще не характеризует ситуацию на поверхности, даже если возникновение зародышей во всех ее точках равномерно. При одинаковых степенях превращения доля поверхности, покрытой ядрами, может варьировать в широких пределах в зависимости от среднего радиуса ядер, так что выражение (2.21) оказывается вообще неприменимым. Лишь при постоянном числе ядер их средний радиус может быть пропорциональным количеству превращенного вещества и, соответственно, степени превращения. В общем случае число ядер изменяется во времени, и такой пропорциональности не наблюдается.

Следует отметить также, что в рамках подхода Аврама фиктивное и действительное количества превращенного вещества следует нормировать на одну и ту же исходную поверхность (или объем) твердого реагента [в противном случае уравнение (2.21) будет иметь более сложный вид]. Однако проведение такой нормировки при определении  $x'$  некорректно, по крайней мере для высоких степеней превращения, что придает всему подходу приближенный характер.

Более корректен подход, предложенный Мампелем [15] и развитый Дельмоном [16]. В нем также пользуются уравнениями типа (2.18) для оценки доли поверхности, занятой ядрами. При этом фактически учитывается захват потенциальных центров, если речь идет о внешней поверхности. Для тел правильной формы такой подход может быть распространен на расчет степени превращения. Например, для частиц сферической формы аналогичным образом можно рассчитать долю поверхности концентрических сфер, занятой ядрами, с учетом уменьшения радиуса ядра по мере удаления от внешней поверхности (т. е. от центров зародышеобразования). Математический аппарат теории достаточно громоздкий, и решения в явном виде могут быть получены лишь для простых частных случаев. Поэтому работы Мампеля в течение длительного времени практически не использовались. В работах Дельмона, обобщенных в монографии [16], системати-

чески исследован ряд частных случаев. Полученные при помощи ЭВМ числовые решения приведены в виде графиков, которые могут быть использованы путем подбора для интерпретации экспериментальных данных. Существенным полезным результатом обсуждаемых работ явилась также возможность провести общее рассмотрение зависимости скорости реакции от формы зерен твердого материала, их дисперсности и т. п. Такое рассмотрение, например, показало, что зависимость максимальной скорости топохимических реакций от размеров кристаллов должна изображаться кривой с максимумом\*.

Оценивая состояние теории кинетики топохимических реакций в рассмотренном направлении; можно констатировать, что с появлением ЭВМ оказалось возможным довести выводы теории до конкретных расчетов. Два обстоятельства, однако, препятствуют широкому применению полученных общих результатов. Первое из них обусловлено тем, что до применения «валового» кинетического анализа требуется предварительное исследование реакционной системы и выяснение ее особенностей. К таким особенностям относятся, например, характер поверхности раздела фаз и слоя твердого продукта, форма ядер твердого продукта, закономерности изменения удельной поверхности образца в ходе реакции и другие. В ходе этих исследований обычно выясняются некоторые закономерности кинетики реакции, так что анализ суммарной кинетики может быть сокращен. Второе обстоятельство связано с ограниченными возможностями вычислительной техники. Действительно, обсуждавшиеся выше числовые решения получены для относительно простых моделей (зерна правильной формы, сферические зародыши). В реальных системах часто встречается более сложная картина. Строгий анализ для частиц неправильной формы и для различной формы ядер может оказаться вообще не выполнимым.

В ряде случаев кинетическая модель реакции настолько проста, что нет смысла использовать полное строгое решение: экспериментальные данные описываются относительно простым кинетическим уравнением, выведенным для данного частного случая. В значительной мере этим обусловлена популярность простых уравнений, которые будут рассматриваться ниже.

Рогинский и Шульц [20] рассмотрели следующие простые модели. Первая из них относится к постоянному числу растущих ядер в предположении о локализации реакции на поверхности раздела твердых фаз. Поскольку поверхность пропорциональна объему в степени  $2/3$ , имеем

$$\frac{dn}{dt} = kn^{2/3} \quad (2.24)$$

\* Анализ влияния дисперсности исходных частиц см. также [17—19].



Очевидно, для начального периода реакции, когда можно пренебречь перекрыванием ядер, уравнение (2.24) может оказаться хорошим приближением.

Для случая, когда вся поверхность кристалла покрыта зародышами, так что образуется сплошной слой твердого продукта, из аналогичных соображений следует уравнение «сжимающейся сферы»

$$\frac{dn}{dt} = k(a - n)^{2/3} \quad (2.25)$$

где  $a$  — начальное количество твердого реагента.

$$k = \frac{V^{2/3} \cdot k_0}{\epsilon^2}$$

После интегрирования выражения (2.25) получаем

$$a^{1/3} - (a - n)^{1/3} = kt \quad \text{или} \quad 1 - (1 - x)^{1/3} = kt \quad (2.26)$$

Аналогичный подход для случая кристалла определенной формы, поверхность которого сокращается в результате реакции, был использован и в работах [21].

Уравнения (2.24), (2.26) могут быть также получены в рамках более общих строгих решений [15—18].

Очевидно, уравнение (2.26) будет хорошим приближением, если в начале реакции быстро образуется сплошной слой твердого продукта, толщина которого растет во времени, и можно пренебречь диффузионным сопротивлением этого слоя. Если же к моменту образования сплошного слоя твердого продукта степень превращения существенно отлична от нуля, уравнение можно модифицировать, приняв граничные условия  $x = x_{\text{макс}}$  при  $t = t_{\text{макс}}$  вместо  $x = 0$  при  $t = 0$ . Тогда уравнение (2.26) запишется в виде

$$n_{\text{макс}}^{1/3} - (n_{\text{макс}} - n)^{1/3} = k(t - t_{\text{макс}}) \quad (2.27)$$

(индексом «макс» помечены значения переменных величин, соответствующие максимуму скорости реакции).

Уравнения (2.26) успешно применяли для описания кинетики реакций разложения перманганатов, карбонатов, оксалатов, гидратов окислов и других веществ [22].

Существенный этап в развитии теории кинетики топохимических реакций был связан с применением кинетического уравнения, известного под названием уравнения Ерофеева. Различные варианты вывода этого уравнения или его частных случаев, начиная с работы Колмогорова для процесса кристаллизации, приведены в статьях [14, 24].

Уравнение Ерофеева имеет вид

$$x = 1 - \exp(-kt^n) \quad \text{или} \quad -\ln(1 - x) = kt^n \quad (2.28)$$

Это уравнение широко использовалось для описания кинетики реакций термического разложения и взаимодействия твердого тела с газом (см., например, [25]). Оно является, пожалуй,

наиболее популярным в отечественной литературе, посвященной рассматриваемой проблеме. В значительной степени это связано с простотой методов расчета, а также с тем, что, варьируя константы  $k$  и  $n$ , при помощи этого уравнения можно описать зависимости весьма разнообразного вида. Такая «пластичность» уравнения дает известные преимущества при описании экспериментальной зависимости  $x(t)$ , но она же создает неопределенность при трактовке результатов в том смысле, что применимость уравнения (2.28) для обработки экспериментальных данных не дает еще оснований для физических выводов. Эта неопределенность усугубляется тем, что применимость уравнения проверяется обычно по наличию линейной зависимости  $\lg[-\ln(1-x)] - \lg t$ . Очевидно, что при использовании логарифмической функции (и тем более двойного логарифма) отклонения экспериментальных данных от теоретической зависимости в значительной степени сглаживаются. Благодаря легкости использования и широкой «описательной способности» уравнение (2.28) часто применяют в противоречии с его физическим смыслом (при наличии диффузионного торможения, при ускорении реакции за счет образования жидкой фазы, в гетерогенном катализе [26]). Поэтому кратко остановимся на модели, свойства которой описывает это уравнение.

Уравнение (2.28) получено из «обобщенного кинетического уравнения»:

$$x = 1 - \exp\left(-\int_0^t p dt\right) \quad (2.29)$$

( $p$  — вероятность реагирования отдельной частицы, молекулы), выведенного из вероятностных соображений без существенных ограничений. Ограничения определяются допущениями, которые нужно ввести, выражая вероятность реакции  $p$  как функцию времени. При выводе (2.28) эта вероятность вводится как степенная функция времени, что эквивалентно допущению об образовании ядер по степенному закону во всем объеме твердого тела (вероятность реакции одинакова для всех частиц твердого тела). Это допущение аналогично допущению Аврамы (2.21). Действительно, комбинируя уравнение (2.15) и допущение Аврамы в форме (2.22), получим уравнение (2.28). Ограничения, вводимые допущением такого типа, уже обсуждались выше. Здесь мы укажем лишь, что предложенный Саковичем [27] метод пересчета констант уравнения (2.28) к константе  $K$ , имеющей размерность  $[t]^{-1}$

$$K = nk^{1/n} \quad (2.30)$$

несет в своей основе лишь соображения размерности, и поэтому не может способствовать улучшению физической интерпрета-

цин. Ерофеевым и Белькевичем [28] было предложено несколько видоизмененное уравнение

$$\frac{1}{(1-x)^{s-1}} - 1 = kt^p \quad (2.31)$$

при выводе которого было сделано допущение о том, что скорость реакции пропорциональна доле непрореагировавшего вещества в степени  $s$  ( $s > 1$ ). Произвольность указанного допущения придает этому уравнению смысл эмпирического. Аналогичное уравнение позднее было получено Комацу [29].

Сакович [30] предложил уравнение

$$x^m = 1 - \exp(-kt) \quad (2.32)$$

однако при выводе его автор отождествил время существования отдельных ядер со временем реакции, что в общем случае нельзя считать корректным.

Следует упомянуть также ряд строгих решений [17, 18, 31], почти не получивших применения в связи со сложностью, но позволивших понять общие закономерности топохимических реакций (влияние дисперсности исходных частиц, закономерности образования ядер, влияние перекрывания растущих ядер) и заложивших основу общей теории. Специфический зонный механизм развития реакционной зоны с участием диффузионных процессов рассматривается в работах [32, 33].

Кинетика реакции на заключительном этапе, включающем рост слоя твердого продукта реакции (ядра образуются на поверхности твердого реагента), обычно осложняется влиянием процессов диффузии через слой продукта. Если это влияние отсутствует, наблюдаемые кинетические закономерности могут быть интерпретированы на основе моделей Мампеля—Дельмона, а в ряде случаев описаны уравнением Рогинского (2.26).

Описание кинетики реакции в диффузионной области обычно не встречает принципиальных затруднений и в достаточной степени освещено в литературе (см., например, [33, 34]). Такое описание проводят обычно в стационарном приближении. Тогда наблюдаемая кинетика реакции описывается так называемым параболическим законом:

$$x = kt^2 \quad (2.33)$$

Следует учитывать, что для реакции, протекающей в диффузионной области, кинетические данные не содержат информации о реакционной способности вещества; скорость реакции определяется здесь толщиной слоя продукта и его диффузионной проницаемостью. В соответствии с этим константа уравнения (2.33) не зависит от константы скорости реакции и пропорциональна коэффициенту диффузии.

В общем случае закономерности процесса при различных соотношениях скоростей диффузии и реакции на поверхности

раздела твердых фаз могут быть описаны на основе уравнения (1.35). Детальное рассмотрение особенностей процессов диффузии, сопровождающихся химической реакцией, можно найти в монографии Хауффе [33]. Мы вернемся к этому вопросу при рассмотрении макрокинетики.

В заключение этого краткого очерка остановимся на соотношении между строгими и приближенными методами кинетической характеристики топохимических реакций. Как видно из предыдущего изложения, пока это соотношение явно не в пользу строгих методов. Это связано не только с трудностями расчетного, т. е. формального, характера, но и с существом проблемы.

Дело в том, что для теоретического анализа наибольший интерес представляют данные, полученные на начальном этапе реакции ( $x \leq 0,5$ ), когда влияние процессов переноса вещества через слой твердого продукта относительно мало, так что из кинетических данных может быть получена информация о реакционной способности вещества. В то же время именно при малых степенях превращения различия между строгими и приближенными решениями (если последние корректны) становятся малыми. Мы это видели на примере уравнения Аврамян и вновь встретимся с аналогичными результатами во второй части книги при обсуждении конкретного экспериментального материала по реакциям окисления железа и гидрирования карбида железа. Для указанных реакций расхождения между кинетическими параметрами, полученными с учетом и без учета перекрытия ядер в процессе роста, не превышают 30%. Такие отклонения не заслуживают внимания при оценке предэкспоненциального множителя. При оценке энергии активации отклонения, естественно будут на порядок меньше, так как мы имеем дело с совокупностью значений, содержащих мало изменяющуюся относительную ошибку.

Приведенные данные показывают, что в ряде случаев описание кинетики топохимической реакции на основе простых приближенных моделей приводит к достаточно надежным результатам.

Часто, однако, возникает парадоксальная ситуация, когда одни и те же экспериментальные данные в пределах точности эксперимента описываются различными кинетическими уравнениями [35]. Этот результат сам по себе достаточно тривиален, поскольку он отражает лишь близость функциональных зависимостей в различных уравнениях, особенно вероятную при малых степенях превращения. Однако если этим уравнениям соответствуют принципиально различающиеся модели, выбор между ними также приобретает принципиальный характер.

Критерием применимости того или иного уравнения в таких случаях никоим образом не может быть «широта» интервала степеней превращения, в котором уравнение позволяет описать экспериментальные данные. Это замечание тем более существенно, что перечисленные выше простые уравнения, между кото-

рыми обычно и производится выбор, должны описывать кинетику реакции в ограниченном и часто довольно узком интервале степеней превращения. Наиболее правильным, а подчас и единственным путем выбора, является специальный анализ модели, заложенной в кинетическое уравнение, и ее применимости к изучаемой реакции.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Болдырев В. В. Методы изучения кинетики термического разложения твердых веществ. Томск, Изд-во Томского Гос. ун-та, 1958.
2. Джейкобс П., Томпкинс Ф. — В сб.: Химия твердого состояния, Издательство, 1961, с. 245.
3. Янг Д. Кинетика разложения твердых веществ. М., «Мир», 1969.
4. Langmuir, J. Am. Chem. Soc., 38, 2221 (1916).
5. Болдырев В. В., Кинетика и катализ, 8, 1179 (1967).
6. Macdonald J. V., Hinshelwood C. W., J. Chem. Soc., 127, 2764 (1925).
7. Раевский А. В., Манелис Г. Б., ДАН СССР, 151, 886 (1963).
8. Hollomon, Turnbull, Prog. Metal. Phys., 4, (1952).
9. Архаров В. И. — В сб.: Механизм взаимодействия металлов с газами. М., «Наука», 1964, с. 24, 93.
10. Измайлов С. В. Phys. Z. Sowjet, 4, 835 (1933).
11. Багдасарьян Х. С. Acta phys.-chim., URSS, 20, 441 (1945).
12. Thomas W., Tompkins F. C., Proc. Roy. Soc., A210, 111 (1951).
13. Ерофеев Б. В. ЖФХ, 9, 828 (1937).
14. Avrami M., J. Chem. Phys., 7, 1103 (1939); 8, 212 (1940); 9, 177 (1941).
15. Mampel K., Z. phys. Chem., A187, 43, 235 (1940).
16. Delmon B. Introduction a la cinétique hétérogène, Paris, 1969.
17. Рогинский С. З., Тодес О. М., Изв. АН СССР, ОХН, 1940, 475.
18. Тодес О. М., ЖФХ, 14, 1224.
19. Хасимото, «Нихон кагаку дзасси», 82, 1456 (1961).
20. Рогинский С. З., Шульдц Е. И., Укр. хим. ж., 3, 177 (1928); Z. phys. Chem., 138, 21 (1928). Рогинский С. З., Acta phys.-chim. URSS, 4, 729 (1936).
21. Torpley, Hume, Proc. Roy. Soc., A120, 211 (1928). Hume, Colvin, Proc. Roy. Soc., 125, 635 (1929); 132, 548 (1936).
22. Gragg S. J., Rasouk R. J., J. Chem. Soc., 1949, 11, 36; Рогинский С. З., Целлинская Т. Ф., ЖФХ, 18, 477 (1944). Allen J. A., Scaife D. E., J. Phys. Chem., 58, 667 (1954). Захаров Ю. А., Савельев Г. Г., Болдырев В. В., Вотнинова Л. А., Кинетика и катализ, 5, 807 (1964). Garner W. E., Haусок P., Proc. Roy. Soc., A211, 335 (1952). Печковский В. В., Звездин А. Г., Береснева Т. И., Кинетика и катализ, 4, 208 (1963). Березкина Л. Г., Ермакова Н. И., Чижиков Д. М., Кинетика и катализ, 5, 815 (1964).
23. Taylor T., Taylor G., Ind. Eng. Chem., 27, 672 (1935). Павлюченко М. М., ЖФХ, 23, 800 (1949).
24. Ерофеев Б. В., ДАН СССР, 52, 515 (1946). Колмогоров А. Н., Изв. АН СССР, сер. мат., 9, 355 (1934). Казеев С. А. Кинетика в приложении к металлургии, М., Металлургиздат, 1956, Металлургия, 1936, 6. Бурлаков Б. П. Сб. научных студенческих работ. Вып. 22, сер. хим., М., Изд-во МГУ, 1941, с. 106; Ерофеев Б. В., Изв. АН БССР, № 4, 137 (1950). Белькевич П. И., Ерофеев Б. В., Изв. АН БССР, № 5, 127 (1952). Белькевич П. И., Изв. АН БССР, № 5, 121 (1952).
25. Маркевич С. В., Изв. АН БССР, № 5, 125 (1950). Ерофеев Б. В. и др., ЖФХ, 20, 1103 (1946); ЖФХ, 25, 1098 (1951); 26, 1233 (1952); Изв. АН БССР, № 6, 145 (1948); № 3, 145 (1950); № 1, 163 (1951); № 2, 157 (1952); Захаров Ю. Ю., Савельев Г. Г.; Кинетика и катализ, 5,

- 345 (1964). Печковский В. В., Звездин А. Г., Кинетика и катализ, 5, 345 (1964). Якерсон В. И., Лафер Л. И., Рубинштейн А. М., Кинетика и катализ, 5, 1014 (1964). Осипов Г. А., Беляева М. С., Клименко Г. К., Захаркин Л. И., Гавриленко В. В., Кинетика и катализ, 11, 901 (1970). Рыжов А. А., Ватолин Н. А., Волкова П. И., Балакирев В. Ф., Кинетика и катализ, 12, 1052 (1971).
26. Оболенцев Р. Д., Дронов В. И., ДАН СССР, 130, 98 (1960).
27. Сакович Г. В., Учен. зап. Томского Гос. ун-та, 26, 103 (1955).
28. Белькевич П. И., Ерофеев Б. В., Изв. АН БССР, № 4, 127 (1952).
29. Комацу, «Нихон кагаку дзасси», 78, 1452, 1458 (1957).
30. Сакович Г. В., Учен. зап. Томского Гос. ун-та, 157, 37, 44 (1963).
31. Mott N. R., Proc. Roy. Soc., A172, 325 (1939). Electronic Process Ionic Crystals, Oxford, 1940. Тодес О. М., Богутский Р. И., ЖЭТФ, № 11—12, 133 (1942). Разумов Г. А., Броунштейн Б. И., Кане А. А. — В сб.: Работы по термодинамике и кинетике химических процессов (ГИПХ). М., Госхимиздат, 1962, с. 170. Хасимото, «Нихон кагаку дзасси», 82, 1456 (1961).
32. Манелис Г. Б., Струнин В. А., ДАН СССР, 187, 362 (1969).
33. Хауффе К. Реакции в твердых телах и на их поверхности. М., Издательство ИЛ, 1962—1963. Hill, Trans. Farad. Soc., 54, 685 (1958).
34. Jander W., Z. anorg. Chem., 163, 1 (1927). Angew. Chem., 41, 79 (1928). Гистлинг А. М., Броунштейн Б. И., ЖПХ, 23, 12 (1950). Будников П. П., Гистлинг А. М. Реакции в смесях твердых веществ. М., Госстройиздат, 1961. Фотнев А. А., Слободин Б. В., ЖПХ, 38, 499 (1965). Акимов Г. В. Теория и методы исследования коррозии металлов. М., Изд-во АН СССР, 1945. Ройтер В. А., Радченко Г. П., ЖФХ, 13, 896 (1939). Karter R. E., J. Chem. Phys., 34, 2010 (1961). Serin V., Ellickson R. T., J. Chem. Phys., 9, 742 (1941).
35. Garner W., Trans. Faraday Soc., 40, 488 (1944). Гордеева В. А., Жаброва Г. М. — В сб.: Кинетика и катализ, М., Изд-во АН СССР, 1960, с. 31. Печковский В. В., Звездин А. Г., Кинетика и катализ, 5, 424 (1964).

## НОВЫЕ ПОДХОДЫ К ИССЛЕДОВАНИЮ КИНЕТИКИ ТОПОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

### 3.1. Постановка задачи

Как видно из материалов предыдущей главы, методы описания кинетических закономерностей топохимических реакций получили успешное развитие в трудах ряда исследователей. В настоящее время топохимия располагает рядом простых моделей (с соответствующим математическим аппаратом), отражающих формирование и особенности развития реакционной зоны в различных реальных системах.

Вне поля зрения теории остались, однако, проблемы характеристики реакционной способности твердого тела, определения кинетических параметров топохимических реакций, использования кинетических данных для анализа механизма реакции. Между тем основные постулаты, на которых построено здание кинетического анализа (см. I.3), сохраняют силу и для топохимических реакций (хотя при интерпретации отдельных закономерностей может возникнуть необходимость учитывать коллективные взаимодействия [1]). Поэтому возможно применение общекинетического подхода к анализу топохимических реакций. В работах топохимического направления этот факт отразился в использовании уравнения Поляни — Вигнера [2,3]. Лишь в последние годы появились работы, в которых развиваются новые подходы к исследованию кинетики топохимических реакций. Сюда относится, в частности, серия статей Дельмона [4], обобщенных в монографии [5]. Это же направление развивается в работах автора, начиная с [6], на основе которых будет построено изложение материала в этой главе. Главной особенностью обоих циклов работ (с развиваемой здесь точки зрения) является проведение кинетического анализа на основе величин удельных скоростей реакции (см. гл. I).

Топохимическая реакция складывается из процессов разной природы, различным образом локализованных в пространстве. На первом этапе (образование отдельных частиц — молекул, атомов твердого продукта) реакция обычно протекает на поверхности твердого реагента. Там же образуются обычно ядра фазы твердого продукта. На следующем этапе (рост ядер) реакция локализуется на поверхности раздела твердых фаз (или в некоторых случаях [7] в объеме прилегающего к этой поверхности слоя некоторой толщины).

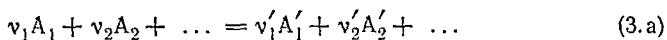
Закономерности любого из перечисленных процессов могут являться объектом кинетического анализа. Наиболее удобно,

однако, вести анализ реакции на поверхности раздела твердых фаз. Действительно, скорости процессов, приводящих к образованию отдельных молекул или ядер фазы твердого продукта, должны быть весьма чувствительными к состоянию исходной поверхности твердого реагента и, следовательно, к «биографическим» особенностям данного образца. Для этих процессов, стало быть, можно ожидать относительно низкую воспроизводимость кинетических измерений. Существенна также неопределенность трактовки результатов, полученных при исследовании кинетики суммарной реакции. Например, закон образования ядер фазы твердого продукта может быть определен из кинетики суммарной реакции в форме экспоненциальной, степенной или иной функции времени. Однако каждая из указанных функций может быть получена при рассмотрении различных моделей (см. гл. 2), поэтому физический смысл констант найденного закона неоднозначен.

Напротив, удельные скорости реакции на поверхности раздела твердых фаз в подавляющем большинстве случаев могут быть однозначно определены из данных о кинетике суммарного процесса (с той или иной степенью приближения). Следует, правда, иметь в виду, что кинетика топохимической реакции может осложняться влиянием процессов диффузии в твердом теле, поэтому предпочтительным является проведение кинетических оценок при малых степенях превращения твердого реагента, когда влияние диффузионного торможения относительно мало.

В связи с изложенным, предлагаемые ниже методы кинетического анализа развиваются на примере реакции, протекающей на поверхности раздела твердых фаз. Поскольку скорости роста ядер постоянны [3, 8], удельные скорости этого процесса практически не зависят от времени, и их можно использовать для анализа в рамках обычного кинетического подхода.

Дальнейшее рассмотрение будет проведено для изотермической реакции с участием твердых веществ общего вида



В стехиометрическом уравнении (3.a) индекс «1» относится к твердым веществам, а агрегатное состояние прочих компонентов реакции произвольно [в частном случае при  $\sum_2^n v_i = 0$  уравнение (1) соответствует реакциям термического разложения].

Для конкретности примем, что твердые компоненты реакционной смеси являются пористыми телами. Тогда в качестве модели твердого реагента (для значений удельной поверхности порядка десятков  $\text{см}^2/\text{г}$  и выше\*) следует принять бесконечную

\* Если представить твердый реагент в виде слоя, то его линейные размеры будут намного больше толщины  $d$ . Пусть, например, поверхность единицы объема  $S = 25 \text{ см}^2/\text{см}^3$ , тогда  $d = 0,04 \text{ см} \ll \sqrt{S} \gg d$ .



пластину. В соответствии с экспериментальными результатами, приведенными в предыдущей главе, будем полагать, что ядра растут с постоянной скоростью.

### 3.2. Определение удельной скорости реакции для сферических ядер

#### 3.2.1. Кинетические закономерности

В связи с изложенным выше, нас прежде всего интересуют кинетические закономерности реакции при малых степенях превращения. На данном этапе рассмотрения будем пользоваться моделью независимого роста ядер, т. е. будем считать, что перекрыванием ядер в процессе роста можно пренебречь. Тогда наблюдаемая скорость реакции опишется уравнением (2.14). Подынтегральное выражение этого уравнения представляет собой произведение двух функций: скорости образования ядер фазы твердого продукта и скорости реакции для отдельного ядра.

Скорость образования ядер фазы твердого продукта может быть выражена уравнениями степенного (2.12) или экспоненциального (2.3) законов. В связи с неоднозначностью трактовки физического смысла этих уравнений мы условились считать их эмпирическими. Скорость реакции для отдельного ядра полностью задана, если известны его форма и зависимость скорости роста от времени. Тогда уравнение (2.14) можно записать в виде\*

$$W = \int_0^t W'(t, \tau) \cdot f(\tau) d\tau \quad (3.1)$$

где  $f(\tau)$  — указанная эмпирическая функция.

Алгоритм решения должен включать методы отыскания этой функции и соответствующих параметров из экспериментальных данных.

Скорость реакции на поверхности  $S'_i$  отдельного ядра радиуса  $r$ , согласно (1.3), выразится формулой

$$W' = \frac{dn'}{dt} = W_{уд} S'_i = 2\pi r^2 W_{уд} \quad (3.2)$$

Число молей продукта реакции в ядре составит

$$n' = \frac{V'd}{M} = \frac{2\pi r^3 d}{3M} \quad (3.3)$$

и

$$\frac{dn'}{dt} = \frac{2\pi d}{M} r^2 \frac{dr}{dt} \quad (3.4)$$

\* Штрихом помечены обозначения величин, относящихся к отдельному ядру.

где  $d$  — эффективная плотность;  $M$  — масса грамм-моля твердого продукта реакции.

Граничное условие для ядра, образовавшегося в момент  $\tau$ , будет иметь вид  $n' = 0$ ;  $r = 0$  при  $t = \tau$ .

Из уравнений (3.2) и (3.4) следует

$$\frac{dr}{dt} = \frac{M}{d} W_{уд} \quad \text{и} \quad r = \frac{M}{d} W_{уд} (t - \tau) \quad (3.5)$$

Поверхность растущего ядра (полусферы) составит

$$S' = 2\pi \left( \frac{M W_{уд}}{d} \right)^2 (t - \tau)^2 \quad (3.6)$$

и скорость реакции

$$W' = 2\pi \frac{M^2}{d^2} W_{уд}^3 (t - \tau)^2 \quad (3.7)$$

Уравнение (3.5) получено при предположении, что скорость роста ядра (и удельная скорость реакции) не зависит от времени. Однако в реальных системах такая зависимость может наблюдаться при малых временах жизни данного ядра, а также

при изменении концентраций компонентов реакционной смеси в ходе реакции. На рис. 2 представлена типичная кривая зависимости радиуса растущего ядра от времени. Начальный участок этой кривой можно аппроксимировать параболической зависимостью. Тогда вместо (3.5) будем иметь

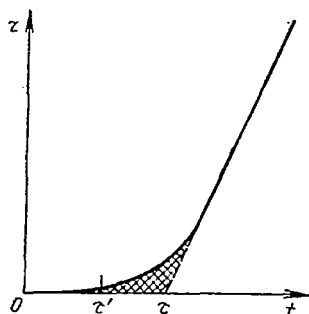


Рис. 2. Типичная кривая роста ядра фазы твердого продукта.

$$\begin{aligned} r &= \frac{M}{d} W_{уд} \left[ A \int_{\tau'}^{\tau} \tau d\tau + \int_{\tau}^t d\tau \right] = \\ &= \frac{M}{d} W_{уд} [A(\tau - \tau')^2 + (t - \tau)] \quad (3.8) \end{aligned}$$

Определение скорости реакции представляет собой, по существу, интегрирование зависимости (3.8), так что скорость реакции пропорциональна площади под кривой (рис. 2). Рисунок наглядно показывает, что для разумных времен жизни ядра значением обсуждаемой поправки (заштрихованный участок) можно пренебречь.

Напротив, изменение концентрации компонентов реакционной смеси может привести к существенным изменениям удельной скорости реакции во всем интервале времен жизни данного ядра, так что уравнение (3.5) теряет силу. Поэтому необходимо иметь в виду, что развиваемые здесь и обсуждавшиеся в главе 2 методы расчетов применимы лишь при постоянной концентрации компонентов реакционной смеси.

Если это условие выполнено, можно провести интегрирование уравнения (3.1), выразив  $f(\tau)$  в виде степенной или экспоненциальной функции. В результате получим уравнения, аналогичные (2.15) и (2.16).

Для простейших моделей, обсуждавшихся в главе 2, в случае экспоненциальной функции будем иметь

$$n = \frac{2}{3} \pi z_0 \frac{M^2 W_{уд}^3}{d^2 m^3} (m^3 t^3 - 3m^2 t^2 + 6mt - 6 + 6e^{-mt}) \quad (3.9)$$

и

$$W = 2\pi \frac{M^2}{d^2} z_0 \frac{W_{уд}^3}{m^2} (m^2 t^2 - 2mt + 2 - 2e^{-mt}) \quad (3.10)$$

где  $z_0$  — количество потенциальных центров ядрообразования;  $m$  — удельная скорость образования ядер.

В общем случае эти величины — эмпирические константы.

Аналогично, выражая  $f(\tau)$  степенной функцией времени, получим

$$n = \frac{4\pi M^2 a W_{уд}^3 t^q}{d^2 q (q-1) (q-2)} \quad (3.11)$$

где  $q = b + 3$

и

$$W = \frac{4\pi M^2 a W_{уд}^3 t^{q-1}}{d^2 (q-1) (q-2)} \quad (3.12)$$

Найдем теперь критерий применимости экспоненциальной или степенной функции времени для описания закона образования ядер.

Комбинируя уравнения (3.9) и (3.10), получим

$$\frac{n}{t^3} = \beta - \frac{1}{m} \frac{W}{t^3} \quad (3.13)$$

где

$$\beta = \frac{2}{3} \pi z_0 \frac{M^2}{d^2} W_{уд}^3 \quad (3.14)$$

Таким образом, если скорость образования ядер выражается экспоненциальной функцией времени, экспериментальные данные по кинетике суммарной реакции должны линейризоваться в координатах  $n/t^3 - W/t^3$ .

Аналогично из уравнений (3.11) и (3.12) найдем

$$\frac{n}{t} = \frac{W}{q} \quad (3.15)$$

Следовательно, при образовании сферических ядер по степенному закону для данных по кинетике суммарной реакции можно ожидать линейную зависимость в координатах  $n/t - W$ .

Другой способ обработки экспериментальных данных в этом случае следует из зависимости

$$\lg n = q \lg t + \lg \beta_1 \quad (3.16)$$

где

$$\beta_1 = \frac{4\pi M^2 a W_{\text{уд}}^3}{d^2 (q-1)(q-2)} \quad (3.17)$$

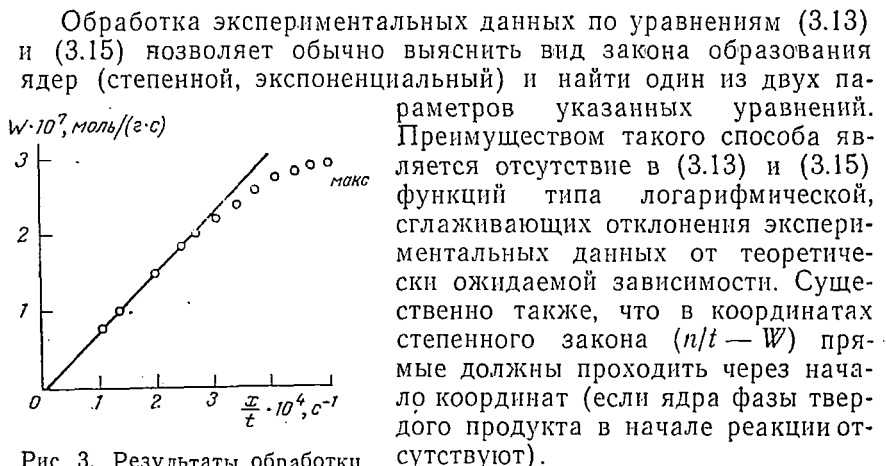


Рис. 3. Результаты обработки экспериментальных данных по уравнению (3.15).

Уравнения (3.13) и (3.15) должны описывать экспериментальные данные на участке роста скорости реакции. В связи с допущением о независимом росте ядер, следует ожидать отклонений от теоретических прямых вблизи максимума скорости реакции (экспериментальные значения скорости реакции ниже ожидаемых). Типичная картина для реакции окисления железа водой представлена на рис. 3 (вместо  $n$  использована степень превращения  $x$ ).

### 3.2.2. Определение удельных скоростей реакции

При помощи приведенных выше уравнений нельзя непосредственно определить величину удельной скорости реакции, так как в константы уравнений наряду с  $W_{\text{уд}}$  и известными величинами входит параметр  $z_0$  или  $a$  уравнений скорости образования ядер фазы твердого продукта. Таким образом, для решения поставленной задачи требуется еще одно уравнение. Для составления такого уравнения в первую очередь целесообразно использовать особые точки кривых, которым обычно соответствуют более простые модели. Кинетические кривые топочимических реакций содержат особую точку — максимум скорости реакции. Следовательно, требуется построить возможно более простую модель и составить дополнительное уравнение для точки максимума скорости реакции.

В рамках допущения о независимом росте ядер фазы твердого продукта максимальная скорость реакции должна наблюдаться в момент касания растущих ядер. Но фактически касание и перекрывание части ядер происходит до момента максимума скорости реакции. Наряду с этим часть ядер будет соприкасаться и после максимума скорости. Влияние этих факторов элиминируется для величин степени превращения и времени максимума скорости и, наоборот, складывается для величины максимальной скорости реакции, приводя к ее уменьшению. Тем не менее, как показывают данные для конкретных систем, изложенные во второй части, наблюдающиеся отклонения в значениях скорости реакции невелики (не более 30%).

Исходя из приведенных соображений, введем допущение о том, что в момент максимума скорости реакции поверхность твердого реагента заполнена основаниями ядер фазы твердого продукта (полусфер).

Будем считать, что эффективная площадь, занимаемая отдельным ядром на исходной поверхности, равна площади квадрата, описанного вокруг основания полусферы. Тогда в момент максимума скорости реакции

$$S = \frac{4}{\pi} S_{\text{сеч}} \quad (3.18)$$

где  $S$  — площадь исходной поверхности твердого реагента;  $S_{\text{сеч}}$  — суммарная площадь оснований ядер на исходной поверхности твердого реагента в момент максимума скорости реакции.

Суммарная площадь оснований ядер может быть определена путем интегрирования уравнения, аналогичного (3.1), описанным выше способом или найдена из конечных уравнений, если руководствоваться простыми геометрическими соображениями.

Для сферических ядер площадь основания отдельного ядра

$$S'_{\text{сеч}} = \pi r^2 \quad (3.19)$$

Вид уравнения для  $S_{\text{сеч}}$  зависит от формы закона образования ядер. Для степенного закона

$$S_{\text{сеч}} = \frac{2\pi M^2 a W^2}{d^2 (q-1)(q-2)} \frac{t^{q-1}}{t_{\text{макс}}^{q-1}} \quad (3.20)$$

Для экспоненциального закона образования ядер

$$S_{\text{сеч}} = \frac{\pi M^2 z_0 W^2}{d^2 m^2} \left( m^2 t_{\text{макс}}^2 - 2m t_{\text{макс}} + 2 - 2e^{-m t_{\text{макс}}} \right) \quad (3.21)$$

(Индекс «макс» относится к значениям величин, соответствующим максимуму скорости реакции.)

Из полученных уравнений с учетом условия максимума скорости реакции (3.18) и уравнений (3.10), (3.12) можно определить удельную скорость реакции.

В случае степенного закона образования ядер

$$W_{\text{уд}} = \frac{2qn_{\text{макс}}}{\pi g S_g t_{\text{макс}}} \quad (3.22)$$

где  $g$  и  $S_g$  — навеска и удельная поверхность исходного образца.

В случае экспоненциального закона

$$W_{\text{уд}} = \frac{2m(\beta t_{\text{макс}}^3 - n_{\text{макс}})}{\pi g S_g} \quad (3.23)$$

Коэффициенты уравнений (3.22) и (3.23) определяют из экспериментальных данных по описанному выше (см. 3.2.1) способу. При этом выясняется и вид закона образования ядер. Таким образом, для определения удельной скорости реакции требуется знать кинетику реакции в начальный период (до максимума скорости) и параметры максимума  $n_{\text{макс}}$ ,  $t_{\text{макс}}$ .

Значение удельной скорости реакции может быть определено также непосредственно из условия максимума (3.18). Для ядер сферической формы (полусфер)  $S_{\text{сеч}} = 1/2 S_{i, \text{макс}}$  (так как площадь большого круга равна  $1/4$  поверхности шара) и, следовательно

$$S = \frac{2}{\pi} S_{i, \text{макс}} \quad (3.24)$$

Тогда, учитывая (1.3), получим

$$W_{\text{уд}} = \frac{2W_{\text{макс}}}{\pi g S_g} \quad (3.25)$$

Таким образом, удельная скорость реакции может также быть определена по максимальному значению скорости реакции без детального исследования кинетики реакции. В этом случае, правда, необходимы сведения о форме ядер фазы твердого продукта реакции.

Изменения поверхности раздела твердых фаз и соответственно наблюдаемой скорости реакции после максимума скорости обусловлены перекрыванием ядер. В рамках допущения о независимом росте и одновременном касании ядер эти изменения могут быть описаны на основе простых геометрических соображений. Поскольку грубость модели для описания кинетики реакции после максимума скорости очевидна (строгое решение будет ниже), ограничимся тем, что приведем результаты расчета для простого случая — системы равновеликих ядер, суммарный объем которых при  $t = t_{\text{макс}}$  соответствует количеству превращенного вещества в реальной системе  $n_{\text{макс}}$ , и ограниченного отрезка времени  $t_{\text{макс}} \leq t \leq 1,4t_{\text{макс}}$ . Результаты, естественно, будут зависеть от плотности упаковки ядер (от среднего числа ядер  $h$ , с которыми взаимодействует растущее ядро).

Для этой модели удельная скорость реакции

$$W_{уд} = \frac{6t_{\max}^2 \varphi}{\pi g S_g} \quad (3.26)$$

где  $\varphi$  — угловой коэффициент прямой, построенной в координатах  $n - \Sigma h$ .

Причем

$$\Sigma_3 = \frac{3}{4} \left( 3t_{\max}^2 - t_{\max}^3 - \frac{2}{3} t^3 \right) \quad h = 3$$

$$\Sigma_4 = 3t_{\max}^2 - t_{\max}^3 - t^3 \quad h = 4$$

$$\Sigma_6 = \frac{3}{2} \left( 3t_{\max}^2 - t_{\max}^3 - \frac{4}{3} t^3 \right) \quad h = 6$$

(два последних случая соответствуют плотной упаковке). Для выбора значения  $h$  (и расчетной формулы) производится проверка выполнения линейной зависимости при построении экспериментальных кривых в соответствующих координатах.

В проведенном рассмотрении мы молчаливо полагали, что кинетика реакции в начальный период (по крайней мере в области максимума скорости реакции) доступна непосредственному экспериментальному исследованию. Однако на практике встречаются и случаи, когда начальные этапы процесса протекают весьма быстро, и в эксперименте удается зафиксировать лишь период снижения скорости реакции во времени. Это соответствует постепенному продвижению реакции в глубь зерен твердого материала при наличии слоя твердого продукта реакции. Уменьшение скорости реакции обычно связано с сокращением поверхности раздела твердых фаз и (или) с влиянием диффузионного торможения (за счет диффузии через слой твердого продукта). Особенности влияния последнего будут рассмотрены в следующей главе. Сокращение же поверхности раздела твердых фаз при отсутствии влияния диффузионного торможения в большинстве случаев удовлетворительно описывается на основе модели «сжимающейся сферы» [уравнение (2.25)].

Легко показать, что константа  $k$  уравнения (2.25) пропорциональна удельной скорости реакции, так что последнюю можно найти по формуле

$$W_{уд} = 0,207k \left( \frac{d}{M} \right)^{3/2} \quad (3.27)$$

Таким образом, в рамках простых приближенных моделей определение удельной скорости реакции из кинетических данных не представляет затруднений. Существенным, однако, является требование постоянства температуры и концентраций газообразных и жидких компонентов реакционной смеси. При изменении указанных величин в ходе реакции в кинетическом описании пришлось бы учесть (наряду с изменением поверхности

$$W_{уд} = \frac{k \cdot d^2}{2M}$$

раздела твердых фаз) обусловленные ими изменения удельной скорости реакции и скорости процесса образования ядер. В противном случае кинетическое описание процесса окажется чисто формальным и приведет к неправильной оценке кинетических параметров.

Другим фактором, осложняющим расчет удельных скоростей реакции, является отклонение свойств реальных систем от рассмотренных простых приближенных моделей (сферические ядра, отсутствие перекрывания ядер в процессе роста).

### 3.3. Влияние формы ядер

Приведенные выше методы определения удельных скоростей реакции применимы для ядер сферической формы, т. е. для случая, когда скорость реакции не зависит от направления в кристаллической решетке. Для иллюстрации влияния формы ядер рассмотрим случаи, когда ядра имеют форму эллипсоида вращения.

#### 3.3.1. Вытянутый эллипсоид вращения

Пусть реакция по направлению нормали к поверхности раздела твердых фаз протекает быстрее, чем по всем другим направлениям (вытянутый эллипсоид вращения).

Обозначим удельную скорость реакции по направлению нормали к поверхности раздела твердых фаз через  $W_{уд. \perp}$ , а удельную скорость реакции по направлению касательной к поверхности раздела твердых фаз —  $W_{уд. \parallel}$ .

Для вытянутого эллипсоида вращения ( $W_{уд. \perp} > W_{уд. \parallel}$ ) поверхность отдельного ядра определится выражением

$$S'_i = \frac{\pi M^2}{d^2} W_{уд. \perp} W_{уд. \parallel} t^2 \left[ \sqrt{1 - \varepsilon^2} + \frac{\arcsin \varepsilon}{\varepsilon} \right] \quad (3.28)$$

где  $\varepsilon$  — эксцентриситет сечения ядра по большой оси.

Выразим  $\varepsilon$  через удельные скорости реакции

$$\varepsilon = \sqrt{1 - \frac{\left(\frac{M}{d} W_{уд. \perp}\right)^2 t^2 - \left(\frac{M}{d} W_{уд. \parallel}\right)^2 t^2}{\left(\frac{M}{d} W_{уд. \perp}\right)^2 t^2}} = \sqrt{1 - \left(\frac{W_{уд. \parallel}}{W_{уд. \perp}}\right)^2} \quad (3.29)$$

Тогда уравнение (3.28) можно записать в виде

$$S'_i = \pi \frac{M^2}{d^2} W_{уд. \perp} W_{уд. \parallel} t^2 \left[ \frac{W_{уд. \parallel}}{W_{уд. \perp}} + \frac{\arcsin \sqrt{1 - \left(\frac{W_{уд. \parallel}}{W_{уд. \perp}}\right)^2}}{\sqrt{1 - \left(\frac{W_{уд. \parallel}}{W_{уд. \perp}}\right)^2}} \right] \quad (3.30)$$



Аналогично объем отдельного ядра составит

$$V'_i = \frac{2}{3} \pi \frac{M^3}{d^3} W_{уд, \perp} (W_{уд, \parallel})^2 t^3 \quad (3.31)$$

Выражения (3.30) и (3.31), показывающие зависимость поверхности и объема растущего ядра от времени, отличаются от соответствующих формул для сферических ядер только числовыми коэффициентами. Поэтому уравнения (3.13), (3.15) и (3.16), выделенные для сферических ядер, сохраняют силу и в рассматриваемом случае. Сохраняет силу, очевидно, и условие максимума скорости реакции (3.18).

Соотношение между площадью поверхности раздела твердых фаз и площадью, занимаемой основаниями ядер на исходной поверхности, как следует из геометрических соображений, выразится

$$S_t = S_{сеч} \left[ 1 + \frac{W_{уд, \perp}}{W_{уд, \parallel}} \frac{\arcsin \sqrt{1 - \left(\frac{W_{уд, \parallel}}{W_{уд, \perp}}\right)^2}}{\sqrt{1 - \left(\frac{W_{уд, \parallel}}{W_{уд, \perp}}\right)^2}} \right] \quad (3.32)$$

Введем понятие эффективной удельной скорости реакции  $W_{уд}^*$ , определяемой выражением

$$W = W_{уд}^* S_t \quad (3.33)$$

Тогда, учитывая (3.32) и (3.18), можно записать следующее выражение для максимальной скорости реакции

$$W_{\max} = \frac{\pi}{4} W_{уд}^* S_g \left[ 1 + \frac{W_{уд, \perp}}{W_{уд, \parallel}} \frac{\arcsin \sqrt{1 - \left(\frac{W_{уд, \parallel}}{W_{уд, \perp}}\right)^2}}{\sqrt{1 - \left(\frac{W_{уд, \parallel}}{W_{уд, \perp}}\right)^2}} \right] \quad (3.34)$$

из которого может быть найдена эффективная удельная скорость реакции. Входящее в формулу (3.34) отношение  $W_{уд, \perp} / W_{уд, \parallel}$  характеризует анизотропию свойств кристаллической решетки, показывая, во сколько раз скорость реакции в одном направлении больше, чем в другом.

Для упрощения (3.34) отметим, что член

$$\frac{\arcsin \sqrt{1 - \left(\frac{W_{уд, \parallel}}{W_{уд, \perp}}\right)^2}}{\sqrt{1 - \left(\frac{W_{уд, \parallel}}{W_{уд, \perp}}\right)^2}}$$

в интервале возможных значений  $\epsilon$ :  $0 < \epsilon < 1$  близок к единице. Это иллюстрируют приводимые ниже данные:

$\epsilon$	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
$\frac{1}{\epsilon} \arcsin \epsilon$	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,1	1,1	1,2	1,2	1,6

На основании этих данных выражение (3.34) можно упростить и привести к виду

$$W_{\text{макс}} \approx \frac{\pi}{4} W_{\text{уд}}^* g S_g \left( 1 + \frac{W_{\text{уд}, \perp}}{W_{\text{уд}, \parallel}} \right) \quad (3.35)$$

Если  $W_{\text{уд}, \perp}$  близко к  $W_{\text{уд}, \parallel}$ , выражение (3.35) дает в пределе формулу (3.25). В общем случае из уравнения (3.35) следует

$$W_{\text{уд}}^* = \frac{4W_{\text{макс}}}{\pi g S_g} \frac{1}{1 + \frac{W_{\text{уд}, \perp}}{W_{\text{уд}, \parallel}}} \quad (3.36)$$

При использовании формулы (3.36) для определения кинетических параметров нужно учитывать, что фактор анизотропии кристаллической решетки  $W_{\text{уд}, \perp}/W_{\text{уд}, \parallel}$ , по-видимому, практически не зависит от условий эксперимента. Поэтому, например, из температурной зависимости  $W_{\text{уд}}^*$  может быть определено значение наблюдаемой энергии активации (промежуточное между значениями энергии активации для реакций в направлении нормали и касательной к поверхности раздела твердых фаз).

### 3.3.2. Сплюснутый эллипсоид вращения

Рассмотрим теперь случай, когда реакция по направлению нормали к поверхности раздела твердых фаз протекает медленнее, чем по направлению касательной ( $W_{\text{уд}, \perp} < W_{\text{уд}, \parallel}$ ). Тогда ядра будут иметь форму сплюснутого эллипсоида вращения.

В этом случае поверхность раздела твердых фаз и объем для отдельного ядра выразятся

$$S'_i = \pi \frac{M^2}{d^2} t^2 \left\{ W_{\text{уд}, \parallel}^2 + \frac{(W_{\text{уд}, \perp}^2)^2}{\sqrt{1 - \left(\frac{W_{\text{уд}, \perp}}{W_{\text{уд}, \parallel}}\right)^2}} \ln \frac{W_{\text{уд}, \parallel}}{W_{\text{уд}, \perp}} \times \right. \\ \left. \times \left[ 1 + \sqrt{1 - \left(\frac{W_{\text{уд}, \perp}}{W_{\text{уд}, \parallel}}\right)^2} \right] \right\} \quad (3.37)$$

и

$$V'_i = \frac{2}{3} \pi \frac{M^3}{d^3} W_{\text{уд}, \perp} (W_{\text{уд}, \parallel})^2 t^3 \quad (3.38)$$

Следовательно, как и в случае вытянутого эллипсоида вращения, сохраняют силу уравнения (3.13), (3.15), (3.16) и условие максимума скорости реакции (3.18).

Выражая  $S_i$  через  $S_{\text{сеч}}$ , найдем

$$S_i = S_{\text{сеч}} \left\{ 1 + \left( \frac{W_{\text{уд. } \perp}}{W_{\text{уд. } \parallel}} \right)^2 \frac{\ln \frac{W_{\text{уд. } \parallel}}{W_{\text{уд. } \perp}} \left[ 1 + \sqrt{1 - \left( \frac{W_{\text{уд. } \perp}}{W_{\text{уд. } \parallel}} \right)^2} \right]}{\sqrt{1 - \left( \frac{W_{\text{уд. } \perp}}{W_{\text{уд. } \parallel}} \right)^2}} \right\} \quad (3.39)$$

Тогда максимальная скорость реакции

$$W_{\text{макс}} = \frac{\pi}{4} W_{\text{уд}}^* g S_g \left\{ 1 + \left( \frac{W_{\text{уд. } \perp}}{W_{\text{уд. } \parallel}} \right)^2 \frac{\ln \frac{W_{\text{уд. } \parallel}}{W_{\text{уд. } \perp}} \left[ 1 + \sqrt{1 - \left( \frac{W_{\text{уд. } \perp}}{W_{\text{уд. } \parallel}} \right)^2} \right]}{\sqrt{1 - \left( \frac{W_{\text{уд. } \perp}}{W_{\text{уд. } \parallel}} \right)^2}} \right\} \quad (3.40)$$

Для упрощения оценки удельных скоростей реакции рассмотрим относительные значения различных членов равенства (3.40). Легко видеть, в частности, что член

$$A = \frac{\ln \frac{W_{\text{уд. } \parallel}}{W_{\text{уд. } \perp}} \left[ 1 + \sqrt{1 - \left( \frac{W_{\text{уд. } \perp}}{W_{\text{уд. } \parallel}} \right)^2} \right]}{\sqrt{1 - \left( \frac{W_{\text{уд. } \perp}}{W_{\text{уд. } \parallel}} \right)^2}}$$

зависит от отношения  $W_{\text{уд. } \perp}/W_{\text{уд. } \parallel}$  значительно слабее, чем  $(W_{\text{уд. } \perp}/W_{\text{уд. } \parallel})^2$ , так что произведение  $(W_{\text{уд. } \perp}/W_{\text{уд. } \parallel})^2 \cdot A$  быстро убывает с возрастанием эксцентриситета эллипса (сечение ядра вдоль малой оси в плоскости нормали к поверхности раздела твердых фаз). Это иллюстрируют следующие данные:

$\frac{W_{\text{уд. } \perp}}{W_{\text{уд. } \parallel}}$	1,0	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5	0,4	0,3	0,2	0,1	0
$A$	1,0	1,1	1,2	1,3	1,4	1,5	1,7	2,0	2,3	3,0	$\infty$
$\left( \frac{W_{\text{уд. } \perp}}{W_{\text{уд. } \parallel}} \right)^2$	1,00	0,81	0,64	0,49	0,36	0,25	0,16	0,09	0,04	0,01	0
$\left( \frac{W_{\text{уд. } \perp}}{W_{\text{уд. } \parallel}} \right)^2 \cdot A$	1,00	0,87	0,74	0,64	0,50	0,38	0,27	0,18	0,09	0,03	0

Из приведенных данных следует, что в рассматриваемом случае

$$\frac{2W_{\text{макс}}}{\pi g S_g} < W_{\text{уд}}^* < \frac{4W_{\text{макс}}}{\pi g S_g} \quad (3.41)$$

Таким образом, формула (3.25) для расчета удельных скоростей реакции в случае сферических ядер оказывается приближенно применимой. Допускаемая при этом погрешность зависит от анизотропии кристаллической решетки и мало меняется с изменением условий эксперимента, что, как и ранее, дает

возможность практически точно определять кинетические параметры процесса на основе значений эффективных удельных скоростей реакции, рассчитанных по формуле (3.25).

Рассмотренные примеры показывают, что изменение формы ядер от сферической к вытянутому или сплюсненному эллипсоиду вращения не вносит существенных изменений в расчетные формулы для определения удельной скорости реакции. Последние, таким образом, оказываются мало чувствительными к форме ядер. Это является недостатком при анализе геометрии реакционной зоны и преимуществом при определении кинетических параметров и анализе механизма реакции по кинетическим данным.

### 3.4. Учет перекрывания ядер твердого продукта реакции

Изложенные выше методы расчета удельных скоростей реакции основаны на моделях, включающих допущение о независимом росте ядер фазы твердого продукта реакции, и их одновременном касании в момент максимума скорости.

В реальных системах ядра могут быть неравномерно распределены в пространстве и во времени, так что их взаимодействие друг с другом будет происходить неодновременно. Это приведет к смещению максимума скорости реакции в сторону больших времен и степеней превращения и к снижению значения максимальной скорости. В связи с этим и значения удельных скоростей реакции, вычисляемые по максимальной скорости, окажутся заниженными. Оценим допускаемую погрешность на примере простой системы — окисления железа водой, в которой процесс образования ядер протекает весьма быстро, так что в ходе реакции количество ядер можно считать постоянным [9].

Будем полагать, что касание ядер можно рассматривать как случайный процесс, описываемый функцией нормального распределения. Это эквивалентно аналогичному допущению для распределения ядер на исходной поверхности твердого реагента.

Тогда вероятность  $\omega$  касания растущих ядер в момент времени  $\tau$  выразится

$$\omega = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(\tau - a)^2}{2\sigma^2}\right] \quad (3.42)$$

где  $\delta$  и  $a$  — параметры распределения.

Для системы  $N$  ядер доля ядер, взаимодействующих в момент  $t$  ( $t \geq \tau$ ), составит

$$\frac{N_1}{N} = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \int_0^t \exp\left[-\frac{(\tau - a)^2}{2\sigma^2}\right] d\tau \quad (3.43)$$

Суммарную реакционную поверхность (поверхность раздела твердых фаз) можно выразить как сумму поверхности  $S_2$  числа  $N_2$  независимо растущих ядер и поверхности  $S_1$  числа  $N_1$  взаимодействующих ядер.

Для ядер сферической формы

$$S_i = 2\pi \frac{M^2}{d^2} W_{уд}^2 t^2 N_2 + 2\pi \frac{M^2}{d^2} W_{уд}^2 t^2 N_1 - \\ - h\pi \frac{M^2}{d^2} W_{уд}^2 t \frac{N}{\sigma \sqrt{2\pi}} \int_0^t (t-\tau)^2 \exp\left[-\frac{(\tau-a)^2}{2\sigma^2}\right] d\tau \quad (3.44)$$

Или, учитывая, что  $N_1 + N_2 = N$

$$S_i = 2\pi \frac{M^2}{d^2} W_{уд}^2 t^2 N - h\pi \frac{M^2}{d^2} W_{уд}^2 t \frac{N}{\sigma \sqrt{2\pi}} \int_0^t (t-\tau)^2 \exp\left[-\frac{(\tau-a)^2}{2\sigma^2}\right] d\tau \quad (3.45)$$

где  $h$  — среднее число ядер, с которым взаимодействует данное ядро.

Принимая в соответствии с данными работ [6, 9, 10]  $h = 4$ , после интегрирования получим

$$S_i = 2\pi \frac{M^2}{d^2} W_{уд}^2 N t^2 - 4\pi \frac{M^2}{d^2} W_{уд}^2 N t \left\{ \frac{\sigma}{\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(t-a)^2}{2\sigma^2}\right] - \right. \\ \left. - \frac{\sigma}{\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{a^2}{2\sigma^2}\right) + \frac{t-a}{\sigma \sqrt{2\pi}} \int_0^t \exp\left[-\frac{(\tau-a)^2}{2\sigma^2}\right] d\tau \right\} \quad (3.46)$$

Отсюда

$$W = 2\pi \frac{M^2}{d^2} W_{уд}^3 N t^2 - 4\pi \frac{M^2}{d^2} W_{уд}^3 N t \left\{ \frac{\sigma}{\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(t-a)^2}{2\sigma^2}\right] - \right. \\ \left. - \frac{\sigma}{\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{a^2}{2\sigma^2}\right) + \frac{t-a}{\sigma \sqrt{2\pi}} \int_0^t \exp\left[-\frac{(\tau-a)^2}{2\sigma^2}\right] d\tau \right\} \quad (3.47)$$

В уравнениях (3.46), (3.47) последний член выражается

$$\frac{t-a}{\sigma \sqrt{2\pi}} \int_0^t \exp\left[-\frac{(\tau-a)^2}{2\sigma^2}\right] t d\tau = (t-a) \left[ \Phi\left(\frac{a}{\sigma}\right) + \Phi\left(\frac{t-a}{\sigma}\right) \right] \quad (3.48)$$

где  $\Phi(x)$  — табличный интеграл Лапласа.

Таким образом, уравнение (3.47) дает зависимость скорости топохимической реакции от времени с учетом перекрывания ядер. Пределы применимости уравнения (3.47) — период роста скорости реакции, максимум скорости и начальный участок периода снижения скорости, на котором применима ядерная модель.

Нетрудно заметить, что первый член правой части уравнения (3.47) выражает скорость реакции при независимом росте

ядер, а остальные — поправку, связанную с перекрыванием ядер. Поэтому для начального участка кинетической кривой можно пренебречь всеми членами уравнения, кроме первого, что согласуется с экспериментом [9].

Обозначим

$$2\pi \frac{M^2}{d^2} W_{\text{уд}}^3 N = \kappa \quad (3.49)$$

и запишем уравнение (3.47) в виде

$$W = \kappa t^2 - 2\kappa t \left\{ \frac{\sigma}{\sqrt{2\pi}} \exp \left[ -\frac{(t-a)^2}{2\sigma^2} \right] - \frac{\sigma}{\sqrt{2\pi}} \exp \left( -\frac{a^2}{2\sigma^2} \right) + \right. \\ \left. + \frac{t-a}{\sigma\sqrt{2\pi}} \int_0^t \exp \left[ -\frac{(\tau-a)^2}{2\sigma^2} \right] d\tau \right\} \quad (3.50)$$

Из уравнения (3.50) следует, что зависимость скорости реакции от времени включает три параметра, два из которых являются параметрами функции распределения, а третий зависит от удельной скорости реакции и количества ядер фазы твердого продукта.

Сопоставление с экспериментальными данными уравнения (3.50), включающего, как минимум, три независимых параметра, представляет довольно сложную процедуру. В данном случае задача упрощается в связи с тем, что параметр  $\kappa$  может быть определен из данных для начального участка кинетической кривой.

Параметры  $a$  и  $\sigma$  функции распределения имеют следующий смысл. Параметр  $a$  для данной задачи численно равен времени, при котором скорость касания растущих ядер максимальна. В этом легко убедиться, вернувшись к уравнению (3.42), правая часть которого принимает максимальное значение при  $\tau = a$ . «Высота» этого максимума обратно пропорциональна значению параметра  $\sigma$ , который, таким образом, характеризует рассеяние случайной величины вокруг ее математического ожидания. Чем меньше значение параметра  $\sigma$ , тем большее число ядер касается в момент  $\tau = a$ , и тем более равномерно, следовательно, распределены они на поверхности.

Определение значений параметров  $a$  и  $\sigma$  из экспериментальных данных может быть проведено путем сравнения экспериментальных кинетических кривых с кривыми, построенными при различных значениях  $a$  и  $\sigma$  по уравнению (3.50). При этом предполагается, что параметр  $\kappa$  определен из данных для начального участка кинетической кривой.

На рис. 4 представлена серия расчетных кривых и данные типичного опыта для реакции окисления пористого железа водой. Нетрудно заметить, что параметрическая чувствительность указанного метода достаточно высока.

Для определения удельных скоростей реакции целесообразно исходить из уравнения (3.49). Как видно из уравнения (3.49), для этой цели необходимы значения двух параметров:  $\kappa$  и числа ядер  $N$ . Следовательно, требуется еще одно уравнение.

Дополнительное уравнение будем искать по тем же соображениям, что и ранее, в виде условия максимума скорости реакции. Для рассматриваемой системы составление такого уравнения относительно несложно, поскольку число ядер в ходе реакции остается постоянным.

Будем, как и ранее, считать, что эффективная площадь, занимаемая ядром на поверхности твердого реагента, равна площади квадрата, описанного около основания ядра

$$S'_{эфф} = 4r^2 \quad (3.51)$$

Объем отдельного ядра легко выразить через  $S'_{эфф}$ . Действительно

$$V' = \frac{2}{3} \pi r^3 = \frac{\pi}{12} S'_{эфф} \sqrt{S'_{эфф}} \quad (3.52)$$

Поскольку соотношение (3.52) между объемом ядра и  $S'_{эфф}$  не содержит радиуса ядра, можно, оставаясь в пределах сделанных допущений, рассматривать вместо реальной системы систему равновеликих ядер. Учитывая, что

$$n' = \frac{d}{M} V' \quad (3.53)$$

для последней системы можно записать

$$n = n' N = \frac{\pi}{12} \frac{d}{M} N (S'_{эфф})^{3/2} \quad (3.54)$$

Удельную поверхность твердого реагента также можно выразить в виде

$$g S_g = S'_{эфф} N \quad (3.55)$$

Из (3.54) и (3.55) получим, что

$$N = \frac{\pi^2 d^2 g^3 S_g^3}{144 M^2 n^2} \quad (3.56)$$

Количество превращенного вещества  $n$ , входящее в формулу (3.56), нельзя, однако, отождествлять с количеством превращенного вещества в момент максимума скорости реакции, когда существенную роль уже играет перекрывание ядер. По смыслу

$w/\kappa \cdot 10^{-4}, \text{ мин}^{-2}$

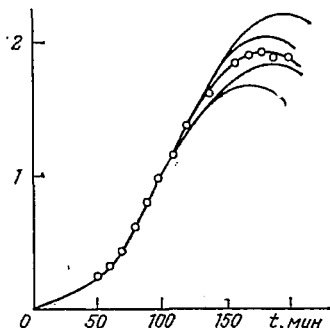


Рис. 4. Подбор параметров  $a$  и  $\sigma$  уравнения (3.50) (кривые — расчетные, точки — экспериментальные).

задачи ближе всего величине  $n$  соответствует количество превращенного вещества в момент максимума функции распределения  $n_a$ , когда «скорость касания» ядер максимальна. Эта величина определяется выражением

$$n_a = \int_0^a W dt = \frac{1}{3} \kappa a^3 \quad (3.57)$$

Из уравнений (3.49), (3.56) и (3.57) можно определить удельную скорость реакции:

$$W_{уд} = \frac{2\kappa a^2}{\pi g S_g} \quad (3.58)$$

Следует отметить, что значения параметров  $a$  и  $\sigma$  уравнения (3.50) позволяют судить о характере распределения ядер и, соответственно, о погрешности, допускаемой при расчете удельной скорости реакции на основе допущения о независимом росте ядер. Аналогичные оценки могут быть сделаны на основании значений удельных скоростей реакции, полученных при помощи уравнения (3.58). Такие оценки для реакций окисления железа водой [9] и гидрирования карбида железа [11] показали, что в изученном интервале условий эксперимента использование модели независимого роста ядер для расчета удельных скоростей реакции приводит к ошибкам до 30%. Поскольку соответствующие ошибки для величин энергии активации и порядка реакции существенно меньше указанного значения, отсюда следует, что простые способы оценки [уравнения (3.22), (3.23), (3.25), (3.26)] позволяют получить достаточно точные значения удельных скоростей реакции. Более подробно эти данные будут изложены в последующих разделах.

### 3.5. Заключение

Корректные значения удельной скорости реакции удается получить при использовании даже простых приближенных моделей. Однако оценка этой величины является лишь первым этапом кинетического анализа. Задачей дальнейшего анализа является определение кинетических параметров, выяснение особенностей механизма реакции. Для решения ее прежде всего необходимо выяснить зависимость удельной скорости реакции от условий эксперимента.

Удельную скорость топохимической реакции можно рассматривать как величину, эквивалентную удельным скоростям стационарных реакций, поэтому дальнейший кинетический анализ может быть проведен в рамках общекинетического подхода. Некоторые элементы такого подхода изложены в главе I. В связи с тем, что более полное изложение удобнее вести на примере конкретных систем, различные аспекты последующего кинетиче-



ского анализа топохимических реакций будут рассмотрены во второй части книги.

Еще раз подчеркнем, что в рамках изложенного подхода кинетический анализ топохимической реакции должен включать следующие этапы: выяснение реакционной модели (форма ядер, особенности их образования), определение удельных скоростей реакции и использование их для дальнейшего кинетического анализа в качестве стационарных (квазистационарных) величин. Если в силу особенностей данной системы реакционная модель остается неизвестной, для определения удельных скоростей реакции можно использовать, по-видимому, один из приведенных выше приближенных методов, в частности определение удельных скоростей реакции по максимальным скоростям. Однако результаты расчета по этим методам следует рассматривать как первое приближение, оценивая косвенными методами соответствие получаемых значений физического смысла величин (разумность получаемых закономерностей и значений констант, например наличие линейной зависимости в координатах уравнения Аррениуса, и т. д.).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Архаров В. И., ЖТФ, 24, 375 (1954); ФММ, 7, 209 (1959).
2. Polanyi, Wigner, Z. phys. Chem., A139, 439 (1928). Bradley, Phil. Mag., 12, 290 (1931). J. Phys. Chem., 60, 1347 (1956). Shannon, Trans. Faraday Soc., 60, 1902 (1964).
3. Янг Д., Кинетика разложения твердых веществ. М., «Мир», 1969.
4. Delmon B., Rev. Inst. Fr. Petr., 18, 471 (1963); 16, 425, 433, 583, 1477 (1961); 18, 541, 760 (1963).
5. Delmon B., Introduction a la cinetique heterogene, Paris, 1969.
6. Розовский А. Я., Кинетика и катализ, 3, 894 (1962).
7. Манелис Г. Б., Струнин В. А., ДАН СССР, 187, 369 (1969).
8. Джейкобс П., Томпкинс Ф.—В сб.: Химия твердого состояния. М., Издательство, 1961, с. 245.
9. Лебедева М. М., Розовский А. Я., Кинетика и катализ, 9, 1218 (1968).
10. Лебедева М. М., Розовский А. Я., Башкиров А. Н., Кинетика и катализ, 6, 619 (1965). Лебедева М. М., Розовский А. Я., Кореневская Ф. В., Кинетика и катализ, 7, 1052 (1966); 9, 35 (1968).
11. Стыценко В. Д. Канд. дисс., М., ИХС АН СССР, 1970.

### 4.1. Краткие сведения из теории диффузионной кинетики химических реакций

#### 4.1.1. Введение

Гетерогенные реакции обычно локализуются в некоторых областях реакционного пространства. В связи с этим в реакционном пространстве возникают градиенты концентраций и температуры и, соответственно, потоки вещества и тепла. Изучением процессов переноса вещества и тепла в химическом процессе занимается макроскопическая кинетика (макрокинетика). Количественная характеристика этих процессов чрезвычайно существенна, так как наряду с химической реакцией именно они определяют концентрации компонентов реакционной смеси и температуру в реакционной зоне.

Между процессами переноса вещества и тепла имеется глубокая аналогия: для систем с достаточно большим числом частиц и установившимся максвелл-больцмановским распределением уравнения диффузии и теплопередачи имеют один и тот же вид, а соответствующие параметры не отличаются по порядку величины.

В частности, основным законом диффузии для неподвижной среды при постоянной температуре является первый закон Фика, который для случая одномерной диффузии (диффузия по направлению нормали к поверхности, через которую происходит перенос вещества) имеет вид

$$-\frac{dn}{dt} = DS \frac{dc}{dt} \quad (4.1)$$

где  $dn/dt$  — поток вещества;  $D$  — коэффициент диффузии;  $S$  — поверхность, через которую происходит диффузия;  $dc/dt$  — градиент концентрации диффундирующего вещества.

Аналогично, теплопередачу в неподвижной среде описывает закон Фурье

$$-\frac{dq}{dt} = \lambda S \frac{dT}{dt} \quad (4.2)$$

где  $dq/dt$  — тепловой поток;  $\lambda$  — коэффициент теплопроводности;  $dT/dt$  — градиент температуры в направлении той же нормали.

Приближенный характер приведенных выражений обусловлен отсутствием учета термодиффузии, диффузионной теплопроводности и т. п. Важно также, что формулой (4.1) можно

пользоваться лишь при отсутствии существенных изменений концентраций прочих компонентов реакционной смеси.

Если диффузия сопровождается химической реакцией, распределение концентраций и температур в пространстве (доле концентраций) может быть описано уравнением теплопроводности с источниками (стоками).

Для одномерной диффузии уравнение имеет вид

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial l^2} - kf(c) \quad (4.3)$$

где  $kf(c)$  выражает скорость химической реакции.

Для более глубокого знакомства с теорией массо- и теплопередачи можно рекомендовать монографии [1, 2].

Рассмотрим реакцию между газом и зернами пористого твердого материала, полагая, что поток газа протекает через слой твердого материала, гидравлическим сопротивлением которого можно пренебречь. Будем также считать, что реакция протекает лишь на внешней и внутренней поверхностях твердого материала. Положим также, что линейные размеры поверхности, через которую происходит диффузия, существенно превышают длину диффузии, так что можно рассматривать задачу для плоскости (так называемую плоскую задачу). Для этого случая собственно и справедливы уравнения (4.1)—(4.3). В дальнейшем рассмотрим будем пользоваться принципом равнодоступной поверхности [1], предполагающим, что градиент концентрации реагирующего компонента газовой смеси вблизи поверхности направлен по нормали к ней. Это допущение существенно упрощает решение, хотя может оказаться грубым приближением для начальных стадий топахимических реакций. Решения некоторых задач диффузионной кинетики для случая неравнодоступной поверхности рассмотрены в работе Тодеса и Шапиро [3].

Представим, что газовый поток состоит из движущегося ядра, в котором происходит полное перемешивание, и неподвижной диффузионной пленки толщиной  $\delta$ , через которую происходит диффузия к внешней поверхности зерен твердого материала. Если удельная поверхность твердого материала составляет  $\text{см}^2/\text{г}$  и более, то для разумных размеров зерен их внешней поверхностью по сравнению с внутренней можно пренебречь. В соответствии с этим можно считать, что реакция протекает внутри зерен твердого материала (на внутренней поверхности). Тогда процесс будет состоять из следующих макростадий: диффузия газообразного реагента из ядра потока к внешней поверхности зерна, диффузия в порах и химическая реакция. При наличии газообразных продуктов реакции эти стадии будут воспроизводиться в обратном направлении. Несмотря на то что стадии диффузии к внешней и внутренней поверхности зерна имеют одну и ту же физическую природу, их математическое описание, как будет видно из дальнейшего, различно.

Соответственно различно и их влияние на наблюдаемые закономерности процесса в целом. Поэтому целесообразно рассмотреть их раздельно.

#### 4.1.2. Внешнедиффузионное торможение

Рассмотрим одномерную диффузию через пленку толщиной  $\delta$ , на противоположной стороне которой протекает химическая реакция. Пусть концентрация газообразного реагента в ядре потока поддерживается постоянной, тогда его концентрация у внешней поверхности зерна будет изменяться до тех пор, пока скорости диффузии и реакции отличны друг от друга. Если скорость диффузии больше скорости реакции, концентрация  $c'$  будет увеличиваться во времени. Увеличению  $c'$  отвечает уменьшение скорости диффузии (в связи с уменьшением градиента концентрации) и увеличение скорости реакции. Очевидно, что при наличии таких связей с течением времени установится стационарная концентрация газообразного реагента у внешней поверхности зерна, а скорости реакции и диффузии будут равны.

Тогда из уравнения (4.1) следует

$$D \frac{dc}{dt} = kf(c') \quad (4.4)$$

Выражая градиент концентрации как

$$\frac{dc}{dt} = \frac{c - c'}{\delta} \quad (4.5)$$

и учитывая, что  $D/\delta = \beta$  ( $\beta$  — константа скорости диффузии), найдем

$$\beta(c - c') = kf(c') \quad (4.6)$$

Из уравнения (4.6) следует, что соотношение между концентрациями газообразного реагента в ядре потока и у внешней поверхности зерна при прочих равных условиях определяется видом кинетического уравнения собственно реакции. Для реакций первого порядка [ $f(c') = c'$ ] это соотношение из (4.6) легко найти

$$c' = \frac{\beta}{\beta + k} c \quad (4.7)$$

Тогда скорость реакции на единицу внешней поверхности зерна составит

$$W_{уд} = \frac{k\beta}{k + \beta} c \quad (4.8)$$

При  $k \ll \beta$  можно пренебречь величиной  $k$  в знаменателе и уравнение (4.8) обращается в обычное уравнение первого порядка. В соответствии с этим область, в которой справедливо указанное неравенство, называют кинетической областью. В кинетической

тической области скорость диффузии намного больше скорости реакции, и падением концентрации у поверхности зерна можно пренебречь.

В противоположном предельном случае, когда  $k \gg \beta$ , скорость диффузии намного меньше скорости химической реакции; концентрация газообразного реагента у внешней поверхности зерна близка к нулю; уравнение (4.8) обращается в

$$W_{уд} = \beta c \quad (4.9)$$

т. е. скорость процесса равна скорости диффузии. Соответствующую макрокинетическую область протекания реакции называют внешнедиффузионной областью. В промежуточном случае, когда константы скорости реакции и диффузии соизмеримы, реакция протекает в переходной области.

Константа скорости диффузии очень слабо зависит от температуры и весьма заметно от линейной скорости потока газа. Поэтому изменением указанных условий эксперимента можно вызвать переход реакции из одной макрокинетической области в другую. В частности, переходу во внешнедиффузионную область благоприятствуют высокие температуры и малые линейные скорости газового потока.

Экспериментально влияние внешнедиффузионного торможения легко заметить по зависимости наблюдаемой скорости реакции от линейной скорости газового потока. На протекание реакции во внешнедиффузионной области указывают также низкие значения наблюдаемой энергии активации (порядка 1 ккал/моль).

Кратко остановимся теперь на влиянии внешнедиффузионного торможения для реакций различных порядков.

Для реакции второго порядка уравнение (4.6) примет вид

$$\beta(c - c') = k(c')^2 \quad (4.10)$$

откуда

$$c' = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4 \frac{k}{\beta} c}}{2 \frac{k}{\beta}} \quad (4.11)$$

В кинетической области  $k \ll \beta$  и, пользуясь формулой

$$\sqrt{1 + 2x} \approx 1 + x \quad (4.12)$$

справедливой при малых  $x$ , получим,  $c' \approx c$ .

Во внешнедиффузионной области  $k \gg \beta$  и

$$c' \approx \sqrt{\frac{\beta}{k} c} \quad (4.13)$$

скорость реакции выразится формулой (4.9).

Для реакций с «лэнгмюровской» кинетикой

$$W_{уд} = \frac{kbc'}{1 + bc'} \quad (4.14)$$

где  $b$  — константа адсорбционного равновесия (адсорбционный коэффициент). Концентрация газообразного реагента у внешней поверхности зерна твердого материала выразится равенством

$$c' = \frac{bc - b \frac{k}{\beta} - 1 + \sqrt{\left(bc - b \frac{k}{\beta} - 1\right)^2 + 4bc}}{2b} \quad (4.15)$$

В предельных случаях ( $k \ll \beta$  и  $k \gg \beta$ ) скорость суммарного процесса по-прежнему будет выражаться формулой (4.14) и (4.9) соответственно.

Таким образом, в приближении, обусловленном применением уравнения Фика (4.1), влияние внешнедиффузионного торможения для реакции с известной кинетикой может быть описано сравнительно просто.

Отметим, что наблюдаемые закономерности реакции, протекающей во внешнедиффузионной области, не связаны с механизмом и кинетическими параметрами собственно химической реакции. Поэтому для получения информации о последних требуется обеспечить переход реакции в кинетическую область. Это можно сделать, увеличивая линейную скорость газового потока или снижая температуру (а также уменьшая размеры зерен твердого материала).

Особенности влияния внешнедиффузионного торможения обычно можно описать в рамках внешней задачи (обтекание тела потоком газа). Некоторые особые случаи будут рассмотрены ниже. Более детальное рассмотрение процессов внешнего переноса, в том числе и для нестационарных случаев, можно найти в монографии [1]. Ограничимся здесь указанием, что переход во внешнедиффузионную область для экзотермических реакций может происходить скачкообразно [1, 4—7] (воспламенение поверхности), причем критические условия воспламенения могут быть использованы для определения кинетических параметров собственно химической реакции (см. 4.6).

#### 4.1.3. Внутридиффузионное торможение

Влияние процессов переноса вещества внутри (в порах) зерен твердого материала на кинетику химических реакций (внутренняя задача) исследовали главным образом применительно к реакциям гетерогенного катализа. Общий метод решения поставленной задачи был сформулирован Зельдовичем и Тиле [8] и развит в работах Франк-Каменецкого [1], Пшежецкого и Рубинштейна [9, 10], Борескова [5, 11], Ройтера [12], Хоугена и

Уотсона [13], Вейса и Прейтера [14], Корригэна [15], Уилера [16] и др. Ниже мы проиллюстрируем применяемые обычно подходы на примере некоторых задач.

Будем по-прежнему рассматривать плоскую задачу, т. е. диффузию в поры бесконечной пластины, сопровождающуюся химической реакцией. Будем полагать, что пористая структура однородна и непрерывна, т. е. структура во всех частях зерна одинакова и все поры сообщаются между собой.

Рассмотрим модельную пору, направленную вдоль максимального градиента концентрации (от внешней поверхности к центру зерна). Влияние формы зерна может быть отражено формой модельной поры. Для плоской задачи модельной является цилиндрическая пора; для сферических зерен — пора конической формы.

Составим дифференциальное уравнение, описывающее распределение концентраций в модельной поре радиуса  $r$ . Очевидно, это же уравнение будет описывать изменение концентрации в зерне вдоль максимального градиента.

Рассмотрим бесконечно малый элемент поры длиной  $dx$ . Приrost количества реагирующего вещества ( $dv$ ) в этом элементе за счет диффузии определится как разность между диффузионными потоками в рассматриваемый элемент поры и из него и составит

$$- dv = \pi r^2 D \frac{\partial^2 c}{\partial l^2} dl \quad (4.16)$$

где  $\pi r^2$  — поверхность, через которую происходит диффузия (сечение модельной поры).

Поверхность стенок в рассматриваемом элементе поры, на которой происходит химическая реакция, будет  $2\pi r dl$ , и скорость химической реакции в элементе поры выразится

$$dW = kf(c) dS = kf(c) 2\pi r dl \quad (4.17)$$

В стационарном приближении  $dv = dW$ . Тогда имеем дифференциальное уравнение

$$\frac{d^2 c}{dl^2} = \frac{2k}{rD} f(c) \quad (4.18)$$

описывающее изменение концентрации по длине модельной поры. Запишем граничные условия:

$$\frac{dc}{dl} = 0 \text{ при } l = L \text{ (условие симметрии) и}$$

$$c = c_0 \text{ при } l = 0$$

где  $c_0$  — концентрация газообразного реагента у входа в пору;  $L$  — длина модельной поры.

Тогда уравнение (4.18) справедливо во всем интервале влияния внутридиффузионного торможения (от кинетической до

внутридиффузионной области). По существу это уравнение представляет собой уравнение (4.3) для модельной поры в стационарном приближении. Решение таких уравнений существенно зависит от вида функции  $f(c)$ . Рассмотрим типичные случаи.

Представим уравнение (4.18) в виде

$$\frac{d^2c}{dh_x^2} = f(c) \quad (4.19)$$

где

$$h_x = l \sqrt{\frac{2k}{rD}} \quad (4.20)$$

Пусть порядок реакции равен единице. Тогда имеем

$$\frac{d^2c}{dh_x^2} = c \quad (4.21)$$

с граничными условиями

$$\begin{aligned} \frac{dc}{dh_x} &= 0 \text{ при } h_x = h = L \sqrt{\frac{2k}{rD}} \\ c &= c_0 \text{ при } h_x = 0 \end{aligned} \quad (4.22)$$

Уравнения такого типа решаются при помощи подстановки  $dc/dh_x = y^{1/2}$ . Для реакции первого порядка решение [8] имеет вид:

$$f = \frac{1}{h} \text{th}(h) \quad (4.23)$$

где  $f$  — фактор диффузионного торможения (относительная глубина проникновения реакции, степень доступности поверхности), равный отношению наблюдаемой скорости реакции к скорости реакции, которая наблюдалась бы в отсутствие внутридиффузионного торможения.

Иначе говоря

$$W_{\pi} = fW \quad (4.24)$$

Тогда скорость реакции, осложненной внутридиффузионным торможением, выразится

$$W_{\pi} = \frac{1}{\sqrt{2L}} \sqrt{rkD} \text{th}(h) c_0 S_g \quad (4.25)$$

Приведенные данные позволяют охарактеризовать основные свойства рассматриваемых систем.

Из уравнений (4.21) (с учетом граничных условий) и (4.23) очевидно, что влияние внутридиффузионного торможения определяется величиной безразмерного параметра  $h$ , значение которого зависит от структурных факторов (радиуса пор, линейного размера зерна) и от соотношения между константой скорости реакции и коэффициентом диффузии. Последнее определяет зависимость параметра  $h$  от температуры,



Гиперболический тангенс зависит от значений аргумента следующим образом. При малых  $h$  ( $h \leq 0,2$ )

$$\text{th}(h) \approx h \quad (4.26)$$

и  $f \approx 1$ . В этом случае можно практически пренебречь влиянием внутридиффузионного торможения (кинетическая область). При больших  $h$  ( $h \geq 2$ ) имеем  $\text{th}(h) \approx 1$

$$f = 1/h \quad (4.27)$$

В этом случае скорость реакции пропорциональна среднему геометрическому из константы скорости реакции и коэффициента диффузии. Поскольку последний весьма слабо зависит от температуры, наблюдаемая энергия активации составит половину ее истинного значения. Соответствующая макрокинетическая область протекания реакции называется внутридиффузионной областью. Скорость реакции, протекающей во внутридиффузионной области, зависит также от размеров зерен твердого материала и от среднего радиуса пор. Величина фактора диффузионного торможения для внутридиффузионной области меньше или равна 0,5. Это значение соответствует тому, что концентрация газообразного реагента в центре зерна близка к нулю. Поэтому для внутридиффузионной области может быть использовано уравнение (4.21) и соответственно (4.19) с более простыми граничными условиями:

$$c = c_0 \text{ при } h = 0 \quad (4.28)$$

$$c = 0 \text{ при } h_x = h$$

Применение граничных условий (4.28) упрощает решение, поэтому для сложных случаев с использованием (4.28) получают решение, применимое только для внутридиффузионной области протекания реакции.

Интервал значений  $h$  ( $0,2 < h < 2$ ) соответствует реакции, протекающей в переходной области. Для переходной области характерны промежуточные закономерности, в том числе значения наблюдаемой энергии активации промежуточные между ее истинным значением и его половиной.

Если реакция протекает в переходной области, значения безразмерного параметра  $h$  могут быть непосредственно определены из экспериментальных данных. Необходимые для этого формулы для образцов, различающихся размерами зерен, могут быть легко получены из (4.25) и (4.22):

$$\frac{h_1}{h_2} = \frac{L_1}{L_2}; \quad \frac{\text{th}(h_1)}{\text{th}(h_2)} = \frac{L_1 W_1}{L_2 W_2} \quad (4.29)$$

При этом в качестве  $L_1/L_2$  обычно целесообразно использовать отношение минимальных размеров зерен  $d_1$  и  $d_2$ , которым

соответствуют наблюдаемые скорости реакции  $W_1$  и  $W_2$ . Формулы (4.29), как и предыдущие [начиная с (4.21)], применимы лишь для реакций первого порядка.

Поскольку константа скорости реакции возрастает с температурой значительно сильнее, чем коэффициент диффузии, повышение температуры благоприятствует переходу реакции во внутридиффузионную область. Следовательно, при повышении температуры влияние внутридиффузионного торможения, как и внешнедиффузионного, усиливается. При этом внутридиффузионное торможение начинает сказываться на наблюдаемой кинетике реакции при более низких температурах, чем внешнедиффузионное торможение, в особенности, если диаметр пор достаточно мал ( $< 1000 \text{ \AA}$  при атмосферном давлении), так что реализуется кнудсовский режим диффузии. Это позволило Зельдовичу [8] построить общую кривую температурной зависимости наблюдаемых констант скорости реакции (или скоростей) с учетом влияния внутри- и внешнедиффузионного торможения. Кривая Зельдовича представлена на рис. 5 (см. также стр. 84), который наглядно показывает изменение макрокинетики реакции при проведении ее в широком интервале температур.

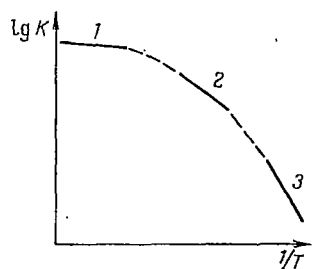


Рис. 5. Кривая Зельдовича: 1—внешнедиффузионная область; 2—внутридиффузионная область; 3—кинетическая область (пунктиром обозначены переходные области).

Из приведенных выше формул ясно, что температура перехода из одной макрокинетической области в другую определяется скоростью реакции и диффузионными характеристиками системы: размерами зерен и их пористой структурой для внутридиффузионного торможения; размерами зерен и линейной скоростью газового потока для внешнедиффузионного торможения. Поэтому обычно в эксперименте сначала требуется оценить влияние внешнедиффузионного торможения, а затем при достаточно больших линейных скоростях, обеспечивающих его отсутствие, варьировать размеры зерен для оценки влияния внутридиффузионного торможения.

Для однороднопористых твердых материалов и реакций с достаточно простой кинетикой фактор диффузионного торможения  $f$  может быть рассчитан, если пористая структура материала и скорость реакции известны. В реальных системах, однако, требование однородной пористости обычно не выполняется (имеется некоторое распределение пор по размерам), и расчет эффективного коэффициента диффузии представляет затруднения.

Кратко остановимся теперь на кинетике реакций иных порядков, протекающих во внутридиффузионной области.

Если зависимость скорости реакции от концентрации газообразного реагента можно выразить степенной функцией

$$W_{уд} = kc^n \quad (4.30)$$

(реакции  $n$ -ного порядка), безразмерный параметр  $h$ , характеризующий влияние внутридиффузионного торможения, будет иметь вид [9, 11]

$$h_n = L \sqrt{\frac{2k}{rDc^{n-1}}} \quad (4.31)$$

В этом случае скорость реакции во внутридиффузионной области определится

$$W_d = \sqrt{rkd} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}L} c^{\frac{n+1}{2}} gS_g \quad (4.32)$$

Приведенные формулы получаются тем же путем, что и для реакций первого порядка. При этом результаты для реакций  $n$ -ного порядка имеют некоторые специфические особенности. Прежде всего надо отметить, что безразмерный параметр  $h$  зависит от концентрации реагирующего газа. Это означает, что влияние внутридиффузионного торможения будет зависеть от концентрации. Далее из сопоставления уравнений (4.32) и (4.30) следует, что наблюдаемый порядок реакции при переходе во внутридиффузионную область изменяется от  $n$  до  $(n+1)/2$ , т. е. во внутридиффузионной области наблюдаемый порядок реакции суть среднеарифметическое между первым и истинным порядками.

При проведении реакции в интегральном реакторе и при необходимости интегрирования кинетического уравнения реакции по длине слоя твердого материала (см. 1.6.3) в связи с изменением порядка реакции и его зависимостью от концентрации создаются определенные трудности. Наиболее существенны эти трудности для реакций с «лэнгмюровской» кинетикой, так как решение уравнения (4.19) в этом случае не может быть выражено в виде элементарных функций. Приближенное решение [17] показывает, что для реакций с истинной кинетикой, описываемой уравнением (4.14), значение фактора диффузионного торможения выражается формулой

$$f = \frac{1}{L} \sqrt{\frac{rD}{2kb(1 + 1/2bc)}} \quad (4.33)$$

и наблюдаемая кинетика реакции описывается уравнением

$$\alpha = v_0 \ln \frac{1}{1-x} - \beta v_0 x \quad (4.34)$$

где  $v_0$  — скорость подачи газовой смеси в реакционную зону.

Уравнение (4.34) описывает кинетику реакции и в кинетической и во внутридиффузионной областях, хотя физический смысл и значения коэффициентов  $\alpha$  и  $\beta$  при этом различны. При протекании реакции во внутридиффузионной области  $\alpha$  обратно пропорционально параметру  $h$ , определенному выражением

$$h = L \sqrt{\frac{2kb}{rD}} \quad (4.35)$$

Заметим, что и в этом относительно сложном случае для дифференциального реактора может быть дано строгое решение [18] в виде

$$f = \frac{1}{Lb} \sqrt{\frac{rD}{kb} \frac{[bc - \ln(1 + bc)]}{c^2}} (1 + bc) \quad (4.36)$$

Существенно, что для реакций с лэнгмюровской кинетикой, как и для реакций  $n$ -го порядка, диффузионное торможение изменяется вдоль слоя твердого материала, причем в зависимости от концентраций и адсорбционной способности компонентов газовой смеси оно может увеличиваться и уменьшаться вдоль слоя [17].

В связи с большим разнообразием форм кинетических уравнений для различных реакций (в особенности с учетом обратности) обычно требуется решать задачу внутридиффузионной кинетики для конкретного вида истинной кинетической зависимости. При этом следует иметь в виду, что влияние внутридиффузионного торможения (как и внешнедиффузионного) на скорости различных стадий сложного процесса может быть различным в связи с различием концентраций реагентов, их коэффициентов диффузии и т. п.

Таким образом, влияние процессов переноса вещества в газовой фазе может существенно изменять наблюдаемые кинетические закономерности химической реакции. Особенности наблюдаемой кинетики реакций, тормозящихся диффузией в газовой фазе, как и возможности расчета влияния диффузионного торможения и характеристики истинных кинетических закономерностей, были проиллюстрированы на некоторых примерах. Принципиальное значение имеет тот факт, что, несмотря на своеобразие поведения реакций различных кинетических типов, можно выделить ряд общих особенностей и с этим разграничить предельные области: внешнедиффузионную, внутридиффузионную и кинетическую и соответствующие переходные области.

Зельдович предложил выделить также внешнекинетическую область протекания реакции [8]. Эта область соответствует случаю, когда внутридиффузионное торможение настолько велико, что реакция практически не проникает в поры зерна и протекает лишь на его внешней поверхности, а внешнедиффузионное торможение отсутствует. Тогда наблюдаемые кинетические за-

кономерности реакции будут соответствовать истинным, за исключением того, что скорость реакции уменьшится во столько раз, во сколько геометрическая поверхность зерен меньше их удельной поверхности. В системах гетерогенного катализа внешнекинетическая область практически не может быть реализована, так как, например, при повышении температуры, влияние внешнедиффузионного торможения начинает сказываться раньше, чем появляется возможность пренебречь реакцией в порах зерен твердого материала (поэтому соответствующий участок кривой Зельдовича на рис. 5 не приведен). Однако в макрокинетике топохимических реакций, как будет показано ниже, следует выделять внешнекинетическую область, аналогичную внешнекинетической области Зельдовича. Правда в этом случае речь будет идти о процессах диффузии газа через слой твердого продукта реакции.

#### 4.2. Влияние стадии адсорбции

Для гетерогенных реакций адсорбция является обязательной стадией (за исключением систем: твердое + твердое). Для реакций гетерогенного катализа в ряде случаев адсорбцию можно рассматривать как стадию собственно химической реакции. Для топохимических реакций эта стадия может быть разделена со стадией химической реакции в пространстве и во времени, так что указанная возможность отпадает.

В нашем рассмотрении будем полагать, что адсорбционная стадия предшествует химической реакции, а ее закономерности могут быть описаны на основе модели «однородной поверхности», предусматривающей адсорбцию и десорбцию всех частиц с равной вероятностью для всех мест поверхности и отсутствие взаимодействия адсорбционных частиц друг с другом.

Тогда скорость адсорбции каждого компонента  $i$  газовой фазы будет пропорциональна его парциальному давлению  $p_i$  и доле свободной поверхности  $1 - \theta$  [ $\theta$  — степень заполнения поверхности адсорбированными частицами (поверхностная концентрация, безразмерная величина)], а скорость десорбции компонента  $i$  — степени заполнения поверхности этим компонентом ( $\theta_i$ ).

В стационарном приближении можно записать

$$\mu_i (1 - \theta) p_i = v'_i \theta_i \pm kf(\theta_j) \quad (4.37)$$

где  $\mu_i$  и  $v'_i$  — константы скорости адсорбции и десорбции компонента  $i$ .

В уравнении (4.37) член  $kf(\theta_j)$  по-прежнему выражает скорость реакции (для других моделей — скорость растворения, диффузии и т. п.), причем знак плюс относится к реагентам, а знак минус — к продуктам реакции.

Уравнение типа (4.37) может быть записано для каждого компонента газовой смеси. Для реакции первого порядка

решение получающейся системы уравнений [18, 19] приводит к следующему выражению для скорости реакции:

$$W = \frac{\frac{k\mu_1 p_1}{v'_1 + k}}{1 + \sum b_i p_i + \frac{\mu_1 k p_1}{v'_1 + k} \sum \frac{v_i}{v'_i}} \quad (4.38)$$

где  $v_i$  — стехиометрический коэффициент.

При  $v'_1 \gg k$  уравнение (4.38) обращается в обычное уравнение Лэнгмюровской кинетики

$$W = \frac{kb_1 p_1}{1 + \sum b_i p_i} \quad (4.39)$$

где  $b_i$  — адсорбционный коэффициент (константа адсорбционного равновесия) компонента  $i$ .

При  $v'_1 \ll k$  имеем

$$W = \frac{\mu_1 p_1}{1 + \sum b_i p_i + \mu_1 p_1 \sum \frac{v_i}{v'_i}} \quad (4.40)$$

и наблюдаемая кинетика реакции зависит только от параметров адсорбционных стадий (адсорбционная область).

Аналогичный подход применим для рассмотрения влияния стадии растворения и других.

### 4.3. Топохимические реакции. Классификация макрокинетических областей

#### 4.3.1. Постановка задачи

Перейдем теперь к рассмотрению макрокинетики топахимических реакций. Для конкретности будем рассматривать реакцию между газообразным и твердым реагентами, по крайней мере один из продуктов которой также находится в твердой фазе. Будем считать, что состав газовой смеси не изменяется во времени. Такие условия эксперимента создаются, например, в безградиентном реакторе, в сечении интегрального проточного реактора и других (см. 1.6).

Для типичной топахимической реакции суммарный процесс включает ряд макростадий различной природы. Среди них можно назвать стадии диффузии газообразного реагента к внешней поверхности зерна (внешняя диффузия), диффузии газообразного реагента в порах (внутренняя диффузия), адсорбции, растворения, диффузии через слой твердого продукта (диффу-

зия в твердой фазе) к поверхности раздела твердых фаз, реакции на поверхности раздела твердых фаз.

Особенности макрокинетики топохимических реакций обусловлены не только многообразием макроскопических стадий, но также и изменением во времени скорости реакции на образце в целом и условий переноса вещества (и тепла). В связи с этим первостепенное значение приобретает вопрос о применимости стационарного приближения к задачам макрокинетики топохимических реакций. При положительном решении этого вопроса было бы возможно применить к топохимическим реакциям изложенные выше выводы теории диффузионной кинетики. Такой подход представляется заманчивым в связи с относительной простотой решения стационарных задач.

Однако если попытаться непосредственно перенести выводы диффузионной кинетики стационарных гетерогенных реакций на топохимические системы, то потребуются более жесткие ограничения. А именно, для такого переноса необходимо (чаще всего и достаточно) выполнение условия: текущее поле концентраций (и температур) не должно отличаться от поля концентраций при стационарном проведении реакции с той же наблюдаемой скоростью.

В большинстве случаев это условие можно сформулировать в виде требования: скорость установления квазистационарных концентраций реагентов во всех точках пространства, где происходят процессы диффузии, адсорбции, реакции и т. д., должна быть намного больше скорости суммарного процесса, что соответствует условию применимости стационарного приближения (см. 1.4.3). Но в некоторых случаях, как будет видно из дальнейшего рассмотрения, выполнение этого требования оказывается недостаточным для описания макрокинетики топохимического процесса с использованием, например, моделей гетерогенного катализа.

В главе I было показано, что для нестационарной системы последовательных стадий необходимым и достаточным условием применения стационарного приближения является наличие стадии, скорость которой намного меньше скорости остальных стадий последовательности. Поскольку макрокинетические стадии составляют единую последовательность стадий, этот результат можно использовать для решения поставленной задачи.

В разделах 4.1 и 4.2 мы видели, что различные макрокинетические области протекания реакции реализуются тогда, когда константы скорости соответствующих стадий существенно меньше константы скорости стадии химической реакции. В силу вышеизложенного (см. 1.4.3) суммарный процесс при этом будет квазистационарным, так что для описания макрокинетики топохимических реакций можно применять стационарные решения,

Рассмотрим теперь случаи различных лимитирующих стадий и, соответственно, различные макрокинетические области протекания реакции.

#### 4.3.2. Внешнедиффузионная область

При рассмотрении внешнедиффузионного торможения будем пользоваться моделью равнодоступной поверхности.

Пусть диффузия к внешней поверхности зерна является наиболее медленной стадией процесса. Тогда концентрация газообразного реагента у внешней поверхности зерна, начиная с некоторых значений скорости реакции на зерне, будет равна нулю во всей области, определяемой указанным условием. Очевидно, что в этом случае диффузионный поток к внешней поверхности зерна не будет отличаться от стационарного и будет

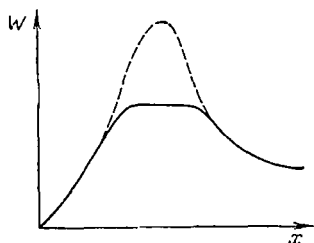


Рис. 6. Типичные кинетические кривые топочимической реакции, протекающей во внешнедиффузионной и кинетической (пунктир) областях.

реализовываться внешнедиффузионной областью, эквивалентная соответствующей области в диффузионной кинетике гетерогенных каталитических реакций.

По мере увеличения суммарной скорости реакции на зерне внешнедиффузионное торможение должно усиливаться. Поэтому оно должно быть максимально в максимуме скорости реакции. Во внешнедиффузионной области скорость реакции постоянна и процесс стационарен. В этом случае из температурной зависимости максимальных скоростей реакции в соответствии с

положениями диффузионной кинетики должны получаться значения наблюдаемой энергии активации порядка 1 ккал/моль. Такие результаты наряду со специфическим характером наблюдаемой кинетики реакции (плато в области максимума скорости) позволяют легко идентифицировать внешнедиффузионную область при экспериментальном исследовании кинетики топочимической реакции.

На рис. 6 представлена типичная кинетическая кривая топочимической реакции, протекающей во внешнедиффузионной области. Для сравнения на том же рисунке пунктиром нанесена кривая для кинетической области протекания реакции ( $x$  — степень превращения). Расхождения между кривыми в начальный период реакции возрастают по мере увеличения степени превращения. В области максимума скорости реакции «диффузионная кривая» образует плато, характерное для внешнедиффузионной области. При этом наблюдаемая скорость реакции составляет

$$W = \beta_{c_0} S_T \quad (4.41)$$



где  $c_{\pi}$  — концентрация газообразного реагента в ядре потока;  $S_r$  — геометрическая поверхность зерен твердого материала.

Важнейшим экспериментальным критерием влияния внешнедиффузионного торможения на наблюдаемую кинетику топочимической реакции в соответствии с изложенным выше является наличие зависимости наблюдаемой скорости реакции (в частности, в области максимума скорости) от линейной скорости газового потока.

Для уменьшения влияния внешнедиффузионного торможения могут быть использованы следующие приемы: увеличение линейной скорости газового потока, снижение температуры реакции, измельчение зерен твердого материала.

Критерий влияния внешнедиффузионного торможения на кинетику реакции может быть получен при сопоставлении скорости диффузии с наблюдаемой скоростью реакции в исследуемой системе. В частности, уравнение (4.41) дает максимальную скорость диффузии к внешней поверхности зерна (скорость диффузии при максимальном градиенте концентрации). Тогда при

$$\beta c_{\pi} S_r \gg W \quad (4.42)$$

внешнедиффузионным торможением можно пренебречь, а при

$$\beta c_{\pi} S_r \approx W \quad (4.43)$$

реакция протекает во внешнедиффузионной области. Следует заметить, что применение указанного критерия для начального периода реакции (начало периода роста скорости) затруднено в связи с неопределенностью оценок поверхности, через которую происходит диффузия, да и применимости самой модели равнодоступной поверхности.

Величина  $\beta$  связана с гидродинамическими параметрами потока газа. Согласно Борескову [5, 11], разность концентраций  $\Delta c$  (в моль/л) в ядре турбулентного потока газа и у поверхности зерна может быть оценена по формуле

$$\Delta c = \frac{2,32 W d_0}{D S_r \text{Re}^{0,7} \text{Pr}^{0,3}} \quad (4.44)$$

где  $d_0$  — приведенный диаметр зерна, равный учетверенному отношению объема зерна к поверхности;  $\text{Re}$  и  $\text{Pr}$  — критерий Рейнольдса и Прандтля соответственно.

В соответствии с изложенным, при

$$\frac{D \text{Re}^{0,7} \text{Pr}^{0,3} c_{\pi} S_r}{2,32 d_0} \gg W_{\text{макс}} \quad (4.45)$$

влиянием внешнедиффузионного торможения можно пренебречь, а при

$$\frac{D \text{Re}^{0,7} \text{Pr}^{0,3} c_{\pi} S_r}{2,32 d_0} \approx W_{\text{макс}} \quad (4.46)$$

реакция протекает во внешнедиффузионной области.

### 4.3.3. Внутридиффузионное торможение

Внешняя диффузия, т. е. диффузия из ядра потока к внешней поверхности зерна, является обязательной стадией суммарного процесса. В отношении внутренней диффузии этого сказать нельзя, так что приведенные выше рассуждения о квазистационарности теряют силу. Внутридиффузионное торможение имеет место в случае, если соотношение между скоростью диффузии в порах зерна и скоростью реакции таково, что в результате реакции концентрация реагирующего газа в порах заметно меньше, чем у внешней поверхности зерна.

Рассмотрим вначале качественную картину. Пусть внутридиффузионное торможение становится заметным при некотором значении скорости реакции, отнесенной к единице поверхности пор,  $W_s^*$ . Рассмотрим, как и в разделе 4.1.3, модельную цилиндрическую пору, направленную от внешней поверхности к центру зерна, т. е. в направлении максимального градиента концентрации. Очевидно, что в начале топохимической реакции  $W_s < W_s^*$ . Затем скорость реакции возрастает и, начиная с некоторого момента  $t^*$ , превысит  $W_s^*$ . При этом концентрация газообразного реагента будет уменьшаться по длине  $l$  модельной поры от значения в устье поры ( $c_0$ ) до значения в центре зерна ( $c_L$ ).

Примерный график зависимости  $c$  от  $l$  приведен на рис. 7. Кривые, относящиеся к двум временам  $t_1$  и  $t_2$  ( $t_1 < t_2 < t_{\text{макс}}$ ), качественно иллюстрируют изменение концентрации в модельной поре при увеличении скорости реакции. Если порядок реакции по газообразному реагенту больше нуля, то рост ядер фазы твердого продукта и, соответственно, увеличение скорости реакции будет происходить более интенсивно вблизи устья поры, где концентрация газообразного реагента относительно велика. Поэтому вдоль модельной поры будут наблюдаться различные фазы развития реакции и различные скорости реакции. Решение такой задачи представляет чрезвычайные трудности, поэтому будем искать обходные пути для оценки влияния внутридиффузионного торможения.

Прежде всего заметим, что скорость реакции при наличии внутридиффузионного торможения определяется потоком вещества в устье модельной поры. Этот поток пропорционален градиенту концентрации в устье поры. В свою очередь градиент концентраций газообразного реагента в устье поры тем больше, чем выше скорость реакции в зоне, непосредственно примыкающей к устью поры. Отсюда следует, что наблюдаемая скорость реакции, тормозящейся внутренней диффузией, будет максимальной тогда, когда максимальна скорость реакции в зоне, примыкающей к устью поры. При этом максимум наблюдаемой скорости реакции при наличии внутридиффузионного торможения будет достигаться при меньших степенях превращения, чем

при его отсутствии. В дальнейшем по мере уменьшения скорости реакции в зоне, примыкающей к устью поры, зона максимальной скорости будет удаляться от устья и наблюдаемая скорость реакции будет постепенно уменьшаться. Причем снижение наблюдаемой скорости реакции будет более медленным, чем при отсутствии внутридиффузионного торможения. Примерный вид кинетических кривых топочимической реакции, протекающей в кинетической области, и реакции, осложненной внутридиффузионным торможением, представлен на рис. 8.

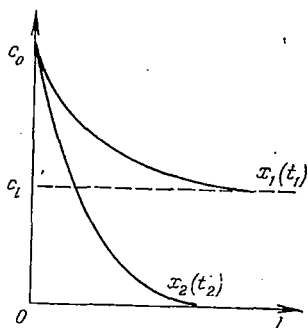


Рис. 7. Примерный вид профиля концентраций газообразного реагента в зерне в период роста скорости реакции при степенях превращения  $x_1$  и  $x_2$  ( $x_1 < x_2$ ).

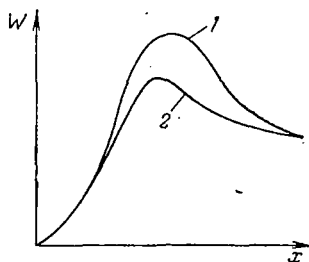


Рис. 8. Примерный вид кинетической кривой топочимической реакции в кинетической области (1) и реакции, тормозящейся внутренней диффузией (2).

Для оценки влияния внутридиффузионного торможения отметим, что оно должно быть максимально в момент максимума наблюдаемой скорости реакции. Выше мы установили, что максимуму наблюдаемой скорости реакции соответствует фаза максимальной скорости на участке модельной поры, примыкающем к ее устью. При этом вклад в наблюдаемую скорость реакции от участков поры, более удаленных от устья, должен быть весьма мал как в связи с низкой концентрацией газообразного реагента, так и вследствие того, что ядра фазы твердого продукта для этих участков еще относительно малы и, соответственно, мала и скорость реакции.

Таким образом, можно считать, что в области максимума наблюдаемой скорости реакции реакция протекает главным образом вблизи устья модельной поры, для зерна твердого материала — в тонком слое, примыкающем к его внешней поверхности.

В области максимума скорости реакции производная  $dW/dt$  весьма мала (в точке максимума равна нулю), поэтому можно приближенно считать реакцию в этой области стационарной. Тогда, в принципе, распределение концентрации в модельной поре и в зерне твердого материала, а следовательно, и влияние

внутридиффузионного торможения поддаются расчету. Слабым местом такого расчета будет необходимость оценки глубины зоны реакции в момент максимума ее наблюдаемой скорости. Поэтому возможность точной оценки влияния внутридиффузионного торможения представляется проблематичной. Однако если расчетом в стационарном приближении (см. 4.1.3) устанавливается отсутствие торможения, то этот результат, по-видимому, можно считать надежным. Так, в реакции первого порядка по газообразному реагенту при кнудсеновском режиме диффузии торможение отсутствует, если выполнено неравенство  $a^2 W_{\text{макс}} / (crd) \leq 0,2$  ( $a$  — линейный размер зерна). Укажем на экспериментальные приемы, которые могут быть использованы для выяснения влияния внутридиффузионного торможения на кинетику реакции.

Как и в случае стационарных систем, можно использовать результаты опытов с зёрнами твердого материала различных размеров. Однако для топохимических реакций, в силу описанных своеобразных закономерностей, влияние внутридиффузионного торможения в таких опытах будет проявляться резко. Можно, в частности, ожидать, что при существенном влиянии внутридиффузионного торможения величина максимальной скорости реакции будет пропорциональна геометрической поверхности зёрен. Переход от этой пропорциональности к отсутствию зависимости (в отличие от наблюдающегося для стационарных систем) будет происходить очень быстро, практически скачком. В соответствии с изложенным, для реакции, тормозящейся внутренней диффузией, при уменьшении размеров зёрен должна увеличиваться степень превращения, соответствующая максимальной скорости реакции (см. рис. 8).

Отсутствие внутридиффузионного торможения может быть также доказано путем сопоставления данных о структуре зёрен твердого материала и максимальной скорости реакции с соответствующими данными для стационарных систем, например для реакций гетерогенного катализа. Так, если гетерогенная каталитическая реакция на зёрнах тех же или больших размеров с той же или более тонкой пористой структурой, характеризующаяся скоростью, равной или превышающей максимальную скорость топохимической реакции, протекает в кинетической области, то можно пренебречь влиянием внутридиффузионного торможения и на кинетику сравниваемой топохимической реакции.

Влияние внутридиффузионного торможения на кинетику реакции может быть устранено или уменьшено путем уменьшения размеров зёрен твердого материала и снижения температуры. Более сложным способом является варьирование пористой структуры твердого материала. Увеличение среднего радиуса пор, как ясно из предыдущего, способствует уменьшению влияния внутридиффузионного торможения. При этом следует иметь

в виду, что в порах, радиус которых меньше длины свободного пробега ( $10^{-5}$  см при атмосферном давлении), реализуется кнудсеновский режим диффузии. Значения коэффициентов диффузии в этом случае примерно на порядок меньше, чем при обычной диффузии. Влияние давления зависит от порядка реакции по газообразному реагенту. Если его значение меньше единицы, то с повышением давления диффузионное торможение уменьшается.

Из приведенного материала ясно, что при исследовании кинетики реакции целесообразно использовать экспериментальную технику, обеспечивающую «хорошие» условия массопередачи. Рассмотрим с этой точки зрения некоторые специфические экспериментальные приемы, применяемые при изучении кинетики химических реакций.

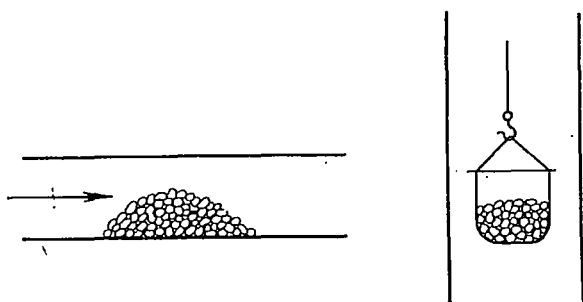


Рис. 9. Элементы экспериментальных установок с плохими условиями массопередачи.

Прежде всего укажем на реакторы, в которых газ, включающий реагенты или продукты реакции, не пропускается принудительно через навеску твердого материала, а лишь контактирует с ним. Примеры соответствующих элементов экспериментальных установок приведены на рис. 9.

Задача диффузии газа в соответствующем слое порошка или зерен твердого материала сводится к внутренней задаче. При этом определяющим линейным размером является толщина слоя частиц твердого материала, в то время как в установках с принудительным потоком газа — радиус частицы. Поскольку толщина слоя частиц всегда существенно больше радиуса отдельной частицы, вероятность влияния диффузионного торможения в рассматриваемых системах относительно велика, и их целесообразно применять только при изучении медленных реакций. Для экспериментальной оценки влияния диффузионного торможения в таких системах следует варьировать скорость потока газа над слоем зерен твердого материала и толщину слоя.

Сложные варианты задач диффузионной кинетики могут возникнуть при проведении реакции термического разложения

с откачкой газообразных продуктов (см. рис. 9), если концентрация последних влияет на скорость процесса.

Более благоприятные условия массопередачи создаются в проточных установках, в особенности в проточно-циркуляционных.

#### 4.3.4. Адсорбционная область

Наиболее медленная стадия — адсорбция реагирующего газа на поверхности твердого реагента или твердого продукта (с последующей диффузией к поверхности раздела твердых фаз). Концентрация газообразного реагента на поверхности твердого тела близка к нулю. В соответствии с изложенным выше будет наблюдаться квазистационарный режим. Закономерности протекания реакции можно рассматривать в рамках стационарного приближения (см. 4.2). При этом зависимость максимальной скорости топочимической реакции от концентрации газообразного реагента должна соответствовать первому порядку реакции (так как процесс адсорбции протекает по первому порядку). Возможен также вариант, описанный в разделе 4.2, когда реакция протекает в адсорбционной области за счет необратимости (практической) стадии адсорбции. Тогда зависимость максимальной скорости от концентрации реагирующего газа может быть описана уравнением (4.40).

#### 4.3.5. Область растворения

Наиболее медленная стадия — растворение газообразного реагента в твердом продукте реакции (с последующей диффузией к поверхности раздела твердых фаз). Концентрация растворенного вещества близка к нулю. Режим квазистационарен. Наблюдаемые закономерности определяются кинетикой процесса растворения. Если в раствор переходят предварительно адсорбированные молекулы, то при описании кинетики суммарного процесса следует учитывать закономерности процессов адсорбции и десорбции. Обычно это делают путем составления уравнений материального баланса (на основе закона сохранения) типа (4.37). Сходные примеры были рассмотрены в разделе 1.5.

#### 4.3.6. Диффузионная область

Наиболее медленная стадия — диффузия газообразного реагента к поверхности раздела твердых фаз через слой твердого продукта реакции (возможна диффузия и других частиц, например «фрагментов» молекул газообразного реагента, образующихся при адсорбции или растворении). Концентрация газообразного реагента у поверхности раздела твердых фаз близка

к нулю. Суммарный процесс, согласно предыдущему, квазистационарен.

Наблюдаемые закономерности суммарного процесса: скорость реакции относительно медленно снижается во времени до весьма малых значений (задолго до того, как будет израсходовано реагирующее вещество); кинетика суммарного процесса описывается так называемым параболическим законом [20]

$$(\Delta n)^2 = 2k'S_1^2t \quad (4.47)$$

где  $k'$  — константа.

Указанные закономерности характеризуют макрокинетическую область протекания реакции, которую можно назвать диффузионной областью. При протекании топохимической реакции в диффузионной области наблюдаемая кинетика процесса не зависит от кинетических параметров собственно реакции, так что последние не могут быть определены из данных кинетического эксперимента. Диффузионная область может быть реализована после прохождения скорости топохимической реакции через максимум [21, 22].

Отметим, что характер диффузионных процессов, определяющих наблюдаемую кинетику реакции в диффузионной области, в зависимости от механизма может быть различным (диффузия молекул газообразного реагента или их фрагментов, диффузия твердого реагента и т. п.). Поэтому кинетические данные, в принципе, могут быть использованы для выяснения механизма соответствующих стадий. Эта процедура будет проиллюстрирована во второй части книги на примере реакции карбидирования железа окисью углерода.

#### 4.3.7. Кинетическая область

Наиболее медленная стадия — реакция на поверхности раздела твердых фаз. Скорости всех процессов, предшествующих реакции, относительно велики, и поле концентраций практически не отличается от стационарного. Аналогично предыдущему, процесс квазистационарен.

#### 4.3.8. Внешнекинетическая область

Внешнекинетическая область может иметь место в начальный период развития топохимической реакции (до максимума скорости реакции) [21]. Наиболее медленная стадия — процесс диффузии в твердом теле. В то же время скорость собственно реакции намного меньше скорости остальных стадий (за исключением стадии диффузии в твердом теле). Тогда реакция в начальный период (до максимума скорости реакции) протекает

в поверхностном монослое твердого реагента. Процесс квазистационарен. Наблюдаемые закономерности суммарного процесса определяются кинетическими параметрами собственно реакции, методы расчета которых для рассматриваемого случая будут приведены в разделе 4.5. Скорость реакции при весьма малых степенях превращения быстро возрастает до максимального значения, затем резко снижается.

Описанная область протекания реакции была названа внешнекинетической областью [21] по аналогии с внешнекинетической областью Зельдовича. Область Зельдовича должна бы реализоваться за счет быстрой диффузии газа к внешней поверхности зерна и ничтожной диффузии в поры, так что реакция практически протекала бы на геометрической поверхности зерна. Рассматриваемая здесь внешнекинетическая область (относительно процессов диффузии в твердом теле) реализуется за счет быстрой диффузии газа к внешней и внутренней поверхности зерна и медленной диффузии в объеме твердого материала, так что реакция практически протекает в поверхностном монослое твердого реагента. Аналогия моделей очевидна. Однако поскольку коэффициенты диффузии в газовой и твердой фазах различаются на несколько порядков, реализация внешнекинетической области (относительно процессов диффузии в твердом теле) вероятна и даже обязательна для процессов, в которых стадии диффузии в твердом теле затруждены.

#### **4.4. Особенности макрокинетики топохимических реакций**

Таким образом, для топохимических реакций возможны шесть предельных макрокинетических областей при квазистационарном режиме. Перечислим эти области: внешнедиффузионная, адсорбционная, область растворения, диффузионная (лимитируют процессы диффузии в твердом теле), кинетическая и внешнекинетическая. При наличии внутридиффузионного торможения квазистационарный режим не устанавливается; рассмотрение в стационарном приближении можно вести в области максимума скорости реакции, причем реакция в указанной области в основном протекает в тонком слое вблизи геометрической поверхности зерна, и поле концентраций существенно отличается от наблюдающегося в стационарной системе.

В приведенной классификации диффузионная и внешнекинетическая области являются специфичными для реакций с участием твердых веществ. Специфично и отсутствие стационарной внутридиффузионной области.

Особенностью макрокинетики топохимических реакций является также изменение соотношений между скоростями различных стадий по мере протекания реакции и, соответственно, возможность перехода из одной макрокинетической области в дру-



гую в ходе процесса. В связи с этим кратко остановимся на возможности реализации различных макрокинетических областей на разных этапах реакции.

Внешнедиффузионная область реализуется, главным образом, в окрестностях максимума скорости реакции. Там же следует ожидать максимального внутридиффузионного торможения. Как мы видели, наличие внешне- и внутридиффузионного торможения легко фиксируется экспериментально. Относительно просто также найти интервал условий, где их влиянием можно пренебречь. В то же время следует заметить, что влияние процессов диффузии в газовой фазе на наблюдаемую кинетику топочимической реакции должно быть относительно малым в начальный и конечный периоды, когда скорости реакции малы. Поэтому в принципе кинетические параметры топочимических реакций могут быть определены из данных для начального или конечного участка кинетической кривой по зависимости скорости реакции от концентраций, температуры и других параметров. Однако следует учитывать, что интерпретация экспериментальных величин для начального этапа реакции более сложна [21].

Рассмотрим кратко особенности макрокинетики топочимических реакций, связанные с процессами диффузии в твердом теле. Легко показать, что область протекания реакции в этом случае определяется соотношением между удельной скоростью реакции и скоростью диффузии через слой твердого продукта. Толщина слоя твердого продукта в ходе реакции возрастает, и значение указанного отношения падает, что соответствует увеличению вероятности перехода реакции в диффузионную область.

Наличие диффузионного торможения способствует отклонению формы ядер от сферической. Для изотропного твердого тела получаемые фигуры будут приближаться к сплюсненному эллипсоиду вращения. В предельном случае ядра твердого продукта локализируются в поверхностном монослое твердого реагента. Это означает, что на начальном этапе реакция протекает во внешнекинетической области, а после образования сплошной пленки твердого продукта переходит в диффузионную.

Сплошной слой твердого продукта образуется после максимума скорости реакции. Толщина этого слоя зависит только от степени превращения (для тел заданной формы и размеров). Поэтому можно определить кинетические параметры по зависимости скорости реакции при заданной степени превращения от условий эксперимента. Если реакция протекает в кинетической области и свойства твердого реагента не изменяются по сечению, получаемые значения кинетических параметров не зависят от степени превращения. Наличие такой зависимости обычно указывает на влияние диффузионного торможения.

#### 4.5. Определение удельных скоростей реакции, протекающей во внешнекинетической области

Методы определения удельных скоростей реакции, рассмотренные в главе 3, применимы лишь для реакций, протекающих в кинетической области. Тем не менее для реакции, протекающей во внешнекинетической области, кинетические параметры могут быть определены из экспериментальных данных. Правда, описанные в главе 3 приемы оказываются здесь неприменимыми, так как поверхность раздела ядер твердого продукта с твердым реагентом (в монослое) не связана с исходной поверхностью твердого тела, а связь именно между этими величинами мы определяли, вводя условные максимумы.

Для оценки удельной скорости реакции будем как и ранее пользоваться реакционной моделью, учитывающей образование и рост ядер твердого продукта.

Пусть ядра твердого продукта локализованы в поверхностном монослое и представляют собой диски, радиус которых линейно растет во времени.

Введем понятие среднего радиуса ядер в момент максимума скорости реакции ( $\bar{r}$ ), который определим выражением

$$\bar{r} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{S_{\text{макс}}}{N_{\text{макс}}}} \quad (4.48)$$

где  $S_{\text{макс}}$  — площадь, занимаемая ядрами твердого продукта в момент максимума скорости;  $N_{\text{макс}}$  — число ядер в момент максимума скорости реакции.

Из выражения (4.48) следует, что  $\bar{r}$  — радиус равновеликих ядер, число которых равно  $N_{\text{макс}}$  и которые занимают ту же площадь  $S_{\text{макс}}$ , что и ядра в реальной системе.

Тогда максимальную скорость реакции можно выразить в виде

$$W_{\text{макс}} = 2\pi\bar{r} \delta N_{\text{макс}} W_{\text{уд}} \quad (4.49)$$

где  $2\pi\bar{r}\delta$  соответствует боковой поверхности отдельного ядра (диска), играющей роль поверхности раздела твердых фаз для рассматриваемой модели;  $\delta$  — эффективная толщина монослоя.

Из (4.48) и (4.49) найдем

$$W_{\text{уд}} = \frac{W_{\text{макс}}}{\pi g S_g} \bar{d} \quad (4.50)$$

где  $\bar{d}$  — средний диаметр ядер в момент максимума скорости реакции, выраженный числом атомов (молекул):

В некоторых случаях величина  $\bar{d}$  может быть найдена из эксперимента. Однако обычно этот путь бывает исключен. Тем не менее следует подчеркнуть, что выражение (4.50) можно непосредственно использовать для оценки кинетических параметров топохимической реакции без определения  $\bar{d}$ . Эта возможность связана с тем, что величина  $N_{\text{макс}}$  и соответственно  $\bar{d}$  обычно

мало изменяются при изменении условий опыта (температуры, концентрации реагентов), для определения таких величин, как наблюдаемый порядок реакции и энергия активации, требуются лишь относительные значения удельной скорости реакции.

#### 4.6. Тепловой режим реакции

При протекании химической реакции происходит выделение (или поглощение) тепла. Вследствие этого происходит разогрев (или охлаждение) реакционной зоны и устанавливается поток тепла между реакционной зоной и окружающим пространством. Будем полагать, что в области больших наблюдаемых скоростей топочимическая реакция протекает вблизи поверхности твердого реагента (включая и внутреннюю поверхность), и условия теплового режима не отличаются существенно от соответствующих условий для стационарных процессов гетерогенного катализа.

Мы видели, что такого рода приближение можно применять для всех макрокинетических областей за исключением случая реакции, тормозящейся внутренней диффузией (см. 4.3). Дополнительно заметим, что распределение скоростей по зерну не играет роли при анализе теплообмена зерна (или слоя зерен) с окружающей средой; существенно значение скорости реакции и, соответственно, тепловыделения, для зерна в целом.

Выделяющееся в результате реакции тепло по крайней мере частично будет уноситься газовым потоком. Поскольку процессы переноса вещества и тепла подобны, формула, описывающая разность температур поверхности, на которой протекает химическая реакция, и ядра газового потока, имеет вид [11], аналогичный соответствующей формуле (4.44) для разности концентраций

$$\Delta T = \frac{2,32W d_0 Q}{\lambda S_r \text{Re}^{0,7} \text{Pr}^{0,3}} \quad (4.51)$$

где  $Q$  — тепловой эффект реакции;  $\lambda$  — коэффициент теплопроводности.

Если тепловой эффект реакции невелик, то разогрев реакционной зоны не достигает существенных значений. Для сильно экзотермических реакций разность температур в реакционной зоне и в ядре газового потока может достигать больших значений. Разогрев реакционной поверхности приводит к увеличению скорости реакции (по экспоненциальному закону). При этом могут создаться условия, при которых

$$q^+ = q^-; \quad \frac{dq^+}{dT} > \frac{dq^-}{dT} \quad (4.52)$$

где  $q^+$  — положительный тепловой поток, обусловленный экзотермическим эффектом реакции;  $q^-$  — отрицательный тепловой поток, вызванный главным образом уносом тепла газом.

В этих условиях дальнейшее повышение температуры вызовет самопроизвольный прогрессирующий разогрев поверхности (воспламенение), достигающий стационарного значения при почти полном превращении газообразного реагента или при переходе реакции во внешнедиффузионную область [1, 4, 6, 23]. Теория устойчивости, определяющая область условий, внутри которой процесс протекает стационарно, имеет важное значение для кинетики экзотермических гетерогенных реакций. С развиваемых здесь позиций больший интерес представляют возможности определения кинетических параметров сильно экзотермических реакций по критическим условиям воспламенения. Поскольку положительный тепловой поток зависит от скорости реакции, ясно, что критические условия воспламенения должны быть связаны с кинетическими параметрами реакции. В работах [4, 6] (см. также [1]) дана математическая теория явления воспламенения при протекании реакции первого порядка и предложен метод изучения кинетики сильно экзотермических реакций по критическим условиям воспламенения и затухания, распространенный в работе [24] на реакции  $n$ -го порядка. Кинетические параметры при этом определяются по критическим температурам поверхности (минимальное значение температуры поверхности, при которой происходит воспламенение).

В работах [7] разработан метод определения кинетических параметров сильно экзотермических реакций по критическим температурам в ядре газового потока (при проведении реакции в дифференциальном реакторе). Поскольку при этом экспериментальные приемы существенно упрощаются, приведем здесь расчетные формулы метода [7].

Наблюдаемую энергию активации определяют по формуле

$$E = \frac{RT_1 T_2 \left( \ln \frac{\alpha_1}{\alpha_2} + 2 \ln \frac{T_1}{T_2} \right)}{T_1 - T_2} \quad (4.53)$$

где  $R$  — газовая постоянная;  $T_1$  и  $T_2$  — критические температуры газа (в ядре потока) для различных линейных скоростей потока  $\omega_1$  и  $\omega_2$ ;  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  — соответствующие коэффициенты теплопередачи.

Для определения порядка реакции по газообразному реагенту проводят опыты при разных концентрациях его в газовой смеси ( $c_i$ ). Порядок реакции ( $n$ ) находят из уравнения

$$\lg \delta' + 2 \lg T_i + \frac{E}{4,575 \lg T_i} = n \lg c_i + A \quad (4.54)$$

где

$$\delta' = \frac{1 + \frac{RT}{E} + \left( \frac{RT}{E} \right)^2}{e} \quad (4.55)$$

( $A$  — константа; индекс  $i$  соответствует опытам с различными концентрациями).

Для определения предэкспоненциального множителя применяют формулу

$$k_0 = \frac{\delta' \alpha RT^2 e^{-\frac{E}{RT}} S_f}{Q E_g S_g f(c)} \quad (4.56)$$

где  $f(c)$  — функция концентрации в уравнении скорости реакции, найденная после оценки порядков реакции по различным компонентам реакционной смеси.

Применение формул (4.53) — (4.56) для определения кинетических параметров топохимических реакций связано с рядом ограничений (см. гл. 4). Относительно надежным можно считать использование этих формул в окрестности максимума скорости реакции (что является и методически удобным). В связи с этим можно предложить следующую методику изучения кинетики экзотермических топохимических реакций по критическим условиям воспламенения. Реакцию проводят в изотермических условиях. Варьируя температуру опыта, находят минимальное ее значение, при котором происходит воспламенение (самопроизвольный разогрев). При этом воспламенение будет наблюдаться именно в окрестности максимума скорости реакции. После того как определены критические температуры воспламенения при различных линейных скоростях потока газа и концентрациях газообразного реагента, можно найти кинетические параметры по формулам (4.53) — (4.56). Напомним, что эксперимент проводят в дифференциальном реакторе, а измеряемая температура (входящая в приведенные формулы) есть температура газа в ядре потока, практически равная для дифференциального реактора температуре газа на выходе из слоя твердого материала.

В заключение этого раздела укажем, что в простейшем виде разогрев поверхности (в безразмерном виде) может быть выражен формулой

$$\theta = \frac{\Delta T \cdot E}{RT^2} \quad (4.57)$$

Для сильно экзотермических реакций вычисленный по (4.57) разогрев поверхности при воспламенении мало отличается от единицы [7, 25]. Отсюда следует, что простейшим (приближенным) критическим условием будет

$$\Delta T = \frac{RT^2}{E} \quad (4.58)$$

При  $\Delta T < RT^2/E$  процесс устойчив и практически не тормозится внешней диффузией.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике, М., «Наука», 1967.
2. Карслоу, Эгер, Введение в теорию теплопроводности, М., ОНТИ, 1938.

3. Тодес О. М., Шапиро А. П., Кинетика и катализ, 1, 324 (1960).
4. Франк-Каменецкий Д. А., ЖТФ, 9, 1457 (1939).
5. Боресков Г. К., Катализ в производстве серной кислоты. М., Госхимиздат, 1954.
6. Клибанова, Франк-Каменецкий Д. А., Acta Phys.-chim. URSS, 18, 387 (1943).
7. Каган Ю. Б., Розовский А. Я., Слиньюк М. Г., Пономаренко А. Т., Кинетика и катализ, 5, 920, 1111 (1964).
8. Зельдович Я. Б., ЖФХ, 13, 163 (1939). Thiele E. W., Ind. Eng. Chem., 31, 916 (1939).
9. Пшежецкий С. Я., Гладышев А. Т., ЖФХ, 15, 333 (1941).
10. Пшежецкий С. Я., Рубинштейн Р. Н., ЖФХ, 20, 1127, 1421 (1946). — В сб.: Проблемы кинетики и катализа. Т. 6. М., Изд-во АН СССР, 1949, с. 426. Пшежецкий С. Я., ЖФХ, 19, 376 (1945); 21, 1019 (1947).
11. Боресков Г. К., Хим. пром., № 8, 221 (1947); № 9, 257 (1947). — В сб.: Проблемы кинетики и катализа. Т. 6. М., Изд-во АН СССР, 1949, с. 404. В сб.: Гетерогенный катализ в химической промышленности. М., Госхимиздат, 1955, с. 22.
12. Ройтер В. А. — В сб.: Проблемы кинетики и катализа. Т. 6. М., Изд-во АН СССР, 1949, с. 357. — В сб.: Гетерогенный катализ в химической промышленности. М., Госхимиздат, 1955, с. 281. Изв. АН СССР, ОХН, 1950, 576. Ройтер В. А., Корнейчук Г. П., Леперсон М. Г., Стукановская Н. А., Толчина Б. И. — В сб.: Катализ (Труды Всесоюзного совещ. по катализу). Киев, Изд-во АН УССР, 1950, с. 143. Ройтер В. А., Корнейчук Г. П., ЖФХ, 28, 1812 (1954).
13. Hougen O. A., Watson K. M., Ind. Eng. Chem., 35, 529 (1943). Chem. Process Principles, III, Kinetics and Catalysis, New York, 1947. Uyechaga O. A., Watson K. M., Ind. Eng. Chem., 35, 541 (1943). Jang K. H., Hougen O. A., Chem. Eng. Progr., 46, 146 (1950). Hougen O. A., Z. Elektrochem., 57, 479 (1953).
14. Weisz P. B., Prater S. D., Adv. in Catal., 6, 142 (1954).
15. Corrigan T. E., Lorwer J. L., Rose H. F., Kirk R. S., Chem. Eng. Progr., 49, 603 (1953).
16. Уилер Э. — В сб.: Катализ. Вопросы теории и методы исследования. М., Издатинлит, 1955, с. 479.
17. Розовский А. Я., Щекин В. В., Кинетика и катализ, 1, 313 (1960).
18. Розовский А. Я., Кинетика и катализ, 3, 572 (1962).
19. Розовский А. Я., Кинетика и катализ, 2, 374 (1961).
20. Хауффе К. Реакции в твердых телах и на их поверхности. М., Издатинлит, 1963.
21. Розовский А. Я., Кинетика и катализ, 11, 357 (1970).
22. Розовский А. Я., Бирюкович М. М., Иванов А. А., Каган Ю. Б., Башкиров А. Н., Кинетика и катализ, 4, 373 (1963); Нефтехимия, 4, 269 (1964).
23. Слиньюк М. Г., Кинетика и катализ, 1, 153 (1960).
24. Бубен Н. Я., ЖФХ, 19, 250 (1945).
25. Слиньюк М. Г., Муллер А. Л., Кинетика и катализ, 3, 467 (1962).

**КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ НЕКОТОРЫХ  
ТОПОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ**

## Глава 5

**РАЗЛОЖЕНИЕ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ**

В зависимости от агрегатного состояния реагирующих веществ, топохимические реакции могут быть разделены на типы, различающиеся не только кинетикой, но и, как правило, технологическим оформлением соответствующих процессов. Это — реакции разложения твердого вещества, реакции твердого вещества с газом, с жидкостью, и наконец, с твердым веществом. Кинетика последних в отсутствие «химического переноса» вещества через газовую или жидкую фазу описывается в рамках чисто диффузионных задач и остается поэтому вне нашего рассмотрения. Кинетика реакций первых трех типов будет рассматриваться ниже, однако материал, относящийся к реакциям разложения, описанным в недавно вышедшей монографии Янга, изложен в предельно краткой форме.

Среди реакций этих типов содержится ряд промышленно важных, поэтому объем соответствующих кинетических исследований весьма велик. Хотя в ряде этапов исследований, посвященных механизму реакций разложения, достигнуты значительные успехи, кинетический анализ результатов во многих случаях проводится чисто формально. В качестве основного критерия применимости того или иного кинетического уравнения принимается не соответствие моделей, а широта интервала, в котором уравнение описывает экспериментальную кривую. Некорректность такого подхода отмечалась в первой части.

Заметим, что формальное описание кинетики реакций разложения, по-видимому, является обычно причиной аномальных значений кинетических параметров (энергии активации и предэкспоненциального множителя [1], зависимости энергии активации процесса от концентрации газообразных реагентов, обнаруженной в [2] и т. п. В значительной степени этому способствует возможность одновременного «описания» кинетики топохимических реакций несколькими уравнениями [3].

Кинетические особенности реакций разложения просуммированы в ряде работ [4—6]. Мы здесь ограничимся краткой

характеристикой возможности применения описанного выше подхода к реакциям этого типа.

Прежде всего следует обратить внимание на возможные осложнения кинетических моделей реакции по сравнению с рассмотренными. Зонный механизм реакций разложения рассматривается в работе [7]. Изящный эксперимент [8] показал, что разложение оксалата серебра протекает через образование и быстрый рост (до ограниченного размера) ядер серебра, так что наблюдаемая скорость реакции определяется скоростью образования новых ядер (смежных с уже образовавшимися). Для этой системы «удельные скорости реакции» будут представлять собой произведение удельной скорости образования ядер на их среднюю концентрацию в области поверхности раздела твердых фаз.

При термическом разложении оксалатов меди и никеля [9], карбонатов иттрия и кадмия [10] и других веществ наблюдались значительные и нелинейные изменения общей удельной поверхности образцов в ходе разложения. Не исключено, что при этом происходило дробление исходных кристаллов оксалата. Если это так, в модель должны быть внесены соответствующие изменения (в данном случае в виде коэффициента, отражающего относительное изменение поверхности оксалата).

Существенно также, чтобы было выполнено требование безградиентности реакционной системы по газообразным компонентам реакционной смеси. При использовании традиционных экспериментальных методов это достигается далеко не всегда.

Из изложенного ясно, что при кинетическом анализе реакций разложения значительного внимания требуют особенности образования и роста ядер фазы твердого продукта. Положение облегчается тем, что для этих реакций указанные особенности часто поддаются экспериментальному наблюдению. Проведение непосредственных микроскопических измерений наряду с исследованием кинетики суммарных процессов позволило Савинцеву и Болдыреву проверить применимость методов расчета удельных скоростей реакции к реакциям термического разложения перхлората аммония и дегидратации семиводного сульфата магния [11].

Кинетику реакции изучали весовым методом (для дегидратации  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  в токе сухого воздуха [11]) с одновременным определением скорости роста ядер на поверхности монокристалла [12]. Для определения скорости роста ядер в направлении нормали к исходной поверхности использовали сколы кристаллов, сделанные при различных временах реакции.

Микроскопическое исследование показало, что при разложении  $NH_4ClO_4$  ядра имеют форму сплюсненного эллипсоида вращения (малая ось эллипсоида вращения направлена по нормали к исходной поверхности). Поэтому расчет удельных скоростей реакции из данных о кинетике суммарного процесса проводили на основании формулы типа (3.41) раздела 3.4.2, т. е. с учетом



приближенного характера формулы (3.25). Расчетная формула в применяемых здесь обозначениях имела вид

$$W_{уд} = \frac{W_{макс}}{gS_g} (0,75 \pm 0,25) \quad (5.1)$$

При дегидратации семиводного сульфата магния (с потерей пяти молекул воды) ядра имели сферическую форму, так что поправки на изменение формы ядер не вводили.

В табл. 5.1 сопоставлены значения удельных скоростей реакции дегидратации  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ , полученные из данных о кинетике суммарной реакции ( $W_{уд}^к$ ) и из микроскопических измерений ( $W_{уд}^м$ ) (по данным [11]).

Таблица 5.1. Удельные скорости реакции дегидратации  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$

Температура, °С	$W_{уд}^м \cdot 10^3$ , моль/(мин·м <sup>2</sup> )	$W_{уд}^к \cdot 10^3$ , моль/(мин·м <sup>2</sup> )
63	8,5±1,5	8,1±0,4
67	11±2	15±6
69	15±2	16±2
71	18±3	23±7

Аналогичные результаты для реакции термического распада перхлората аммония, по данным [11], приведены в табл. 5.2.

Таблица 5.2. Удельные скорости реакции разложения перхлората аммония

Температура, °С	$W_{уд}^м \cdot 10^3$ , моль/(мин·м <sup>2</sup> )	$W_{уд}^к \cdot 10^3$ , моль/(мин·м <sup>2</sup> )
220	5,0±1,7	2,1±0,6
	5,1±1,8	1,9±0,5
	4,9±1,7	3,1±0,9
225	7,6±2,7	2,4±0,7
	7,7±2,7	2,7±0,8
230	7,6±2,7	2,6±0,7
	7,8±2,7	2,3±0,7
	7,5±2,6	3,8±1,1
235	11,5±4,0	4,4±1,2
	12,3±4,3	3,6±1,0

Как видно из табл. 5.1, для реакции дегидратации семиводного сульфата магния значения удельных скоростей, полученные из данных о кинетике суммарного процесса, совпадают со

значениями, найденными в результате прямых микроскопических измерений.

Для реакции термического разложения перхлората аммония соответствующие значения удельных скоростей реакции различаются в два-три раза (табл. 5.2) при равенстве наблюдаемых значений энергии активации. Эти отклонения, согласно работе [11], обусловлены, по-видимому, накоплением хлорной кислоты в ходе разложения перхлората аммония, что действительно наблюдалось экспериментально [13].

Таким образом, если первые акты процесса прогекают действительно как термическое разложение, то дальнейшая реакция представляет собой взаимодействие твердого реагента с газообразным промежуточным продуктом. Принципиальный интерес в этой трактовке представляют объяснение локализации реакции на поверхности на основе взаимодействия твердого реагента с промежуточным газообразным продуктом (истинный автокатализ) и различие механизмов основного процесса и начальных стадий разложения.

Приведенные данные иллюстрируют возможность применения рассмотренных выше методов для кинетического анализа реакций разложения твердых веществ.

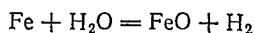
#### ЛИТЕРАТУРА

1. Продан Е. А., Павлюченко М. М. — В сб.: Гетерогенные химические реакции. Минск, «Наука и техника», 1965, с. 7. Слышкина С. А., Павлюченко М. М., Продан Е. А., там же, с. 139.
2. Гордеева В. А., Жаброва Г. М., Каденацц Б. М., Михлин В. Э., Кинетика и катализ, 7, 62 (1966).
3. Garner W., Trans. Farad. Soc., 40, 488 (1944). Гордеева В. А., Жаброва Г. М. — В сб.: Кинетика и катализ. М., Изд-во АН СССР, 1960, с. 31. Печковский В. В., Звездин А. Г., Кинетика и катализ, 5, 424 (1964).
4. Болдырев В. В. Методы изучения кинетики термического разложения твердых веществ. Изд-во Томского Гос. ун-та, 1958, с. 48.
5. В сб.: Химия твердого состояния. М., Издательство, 1961.
6. Янг Д. Кинетика разложения твердых веществ. М., «Мир», 1969.
7. Манелис Г. Б., Струнин В. А., ДАН СССР, 187, 362 (1969).
8. Болдырев В. В., Ерошкин В. И., Письменко В. Т., Рыжак И. А., Медвинский А. А., Шмидт И. В., Кефели Л. М., Кинетика и катализ, 9, 260 (1968). Браницкий Г. А., Свиридов В. В., Лесникович А. И. — В сб.: Гетерогенные химические реакции. Минск, «Высшая школа», 1964, с. 149.
9. Жаброва Г. М., Каденацц Б. М., Звонов Н. В., Егоров Е. В., Азизов Т. С., Баталов А. А., Гордеева В. А., Глазунов П. Я., Кинетика и катализ, 3, 610 (1962). Данеш В., Проблемы кинетики и катализа, 10, 450 (1960).
10. Павлюченко М. М., Кохановский В. В., Продан Е. А., Кинетика и катализ, 12, 336 (1971). Продан Е. А., Павлюченко М. М. — В сб.: Гетерогенные химические реакции. Минск, «Наука и техника», 1965, с. 64.
11. Савинцев Ю. П., Болдырев В. В., Кинетика и катализ, 10, 538 (1969).
12. Савинцев Б. П., Макарова Г. Е., Болдырев В. В., Кинетика и катализ, 9, 542 (1968).
13. Osada H., Sakamoto E., Kogyo Kagaku Kyokaiishi, 24, 236 (1963).

## Глава 6

### ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТВЕРДОГО ВЕЩЕСТВА С ЖИДКИМ РЕАГЕНТОМ (ОКИСЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА ВОДОЙ)

Реакция окисления железа водой имеет ряд особенностей, делающих ее удобным объектом исследования. Реакция протекает в отсутствие кислорода практически без образования побочных продуктов. Единственным твердым продуктом реакции окисления железа водой или водяным паром



является закись железа [1], а при низких температурах ( $< 100^\circ\text{C}$ ) — ее гидрат [2]. Окисление железа водяным паром сопровождается значительным диффузионным торможением [3]; окисление железа водой, как будет видно из дальнейшего, протекает практически без диффузионного торможения. Низкие температуры реакции (до  $100^\circ\text{C}$ ) и наличие только одного газообразного продукта позволяет изучать кинетику реакции в простой аппаратуре при надежном и точном определении степени превращения.

Таким образом, окисление железа водой является удобной модельной реакцией твердого вещества с жидким реагентом для проведения кинетического анализа и иллюстрации описанного в первой части подхода. Забегая вперед, укажем, что специальной задачей анализа являлось: найти количественную характеристику реакционной способности железа и выяснить ее зависимость от природы добавок окислов. Подобная информация представляет интерес и для исследователей в области гетерогенного катализа, в котором плавленные железные катализаторы, содержащие промотирующие добавки различных окислов, находят широкое применение.

#### 6.1. Методика исследования. Исходные образцы и аппаратура

##### 6.1.1. Образцы железа

Для приготовления исходных образцов железа был использован стандартный метод приготовления плавленных железных катализаторов, позволяющий получать образцы с развитой пористой структурой и, соответственно, со значительной удельной поверхностью ( $\sim 10 \text{ м}^2/\text{г}$ ).

Существенно, правда, что для образования такой развитой пористой структуры образцы должны содержать амфотерные или слабокислые окислы ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  и т. п.). Удельная поверхность образцов, не содержащих указанных окислов, не превышает десятых долей  $\text{м}^2/\text{г}$  [4, 5]. Исследуемые образцы железа наряду со специально вводимыми добавками содержали постоянное количество примесей, важнейшей из которых являлась двуокись кремния (около 0,5 мол. % на восстановленный образец).

Для получения исходных образцов магнитную окись железа  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , приготовленную при сжигании железа «армко» в окислительном пламени кислородной горелки, переплавляли в печи сопротивления с медными электродами [6]. (Добавки вводились на стадии переплавки).

Полученный плав дробили, и фракцию зерен 2—3 мм восстанавливали водородом в циркуляционной установке высокого давления при температуре  $450^\circ\text{C}$ , избыточном давлении водорода 50 ат ( $4,9 \cdot 10^6$  Па), скорости циркуляции  $30\,000\ \text{ч}^{-1}$  в течение 12 ч. Установка была снабжена приемником для образующейся воды, адсорбером с активированным углем для поглощения паров масла. После восстановления образцы в атмосфере инертного газа или водорода переносили в установку для окисления и подвергали там дополнительному восстановлению при атмосферном давлении (в токе водорода) и температуре  $450^\circ\text{C}$  в течение 4 ч. Водород при этом очищали от кислорода (гранулированная медь при  $300^\circ\text{C}$ ) и воды (ловушка при  $-78^\circ\text{C}$ , ангидрон). По окончании восстановления образец в токе водорода охлаждали до комнатной температуры.

Полученные таким образом образцы железа содержат значительные количества адсорбированного водорода и обладают в связи с этим пирофорностью.

Структура и свойства получаемых образцов железа в значительной степени зависят от природы и количества добавок.

Основным компонентом невосстановленных образцов является магнетит  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , обладающий структурой шпинели. Элементарная ячейка магнетита включает 32 иона кислорода, расположенных в узлах решетки, и 24 иона железа в междоузлиях (8 ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в тетраэдрических междоузлиях, по 8 ионов  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  в октаэдрических междоузлиях) [7]. При введении в  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  умеренных количеств различных окислов кристаллическая структура магнетита сохраняется, но изменяются параметры его кристаллической решетки и магнитные свойства, т. е. образуется твердый раствор [8]. После восстановления образцы имеют структуру  $\alpha$ -железа независимо от природы добавок. Добавляемые окислы обычно имеют слабокислые или амфотерные свойства (структурные промоторы), а также резко выраженные основные (химические промоторы). Для структурных промоторов характерна относительно хорошая растворимость в магнетите и заметное структурообразующее действие, способствующее формированию развитой пористой структуры в восстановленных образцах. При этом удельная поверхность образцов составляет  $10 \div 20\ \text{м}^2/\text{г}$ , а удельная поверхность собственно железа — до  $5\ \text{м}^2/\text{г}$  [5, 9]. Типичным представителем «структурообразующих» добавок является окись алюминия.

Типичными представителями химических промоторов являются оксиды щелочных и щелочноземельных металлов [10]. Они, как правило, плохо растворяются в магнетите и не способствуют созданию развитой, внутренней поверхности, но оказывают существенное влияние на каталитические свойства восстановленных образцов. Согласно работе [11], лишь незначительное количество окиси калия находится в виде твердого раствора в магнетите, образуя вторую фазу. Распределение добавок щелочных оксидов изменяется при восстановлении [12].

Влияние добавок оксидов на общую удельную поверхность образцов и удельную поверхность железа показывают данные табл. 6.1.

Таблица 6.1. Влияние добавок оксидов на общую удельную поверхность образцов и удельную поверхность железа

№ образца	Добавленный оксид	Содержание добавки, мол. %	Общая удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Удельная поверхность железа, м <sup>2</sup> /г
1	SiO <sub>2</sub>	0,8	5	1,3
2	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,7	8	3,4
3	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,8	10	4,2
4	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,6	15	5,3
5	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,1	20	5,7
6	—	—	5	1,2
7	MgO	1,2	4	1,6
8	CaO	1,4	3	1,4
9	K <sub>2</sub> O	0,6	0,9	0,5
10	BaO	0,5	2	1,1
11	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +K <sub>2</sub> O	1,0	7	2,2
		0,4		
12	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +K <sub>2</sub> O	0,7	5	2,1
		0,7		
13	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +K <sub>2</sub> O	0,7	3	1,3
		1,0		

Общая удельная поверхность образцов определена по низкотемпературной адсорбции азота методом БЭТ, а удельная поверхность железа — по хемосорбции окиси углерода [5, 9].

Приведенные данные показывают, что в результате введения добавок поверхность образцов варьирует в широких пределах (1÷20 м<sup>2</sup>/г). Минимальные значения удельной поверхности составляют около 1 м<sup>2</sup>/г, так что во всех случаях можно пользоваться плоской моделью (см. 3.1). Образцы, содержащие добавки Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и K<sub>2</sub>O, по величинам удельных поверхностей занимают промежуточное положение между образцами, содержащими указанные добавки в отдельности. Следует указать, что при интерпретации влияния добавок на структуру образцов нужно учитывать упомянутое выше наличие двуокиси кремния. С ее присутствием связано, по-видимому, уменьшение общей удельной поверхности и удельной поверхности железа при

введении добавки окиси калия. Этой же причиной обусловлен и относительно небольшой процент железа на поверхности образца 6, в который дополнительные добавки не вводили.

### 6.1.2. Методика изучения кинетики окисления железа водой

Кинетика реакции окисления железа водой изучалась Лебедевой, Покровской и автором [3, 9, 13]. Простая методика исследования обеспечивала хорошую воспроизводимость и надежность получаемых результатов.

На рис. 10 представлена установка, использованная для изучения кинетики этой реакции. Устройство отдельных элементов установки ясно из рисунка. Образец железа 2 помещали в реактор 4 над слоем стеклянной насадки 3. Емкость 1 и реактор 4 термостатировали при температуре опыта. Для проведения окисления в емкость 1 заливали дистиллированную воду и нагревали до температуры опыта. Затем воду вытесняли в реактор 4, в котором в атмосфере водорода находился восстановленный образец железа, нагретый до той же температуры. Момент подачи воды на образец принимался за начало опыта. Выделяющийся водород через обратный холодильник поступал в газовую бюретку. Образец железа в течение опыта был полностью покрыт водой.

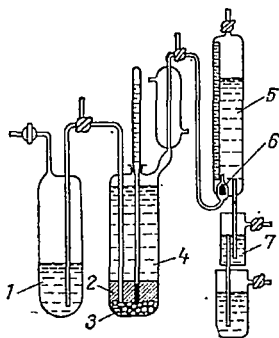


Рис. 10. Установка для изучения кинетики окисления железа водой:

1—емкость для предварительного подогрева воды; 2—образец железа; 3—стеклянная насадка; 4—реактор; 5—газовая бюретка с клапаном (6); 7—емкость с постоянным уровнем жидкости.

Температура в реакторе измерялась термометром и, как правило, в ходе опыта оставалась постоянной с точностью до  $0,1^\circ\text{C}$ . Скорость реакции и степень превращения железа определяли по объему выделившегося водорода с точностью  $\pm 0,5$  мл (в единицах степени превращения  $\pm 5 \cdot 10^{-5}$ ). При этом учитывали колебания атмосферного давления и температуры, поправки на давление водяного столба в газовой бюретке и на давление водяного пара. В начале опыта в течение нескольких десятков секунд происходило вытеснение адсорбированного водорода, поэтому соответствующие данные в расчет не принимали. Температуру опытов варьировали в пределах  $80\text{--}100^\circ\text{C}$ .

## 6.2. Наблюдаемые закономерности окисления железа водой

Типичные кинетические кривые реакции окисления железа водой приведены на рис. 11\*. Кривые имеют вид, характерный

\* Номера образцов в этой главе соответствуют нумерации в табл. 6.1.

для реакций на поверхности раздела твердых фаз: скорость реакции в начале опыта незначительна, затем возрастает, про-

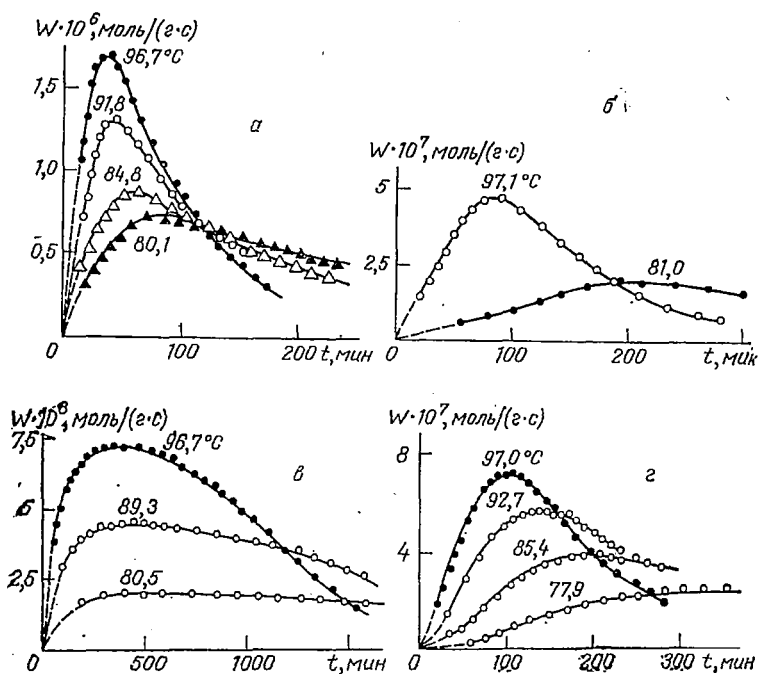


Рис. 11. Кинетические кривые окисления железа водой:  
а—образец 3; б—образец 6; в—образец 7; г—образец 9.

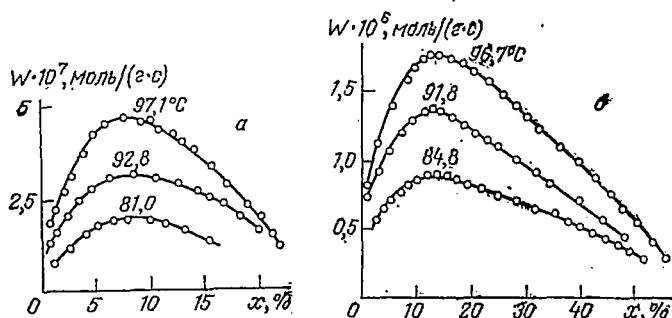


Рис. 12. Зависимость скорости реакции окисления железа от степени превращения:  
а—образец 6; б—образец 3.

ходит через максимум и, наконец, снижается. С повышением температуры максимум на кривых скорость — время становится более резко выраженным и сдвигается в сторону меньших времен.

На рис. 12 представлены данные типичной серии опытов в координатах: скорость реакции — степень превращения железа. При изменении температуры форма ядер фазы твердого продукта реакции и их количество остаются практически постоянными. Действительно, одинаковым степеням превращения на рис. 12 отвечают одни и те же фазы развития реакции. Это не наблюдалось бы при изменении формы ядер или их концентрации.

Количественные выводы можно сделать на основании значений параметров (табл. 6.2), относящихся к моменту достижения максимальной скорости реакции, которому, согласно обсуждавшимся выше моделям, соответствует максимальное значение

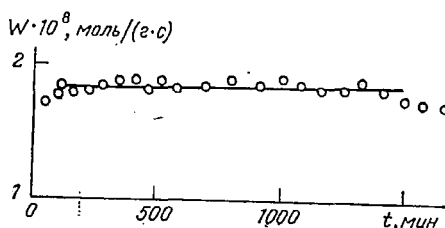


Рис. 13. Кинетическая кривая для реакции окисления железа с добавкой 0,9 мол. %  $K_2O$  при  $90,4^\circ C$ .

поверхности раздела твердых фаз, причем исходная поверхность твердого реагента практически полностью покрыта основаниями ядер.

Данные таблицы показывают, что изученные образцы железа существенно различаются по своей реакционной способности: значения максимальных скоростей реакции для разных образцов различаются на два порядка, времена максимума — на порядок, степени превращения в момент максимума — в несколько раз. Тем не менее для всех образцов, за исключением образца 9, для которого параметры максимума скорости определены приближенно, степень превращения, соответствующая максимальной скорости реакции, не зависит от температуры.

Приведем данные о воспроизводимости результатов. Разброс  $x_{\text{макс}}$  обычно находится в пределах 1% степени превращения; разброс  $t_{\text{макс}}$  и  $W_{\text{макс}}$  — 10% (относительных).

Следует указать на своеобразную форму кинетических кривых для образца 9, содержащего добавку  $K_2O$  (см. рис. 11, г). На этих кривых отсутствует четко выраженный максимум; в области максимума скорости реакции наблюдается плато, так что общий вид кинетических кривых аналогичен виду кривых на рис. 6 для реакций, протекающих во внешнедиффузионной области (см. 4.3.2). При увеличении количества вводимой добавки



Т а б л и ц а 6.2. Значения параметров максимума скорости реакции окисления железа при различных температурах

№ образца	Добавленный окисел	Температура опыта, °С	W <sub>макс.</sub> , мл/(г·мин)	t <sub>макс.</sub> , мин	x <sub>макс.</sub> , %
1	SiO <sub>2</sub>	80,8	0,41	240	13,1
		85,5	0,49	180	11,8
		93,7	0,77	110	11,2
		97,2	0,91	90	11,4
2	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	80,2	0,88	200	27,9
		85,4	1,18	145	26,8
		86,5	1,32	120	24,9
		91,1	1,61	95	24,5
3	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	95,3	1,98	80	27,9
		80,1	1,02	78	13,3
		84,8	1,23	55	11,8
		91,8	1,85	42	12,7
4	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	96,7	2,41	33	12,9
		80,7	1,40	105	21,5
		84,6	1,73	83	22,0
		91,2	2,48	60	22,5
5	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	96,4	3,24	45	21,8
		85,4	1,83	60	20,1
		87,7	2,04	52	19,0
		91,4	2,47	42	19,0
6	—	96,3	3,20	32	18,6
		81,0	0,26	210	7,7
		97,1	0,63	85	7,6
7	MgO	78,2	0,27	250	9,2
		82,4	0,39	180	9,1
		90,3	0,58	115	9,1
		97,2	0,74	80	8,5
8	CaO	85,3	0,22	200	8,5
		91,4	0,32	130	7,8
		97,4	0,45	90	7,9
		80,5	0,026	~ 800	~ 4
9*	K <sub>2</sub> O	89,3	0,058	~ 400	~ 5
		96,7	0,094	330	6,6
		79,8	0,03	810	4,5
		88,8	0,06	365	4,2
10	BaO	97,1	0,11	310	6,5
		97,6	0,11	260	4,7
		80,1	0,34	185	12,1
		87,3	0,56	113	11,9
11	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +K <sub>2</sub> O	97,1	0,99	58	10,1
		77,9	0,33	340	17,5
		85,4	0,54	205	17,3
		92,7	0,79	143	17,8
12	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +K <sub>2</sub> O	97,0	0,99	108	17,1
		79,4	0,17	330	10,5
		83,3	0,21	275	10,8
		89,9	0,34	165	10,0
		97,1	0,49	123	11,3

\* Параметры определены приближенно.

$K_2O$  до 0,9 мол. % эти особенности формы кинетических кривых становятся еще более явными (рис. 13).

Перейдем теперь к анализу полученных результатов.

### 6.3. Определение удельных скоростей реакции

Прежде всего заметим, что значения степени превращения в момент максимума скорости реакции, согласно данным табл. 6.2, составляют  $\sim 10\%$ . Отсюда следует, что ядра фазы твердого продукта представляют объемные образования, а не локализируются в поверхностном монослое.

Поскольку форма ядер неизвестна (прямое наблюдение в данной системе затруднено в связи с пирофорностью образцов), при определении удельных скоростей будем пользоваться формулами для сферических ядер, тем более что расчетные значения удельной скорости реакции мало чувствительны к форме ядер (см. 3.3).

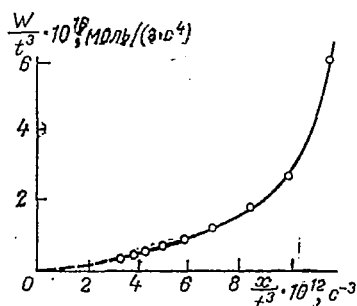


Рис. 14. Проверка применимости уравнения (3.13) для описания кинетики реакции окисления железа водой (образец 3, 84,8 °C).

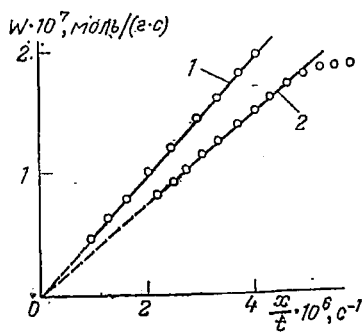


Рис. 15. Проверка применимости уравнения (3.15) для описания кинетики реакции окисления железа водой:

1—образец 1, 85,5 °C; 2—образец 6, 81,0 °C.

В первую очередь определим форму закона образования ядер. Для этой цели можно воспользоваться уравнениями (3.13), (3.15) и (3.16).

Результаты обработки экспериментальных данных по уравнению (3.13) для типичного опыта представлены на рис. 14. Как видно из рисунка, уравнение (3.13) не описывает экспериментальные данные по кинетике окисления железа: экспериментальные точки в координатах  $W/t^3 - n/t^3$  не укладываются на прямые линии. Это означает, что кинетические уравнения (3.9) и (3.10), выведенные на основе экспоненциального закона образования ядер фазы твердого продукта, в рассматриваемом случае неприменимы.

На рис. 15 приведены результаты обработки экспериментальных данных для типичных опытов по уравнению (3.15). Как видно из рисунка, экспериментальные точки во всех случаях укладываются на прямые. Отклонения от линейной зависимости, наблюдающиеся вблизи максимума скорости реакции, по крайней мере качественно соответствуют ожидаемым (в связи с отсутствием учета перекрывания ядер). Однако следует заметить, что для некоторых образцов полученные прямые не проходят через начало координат. Это можно объяснить тем, что в начале реакции уже имеются (или быстро возникают) ядра фазы твердого продукта, обладающие конечными размерами. В кинетическом описании в этом случае нужно модифицировать модель, например, путем введения фиктивного времени роста ядер (до начала реакции), за которое они достигнут размеров, наблюдающихся в начале реакции. Такой подход приводит к результатам, не противоречащим эксперименту [14].

Графики рис. 15 показывают, что для описания процесса образования ядер фазы твердого продукта можно использовать степенную функцию. Тогда кинетика реакции до максимума скорости должна описываться уравнениями вида (3.11), (3.12) и, соответственно, (3.16), а для определения удельных скоростей реакции может быть использовано уравнение (3.22).

Рис. 16 иллюстрирует возможность описания кинетики реакции окисления железа при помощи уравнения (3.16). Как видно из рисунка, соответствующая линейная зависимость соблюдается весьма удовлетворительно, что естественно, так как она включает логарифмическую функцию.

Найденные из графиков рис. 15 и рис. 16 значения  $q$  колеблются в пределах  $1,9 \leq q \leq 2,6$ . Такие малые значения этого коэффициента показывают, что количество ядер в ходе реакции мало изменяется. Определение удельных скоростей реакции по формулам (3.22) и (3.25), т. е. по максимальным скоростям реакции и по значениям  $q$ ,  $n_{\text{макс}}$  и  $t_{\text{макс}}$ , привело к совпадению найденных значений в пределах 20%.

Аналогичные результаты были получены при расчете удельных скоростей реакции по кинетическим данным, полученным на участке после максимума скорости реакции при использовании уравнения (3.26). Соответствующие зависимости графически представлены на рис. 17. Как видно из рисунка, линейные зависимости были получены для случая касания четырех ядер (в плоскости исходной поверхности), что соответствует одной из

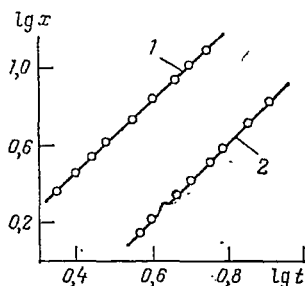


Рис. 16. Логарифмическая анаморфоза степенного уравнения (3.16):  
1—образец 3, 84,8 °С; 2—образец 6, 97,1 °С.

плотнейших упаковок. Отклонения значений удельных скоростей реакции, найденных при использовании уравнения (3.26), от этих величин, определенных из кинетических данных для начального участка кинетической кривой или из максимальной скорости реакции, также не превышали 20%.

Совокупность приведенных данных позволяет предполагать, что основная часть ядер фазы твердого продукта образуется в начальный момент реакции.

Поскольку значения  $h$  были велики (одновременно касание четырех ядер), можно было ожидать также, что перекрывание ядер не вносит существенных изменений в определяемые описанным путем значения удельных скоростей реакции. Расчет кинетики реакции с учетом перекрывания ядер фазы твердого продукта был выполнен на основе уравнений (3.47) или (3.50). При этом использовалось описанное выше фиктивное время роста ядер ( $t_0$ ), определяемое

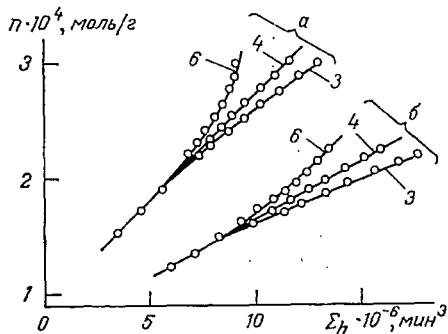


Рис. 17. Проверка применимости уравнения (3.26) для описания кинетики реакции окисления железа водой:

а—образец 7; б—образец 6 (числа на кривых—значения  $h$ ).

из экспериментальных данных для начального участка кинетической кривой по формуле

$$W = \kappa (t_0 + t)^2 \quad (6.1)$$

Физический смысл величины  $t_0$  может быть различным в зависимости от того, образуются ли в действительности ядра с относительно большой скоростью в начальный момент реакции, или их кажущееся возникновение обусловлено наличием остаточных окислов. В то же время его интерпретация несущественна для определения удельных скоростей реакции на поверхности раздела твердых фаз, поскольку величина  $t_0$ , даже будучи эмпирической, может быть определена из экспериментальных данных. С этих позиций  $t_0$  представляет собой время, которое потребовалось бы для образования начальных зародышей, при условии роста последних с постоянной скоростью. Очевидно, что эта величина включает также поправки на отклонения скорости роста ядер в начальный период от постоянной, если такие отклонения имеют место.

Применимость уравнения (6.1) для начального периода реакции иллюстрирует рис. 18. Как видно из рисунка, экспериментальные данные для начального этапа реакции могут быть описаны этим уравнением.

Заметим, что, как было показано выше, экспериментальные данные одновременно описываются и уравнением (3.15). В этом нет противоречия, так как параметрическое уравнение (3.15) применимо для описания свойств рассматриваемой модели. Тем не менее, применение уравнения (6.1) является предпочтительным, так как оно позволяет найти значение константы  $\kappa$  из экспериментальных данных. Знание этой константы дает возможность использовать для определения удельной скорости реакции дополнительный независимый метод — уравнение (3.58).

Применим теперь для описания кинетики реакции окисления железа водой более строгое уравнение (3.47), выведенное с учетом перекрывания ядер фазы твердого продукта в процессе их роста. Процедура использования этого уравнения была описана в главе 3. Там же был проиллюстрирован подбор значений параметров  $a$  и  $\sigma$  для реакции окисления железа.

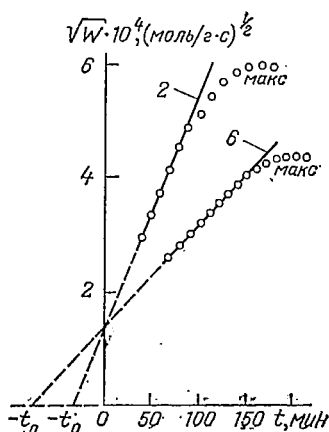


Рис. 18. Кинетические кривые для реакции окисления железа водой в координатах уравнения (6.1) (числа на кривых — номер образца).

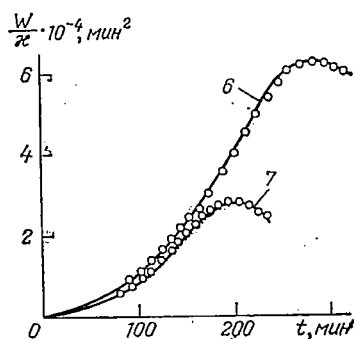


Рис. 19. Расчетные кинетические кривые для реакции окисления железа водой с учетом перекрывания ядер (числа на кривых — номер образцов, точки — экспериментальные).

На рис. 19 представлены кинетические кривые для типичных опытов по окислению железа водой. Кривые получены расчетом по уравнению (3.47) с подобранными значениями параметров  $a$  и  $\sigma$ , точки нанесены по результатам эксперимента. Как видно из рисунка, уравнение (3.47) может быть использовано для описания кинетики реакции окисления железа. Однако следует отметить, что для образцов, содержащих добавки основных окислов, расхождения между расчетными кривыми и экспериментальными данными возрастают. В частности, при введении добавки  $K_2O$  удается описать только участок кинетической кривой

до максимума скорости реакции, так как в дальнейшем кинетическая кривая образует плато (см. рис. 11,  $\sigma$ ).

Параметры  $a$  и  $\sigma$  характеризуют неравномерность касания ядер в процессе роста (см. 3.4) и в соответствии с этим (поскольку скорость роста постоянна) неравномерность распределения ядер на поверхности исходного твердого тела. Значения этих параметров для температуры  $80^\circ\text{C}$  приведены в табл. 6.3.

Таблица 6.3. Параметры функции распределения ядер фазы твердого продукта на поверхности железа (реакция окисления железа)

№ образца	$a$ , мкм	$\sigma$ , мкм	№ образца	$a$ , мкм	$\sigma$ , мкм
1	150	40	8	170	40
2	160	25	9	720	80
3	70	20	10	690	50
4	100	15	11	150	25
5	50	20	12	150	45
6	250	20	13	170	45
7	160	30			

Из таблицы видно, что значения параметра  $a$  варьируют в широких пределах, и даже для образцов 3—5, содержащих добавку одного и того же окисла  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , различаются вдвое. Повидимому, этот параметр в значительной мере зависит от «биографических» особенностей образцов. Можно, однако, указать на тенденцию к возрастанию параметра  $a$  при введении добавок основных окислов (образцы 8—10).

Относительно более интересны значения параметра  $\sigma$ , непосредственно характеризующего равномерность распределения ядер на поверхности исходного твердого тела. С возрастанием величины  $\sigma$  нормальная кривая распределения становится более полой, что в рамках данной модели отвечает более неравномерному распределению ядер на исходной поверхности. Как видно из данных табл. 6.3, значения параметра  $\sigma$  для образцов, не содержащих добавок основных окислов, близки. Это означает, что, несмотря на существенные изменения общей удельной поверхности и поверхности железа в образцах, характер распределения ядер мало изменяется.

Для образцов 8—10, содержащих добавки основных окислов, неравномерность распределения ядер на поверхности твердого реагента явно усиливается, причем в тем большей степени, чем резче выражены основные свойства добавляемого окисла. Образцы 11—13, содержащие добавки  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{K}_2\text{O}$ , характеризуются промежуточными значениями параметра  $\sigma$ ; для образца 11, содержащего избыток окиси алюминия, значение  $\sigma$  близко к

значениям этого параметра для образцов 3—5, содержащих добавку только  $Al_2O_3$ .

Таким образом, увеличение основности добавляемых окислов приводит к более неравномерному распределению ядер. Можно предполагать, что в образцах, содержащих основные окислы, возрастает и неоднородность поверхности железа, что может существенно влиять на его каталитические свойства.

На основе полученных данных могут быть определены поправки к значениям удельных скоростей реакции, связанные с учетом перекрывания растущих ядер. Значения удельных скоростей реакции, полученные из максимальных скоростей по уравнению (3.25) и с учетом перекрывания ядер, представлены в табл. 6.4.

Таблица 6.4. Удельные скорости [в моль/(см<sup>2</sup>·мин)] реакции окисления железа водой, рассчитанные по уравнению (3.25) и с учетом перекрывания ядер

№ образца	Температура, °С	$W_{уд} \cdot 10^{10}$		№ образца	Температура, °С	$W_{уд} \cdot 10^{10}$	
		по (3.25)	с учетом перекрывания ядер			по (3.25)	с учетом перекрывания ядер
1	80,8	7,1	8,3	7	78,2	3,9	4,3
	85,5	8,5	10		82,4	5,6	6,3
	93,7	13	16		90,3	8,3	9,3
	97,2	16	18		97,2	11	12
2	80,2	5,8	6,0	8	85,3	3,5	3,5
	85,4	7,8	8,0		91,4	5,1	5,1
	86,5	8,6	8,8		97,4	7,1	7,1
	91,1	10,6	10,9		9	80,5	1,1
95,3	13,0	13,3	89,3	2,4		2,5	
3	80,1	5,5	6,3	10	96,7	3,9	4,0
	84,8	6,6	7,6		79,8	0,7	0,7
	91,8	10	11		88,8	1,3	1,3
	96,7	13	15		97,1	2,3	2,3
4	80,7	6,0	6,4	11	80,1	3,7	3,8
	84,6	7,4	7,9		87,3	6,1	6,2
	91,2	10,6	11,2		97,1	10,8	11,0
	96,4	14	15		12	77,9	3,6
5	85,4	7,2	9,0	85,4		5,9	6,6
	87,7	8,0	10	92,7		8,6	9,5
	91,4	10	12	97,0		11	12
	96,3	13	16	13	79,4	2,9	3,1
6	81,0	4,9	4,9		83,3	3,6	3,9
	97,1	12	12		89,9	5,8	6,3
					97,1	8,4	9,1

Из данных табл. 6.4 видно, что учет перекрытия ядер фазы твердого продукта для реакции окисления железа водой не приводит к существенным изменениям удельных скоростей реакции, следовательно, последние могут быть рассчитаны, исходя из приближенных моделей без учета перекрытия ядер.

Близкие к приведенным в таблице значения удельных скоростей реакции были получены также расчетом по уравнению (3.58), в котором коэффициент  $\chi$  определялся из экспериментальных данных для начального участка кинетической кривой по уравнению (6.1). Отклонения значений удельных скоростей реакции, найденных по уравнению (3.58), от приведенных в табл. 6.4 не превышали 30%.

Таким образом, различные методы определения удельных скоростей реакции окисления железа водой приводят к близким значениям. Для реакции окисления железа водой значения удельных скоростей реакции имеют порядок  $10^{-9}$  моль/(см<sup>2</sup>·мин), или  $10^{-11}$  моль/(см<sup>2</sup>·с).

#### **6.4. Макрокинетика реакции окисления железа водой**

Рассмотрим теперь возможный вклад различных стадий в наблюдаемую кинетику реакции окисления железа водой. В указанном процессе можно выделить следующие последовательные стадии.

1. Диффузия жидкого реагента к внешней поверхности зерен образца железа.

2. Диффузия жидкого реагента к внутренней поверхности (в порах зерен) образца железа.

3. Диффузия жидкого реагента через слой окисла к поверхности раздела твердых фаз, реагента и продукта реакции.

4. Хемосорбция воды на поверхности железа (поверхности раздела твердых фаз).

5. Собственно реакция на поверхности раздела твердых фаз.

6. Совокупность стадий диффузии образующегося в ходе реакции водорода от поверхности раздела твердых фаз и его десорбции с этой поверхности.

При протекании реакции окисления в диффузионной области возможны также механизмы, включающие, например, стадию диффузии ионов железа по вакантным узлам решетки. Остановимся прежде всего на возможности реализации этих диффузионных механизмов. В указанном случае реакция будет заметно тормозиться за счет процессов диффузии в твердом теле. Тогда в начальный период реакция должна протекать во внешнекинетической области, для которой характерны быстрый рост скорости и последующий быстрый спад, так что максимальная скорость реакции достигается при весьма малых степенях превращения — порядка монослоя (см. 4.3.8).



Рассмотрение качественных особенностей кинетики реакции окисления железа водой показывает, что наблюдаемые закономерности реакции существенно отличаются от описанных: наблюдается значительный индукционный период (рис. 11); максимальные скорости реакции достигаются при степенях превращения порядка десятков процентов (табл. 6.2). Следовательно, сильное диффузионное торможение (в твердой фазе) маловероятно.

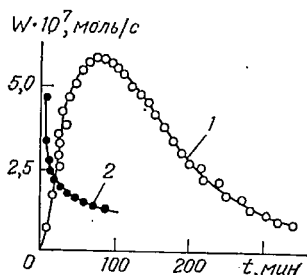


Рис. 20. Кинетические кривые окисления железа водой при 97 °С (1) и водяным паром при 150 °С (2).

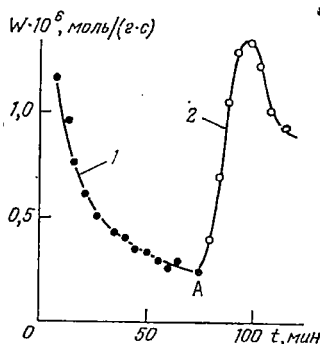


Рис. 21. Кинетические кривые последовательного окисления железа водяным паром при 150 °С (1) и водой при 100 °С (2).

Наиболее наглядно влияние рассматриваемых диффузионных стадий может быть проиллюстрировано при сопоставлении закономерностей кинетики окисления железа водой и водяным паром (рис. 20). Как видно из рисунка, характер кинетических кривых совершенно различен: при окислении железа водяным паром наблюдается типичная (качественно) кривая, характерная для процесса, лимитирующегося диффузией в твердом теле, в то время как окислению железа водой соответствует «нормальная» кинетическая кривая топохимической реакции.

Обращает на себя внимание тот факт, что скорости окисления водой и водяным паром соизмеримы, несмотря на значительную разницу в температурах реакции. Более того, начиная с некоторых степеней превращения, скорость окисления водой превышает скорость окисления водяным паром. В этом плане представляют интерес результаты эксперимента, представленные на рис. 21.

В рассматриваемом опыте окисление водяным паром проводили, как и ранее, в проточном дифференциальном реакторе. На рисунке мы видим фрагмент типичной кинетической кривой окисления железа водяным паром. В точке А скорость подачи воды в реактор резко увеличивали, так чтобы предшествующий образцу испаритель не срабатывал и вместо водяного пара на

образец железа поступала вода при температуре, близкой к  $100^{\circ}\text{C}$ . При этом температура в реакционной зоне быстро снижалась до  $95\text{--}100^{\circ}\text{C}$ , а скорость реакции окисления возрастала, как это видно на рис. 21.

Приведенные данные наглядно показывают, как переход от водяного пара к воде в качестве окисляющего агента снимает диффузионное торможение, что приводит к резкому увеличению наблюдаемой скорости реакции.

Обратимся теперь к количественным данным. Оценки скорости процессов диффузии железа через слой продукта для данной реакционной системы имеются лишь для высоких температур (порядка  $1000^{\circ}\text{C}$ ), так что результаты экстраполяции к низким температурам окисления следует рассматривать как ориентировочные. Тем не менее, расчеты по данным [15] показывают, что скорости процессов диффузии при температурах окисления железа на несколько порядков меньше максимальных скоростей окисления. Диффузионные процессы, следовательно, не могут обеспечить протекание реакции с наблюдаемой скоростью. Это означает, что образующаяся при окислении водой пленка частично гидратированного окисла имеет значительную пористость, так что вода проникает к поверхности раздела твердых фаз, на которой локализована реакция, через поры, а стадия диффузии в объеме твердого продукта не оказывает влияния на наблюдаемую кинетику реакции.

Приведенные соображения относятся, однако, к начальному этапу процесса. Между тем, с увеличением толщины слоя твердого продукта реакции вероятность диффузионного торможения возрастает. Следовательно, требуется также оценить его влияние на наблюдаемую кинетику процесса и на более поздних стадиях, в частности, после максимума скорости реакции.

Первым доводом в пользу отсутствия такого влияния является совпадение значений удельных скоростей реакции, определенных из данных, полученных до и после максимума скорости реакций (см. 6.3). Количественная оценка может быть дана следующим образом. Как указывалось, в области максимума скорости реакции образуется сплошной слой твердого продукта. Тогда при одинаковых степенях превращения толщина этого слоя будет одинакова (если заданная степень превращения относится к участку после максимума скорости реакции), и соотношение скоростей реакции, полученных при различных температурах, будет равно соотношению удельных скоростей при отсутствии влияния диффузионного торможения. Если же реакция тормозится диффузией в твердом теле, то скорости реакции будут уменьшаться по мере увеличения толщины слоя твердого продукта, т. е. по мере увеличения степени превращения. При этом влияние диффузионного торможения, очевидно, будет зависеть от температуры. Итак, если диффузионное торможение отсутствует, то значения наблюдаемой энергии активации процес-

са, определенные по скоростям реакции при одинаковых степенях превращения, будут совпадать со значениями, найденными по удельным скоростям реакции. При наличии диффузионного торможения полученные таким путем значения энергии активации по мере увеличения степени превращения будут изменяться от значений, характерных для кинетической области протекания реакции, до значений энергии активации диффузии.

На рис. 22 представлены зависимости скорости реакции окисления железа водой при заданных степенях превращения от температуры. Интервал степени превращения составлял 10—40%.

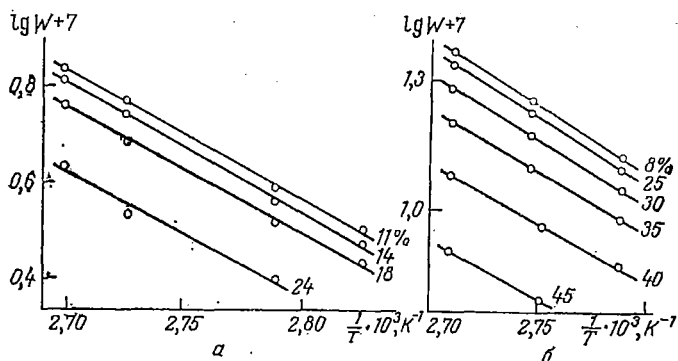


Рис. 22. Зависимость скорости реакции окисления железа водой при заданных степенях превращения от температуры:  
а—образец 1; б—образец 5 (числа на кривых—степень превращения в %).

Рисунок наглядно показывает, что значения наблюдаемой энергии активации остаются постоянными для всего интервала степеней превращения. Соответствующий расчет по уравнению Аррениуса приводит к значению 14 ккал/моль, равному энергии активации, определенной по удельным скоростям реакции. Учитывая, что энергия активации диффузии железа составляет около 30 ккал/моль, можно сделать вывод, что влияние процессов диффузии в твердом теле на кинетику реакции не наблюдается и после образования сплошного слоя твердого продукта реакции.

Таким образом, процессы диффузии в твердом теле не влияют на наблюдаемую кинетику реакции окисления железа водой, хотя при окислении водяным паром их влияние весьма существенно. Эти же данные показывают, что процессы диффузии водорода через слой твердого продукта к внешней поверхности зерен (от поверхности раздела твердых фаз) также не влияют на наблюдаемую кинетику реакции окисления железа водой.

Рассмотрим теперь влияние других физических стадий на наблюдаемую кинетику реакции.

Специфика реакции — наличие жидкого реагента и газообразного практически нерастворимого в нем продукта (вода и водород), относительно большие размеры пор образцов (около 1000 Å) и особенности методики (образцы железа погружены в воду) позволяют считать, что процесс переноса воды к внешней поверхности зерен не влияет на наблюдаемую кинетику реакции.

Аналогичный вывод о диффузии внутри пор (перенос к внутренней поверхности зерен) может быть подкреплён путем сопоставления с макрокинетикой стационарного гетерогенно-каталитического процесса, как это рекомендуется в первой части книги (см. 4.3.3). Для этой цели используем данные [16] о влиянии внутридиффузионного торможения на кинетику дегидратации этилового спирта на  $\alpha$ - и  $\gamma$ -окислах алюминия.

Удельные скорости реакции окисления железа водой, как указывалось, составляют  $10^{-11}$  моль/(см<sup>2</sup>·с), диаметр пор железа — около 1000 Å, размеры зерен железа — около 0,2 см. Для реакции дегидратации этилового спирта на  $\alpha$ -окиси алюминия значения удельной скорости реакции близки к приведенным, средний радиус пор — около 200 Å, размеры зерен — около 0,5 см. При этом дегидратация этилового спирта протекала в кинетической области и для перехода во внутридиффузионную область потребовалось увеличение удельной скорости реакции на два порядка при одновременном уменьшении среднего радиуса пор до 60 Å.

Из приведенных данных следует, что для системы железо — вода — водород, в которой скорости процессов диффузии существенно выше, чем в описанных системах гетерогенного катализа, не должно наблюдаться заметное влияние внутридиффузионного торможения.

Далее следует рассмотреть возможное влияние стадии хемосорбции воды на поверхности раздела твердых фаз. При этом следует иметь в виду, что продукт реакции окисления железа — водород образуется на поверхности раздела твердых фаз, так что в предельном случае стадия хемосорбции может представлять собой адсорбционное вытеснение хемосорбированного водорода с поверхности раздела твердых фаз. Если процессы хемосорбции обычно протекают с высокой скоростью, то скорость процесса адсорбционного вытеснения может быть и относительно малой, во всяком случае, она всегда будет меньше скорости хемосорбции. В связи со сказанным требуется экспериментальная оценка влияния стадии хемосорбции на наблюдаемую кинетику реакции. Для такой оценки могут быть использованы данные о скорости выделения водорода в начале реакции при пуске воды на образец железа. Напомним, что исходные образцы железа «насыщены» водородом и при пуске воды находятся в атмосфере водорода. Скоростью реакции в начале опыта можно пренебречь. Тогда скорость выделения водорода после пуска воды на образец

есть скорость интересующего нас процесса адсорбционного вытеснения водорода водой.

Полученные экспериментальные данные показывают, что скорость адсорбционного вытеснения водорода водой по крайней мере на два порядка больше максимальной скорости реакции окисления. Отсюда следует, что хемосорбция воды на поверхности железа (поверхность раздела твердых фаз) не лимитирует процесс окисления железа водой.

Таким образом, рассмотрение роли физических стадий в наблюдаемой кинетике реакции окисления железа водой показывает, что ни одна из этих стадий не является лимитирующей: скорость суммарного процесса определяется, следовательно, скоростью собственно реакции на поверхности раздела твердых фаз; реакция окисления железа водой в изученных условиях протекает в кинетической области.

Некоторые осложнения возникают для образцов, содержащих добавку  $K_2O$ . В ходе окисления добавка  $K_2O$  частично растворяется в воде, так что изменяется рН окисляющего раствора и, соответственно, скорость окисления. Специальные опыты показали, что наблюдающиеся изменения рН раствора существенно меньше влияют на наблюдаемую скорость реакции окисления, чем введение добавки в образец. Однако нужно учесть, что скорость отвода образующейся щелочи может быть существенно меньше скорости ее растворения. В этом случае концентрация щелочи у поверхности зерна (включая и внутреннюю поверхность) может значительно превысить ее концентрацию в объеме раствора, что приведет к существенному снижению наблюдаемой скорости реакции. Таким путем получим своеобразную макрокинетическую область, в значительной мере аналогичную внешнедиффузионной области.

Без специального эксперимента трудно судить, в какой мере скорость отвода образующейся щелочи оказывает влияние на наблюдаемую кинетику реакции. Однако, в соответствии со сказанным, следует считаться с тем, что удельные скорости реакции окисления железа водой для образцов, содержащих добавки щелочных окислов, могут быть заниженными.

### **6.5. Влияние добавок на реакционную способность железа**

Найденные значения удельных скоростей реакции окисления железа водой могут быть использованы для получения информации о различных особенностях этой реакции. В частности, можно дать количественную оценку влияния добавок на реакционную способность железа в реакции окисления.

Прежде всего рассмотрим температурную зависимость удельных скоростей реакции и сопоставим значения наблюдаемой

энергии активации при окислении образцов, содержащих различные добавки.

Температурная зависимость удельных скоростей реакции окисления железа представлена на рис. 23 в координатах уравнения Аррениуса. Как видно из данных рисунка, температурная зави-

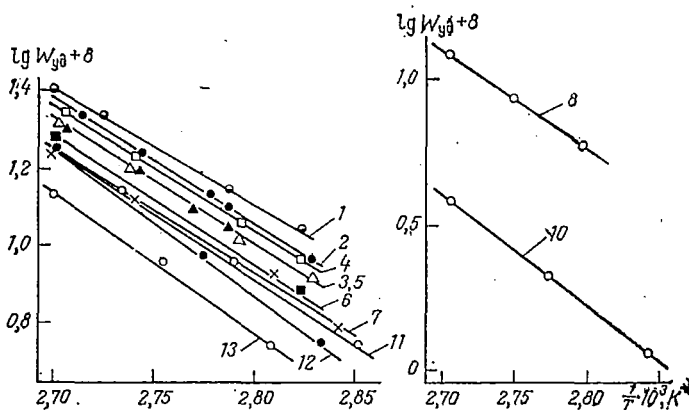


Рис. 23. Температурная зависимость удельных скоростей реакции окисления железа водой (числа на прямых — номера образцов).

симость удельных скоростей реакции во всех случаях описывается уравнением Аррениуса. Полученные значения наблюдаемой энергии активации приведены в табл. 6.5.

Т а б л и ц а 6.5. Наблюдаемые энергии активации реакции окисления железа водой

№ образца	Добавляемый окисел	$E$ , ккал/моль	№ образца	Добавляемый окисел	$E$ , ккал/моль
1	$\text{SiO}_2$	13,0	8	$\text{CaO}$	14,2
2	$\text{V}_2\text{O}_5$	13,8	9	$\text{K}_2\text{O}$	20,5
3	$\text{Al}_2\text{O}_3$	14,2	10	$\text{BaO}$	18,1
4	$\text{Al}_2\text{O}_3$	13,9	11	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{O}$	15,4
5	$\text{Al}_2\text{O}_3$	13,3	12	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{O}$	13,5
6	—	14,6	13	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{O}$	16,1
7	$\text{MgO}$	13,0			

Как видно из данных таблицы, для большинства образцов наблюдаемая энергия активации не зависит от природы добавки и составляет  $14 \pm 1$  ккал/моль. Для образцов, содержащих щелочные добавки, наблюдаемая энергия активации реакции окисления железа водой несколько возрастает (до 20 ккал/моль для образца, содержащего добавку  $\text{K}_2\text{O}$ ). Однако учитывая растворение добавки и возможное влияние pH раствора на скорость реакции окисления, обсуждавшееся в предыдущем разделе,

трудно сказать, обусловлено ли столь малое изменение энергии активации физическими причинами или изменением соотношения между скоростями процессов растворения и диффузии щелочи с температурой. В целом можно констатировать, что введение добавок окислов различной природы не приводит к существенным изменениям наблюдаемой энергии активации реакции окисления железа водой.

Рассмотрим теперь влияние добавок непосредственно на реакционную способность железа. Для этой цели надо сопоставить значения удельных скоростей реакции с какими-либо «элементными» свойствами добавок. Выбор такого свойства (ионизационный потенциал, ионный радиус, работа выхода электрона и т. п.) может быть проведен произвольно, поскольку практически все они коррелируют между собой.

На рис. 24 представлена зависимость удельных скоростей реакции окисления железа при средней температуре экспериментов  $90^\circ\text{C}$  от радиуса катиона добавки. Для расчета последней величины была использована таблица ионных радиусов, составленная Беловым и Бокием [17].

В значения ионных радиусов была внесена поправка на координационное число катиона в соответствующем окисле. Для ионов с переменной валентностью был использован радиус катиона той валентности, которая соответствует его состоянию в исходном образце железа (например,  $V^{4+}$  для образца 2). Для сравнения на график нанесены данные для образца, не содержащего добавок, причем предполагалось, что свойства поверхности раздела в этом случае связаны с присутствием слоя закиси железа, т. е. для этого образца в качестве радиуса катиона был принят радиус иона  $Fe^{2+}$ .

Рис. 24 показывает, что зависимость удельных скоростей реакции окисления железа водой от радиуса катиона вводимых окислов близка к линейной. Этой зависимости соответствует эмпирическое уравнение вида

$$W_{уд} = (17,5 - 11,8 r) e^{-14000/RT} \cdot 10^{-10} \text{ моль}/(\text{см}^2 \cdot \text{мин}) \quad (6.2)$$

позволяющее рассчитать удельную скорость реакции окисления железа водой в зависимости от радиуса катиона вводимого окисла.

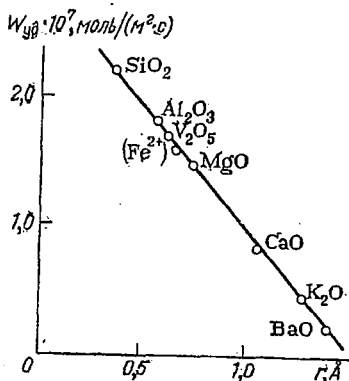


Рис. 24. Зависимость удельных скоростей реакции окисления железа водой при  $90^\circ\text{C}$  от радиуса катиона добавленного окисла.

Однако надо заметить, что несмотря на эмоциональную привлекательность линейной зависимости рис. 24, ее общее значение маловероятно. Эту линейную зависимость скорее следует рассматривать как аппроксимацию более сложной функции (в данном случае, по-видимому, близкой к гиперболической). Действительно, если учесть обсуждавшиеся особенности кинетики реакции окисления железа для образцов, содержащих добавки растворимых окислов щелочного характера, то можно предположить, что точки, соответствующие этим окислам, на графике несколько занижены. Если это так, то после внесения соответствующих поправок линейная зависимость на рис. 24 слегка «искривится», приближаясь к гиперболической.

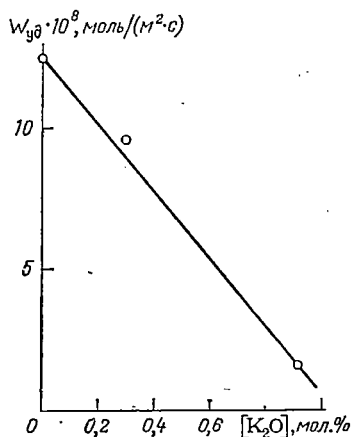


Рис. 25. Зависимость реакционной способности железа от количества добавки  $K_2O$ .

Тем не менее не возникает сомнений в том, что график на рис. 24 показывает единую для всех изученных добавок закономерную зависимость реакционной способности железа от природы добавки. В пределах изученного ряда окислов реакционная способность железа монотонно возрастает с ослаблением электронодонорных свойств металла, входящего в окисел. Интересно, что принятое деление указанных добавок на «структурные» ( $Al_2O_3$ ,  $V_2O_5$ ,  $SiO_2$ ) и «химические» ( $K_2O$ ,  $BaO$  и т. п.) не выдерживает количественной проверки, поскольку зависимость реакционной способности железа от природы добавки оказалась единой и для «химических» и для «структурных» добавок.

Рассмотрим также некоторые зависимости частного характера, в том числе зависимость реакционной способности от количества введенных добавок и особенности влияния добавок на закономерности образования ядер фазы твердого продукта.

В ряду изученных образцов варьировалось содержание добавок окиси алюминия и окиси калия в смеси с окисью алюминия. Приведенные выше результаты (см. табл. 6.4, а также рис. 23) показывают, что изменение содержания окиси алюминия в довольно широких пределах (0,8–6,1 мол. %) практически не сказывается на реакционной способности железа. Изменение содержания окиси калия, напротив, существенно влияет на реакционную способность железа.

На рис. 25 представлена зависимость реакционной способности железа в реакции окисления водой от количества окиси калия. При построении рисунка использованы данные для образ-



цов, содержащих 0,9 и 0,6 мол. %  $K_2O$  и для образцов, содержащих добавки  $K_2O$  в смеси с  $Al_2O_3$ . Для последних образцов за эффективное количество  $K_2O$  принимали разность между его содержанием и количеством введенной окиси алюминия.

Как видно из рисунка, зависимость реакционной способности железа от количества введенной окиси калия также оказывается в первом приближении линейной. При этом следует подчеркнуть, что характеризующие реакционную способность удельные скорости реакции отнесены не к общей поверхности образца, а к удельной поверхности железа, так что изменение доли железа на поверхности при изменении количества введенной  $K_2O$  не влияет на найденную закономерность.

Рассмотрим теперь кратко особенности влияния добавок на закономерности образования ядер фазы твердого продукта реакции. Как отмечалось выше, для всех изученных образцов ядра образуются по степенному закону, т. е. введение добавок не меняет вид временной зависимости скорости образования ядер. Для данной реакционной системы это является естественным, поскольку уравнения степенного закона дают лишь формальное описание кинетики реакции. В принципе, введение добавок может изменить характер закона образования ядер, как это наблюдалось при восстановлении пятиоксида ванадия, где добавки даже небольших количеств платины изменяли вид закона образования ядер от степенного к экспоненциальному [18].

Дополнительная информация может быть получена при использовании формулы (3.56), позволяющей найти количество ядер фазы твердого продукта в момент максимума скорости реакции ( $N_{\text{макс}}$ ). Поскольку для данной реакционной системы количество ядер в ходе процесса окисления практически не изменяется, величина  $N_{\text{макс}}$ , отнесенная к единице поверхности железа в исходном образце, будет характеризовать концентрацию зародышей (или потенциальных зародышей) на исходной поверхности железа —  $c_N$ .

Из формулы (3.56) имеем

$$c_N = \frac{\pi^2 d^2 S_g^2}{144 M^2 n_{\text{макс}}^2} \quad (6.3)$$

Исходя из соображений, изложенных в разделе 3.4, в качестве величины  $n_{\text{макс}}$  в формуле (6.3) целесообразно использовать исправленные значения, определяемые по формуле

$$n_a = \frac{1}{3} \kappa a^3 \quad (6.4)$$

Тогда выражение (6.3) запишется в виде

$$c_N = \frac{\pi^2 d^2 S_g^2}{16 M^2 \kappa^2 a^6} \quad (6.5)$$

Полученные описанным путем значения концентрации зародышей на исходной поверхности железа в изученных образцах приведены в табл. 6.6. В таблице даны относительные значения величины  $c_N$  по сравнению с соответствующей величиной для образца 6, не содержащего добавок. Представлены также значения величин  $n_a$  и для сравнения — значения  $n_{\text{макс}}$ , определенные непосредственно из экспериментальных данных.

Таблица 6.6. Влияние добавок на концентрацию потенциальных зародышей на поверхности железа

№ образца	Добавка	$n_{\text{макс}} \cdot 10^3$ , моль/г	$n_a \cdot 10^3$ , моль/г	$c_N$ , отн. ед.
1	SiO <sub>2</sub>	2,1	1,3	0,8
2	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	4,7	2,9	1
3	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,3	1,5	6
4	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,9	2,7	3
5	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,4	2,0	6
6	—	1,4	1,0	1
7	MgO	1,6	1,2	1
8	CaO	1,5	0,6	4
9	K <sub>2</sub> O	0,9	0,8	0,3
10	BaO	0,8	0,6	2
11	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +K <sub>2</sub> O	2,1	1,3	2
12	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +K <sub>2</sub> O	3,1	1,3	2
13	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +K <sub>2</sub> O	1,8	1,9	1

Приведенные данные показывают, что добавки Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и щелочноземельных окислов приводят к увеличению концентрации потенциальных зародышей, а добавки окиси калия — напротив к ее снижению. Интерпретация этих результатов, естественно, требует детального исследования. Качественно можно предполагать, что для различных добавок проявляется действие разных факторов. В частности, окислы щелочноземельных металлов, по-видимому, действительно способствуют образованию более дефектной решетки железа при восстановлении из окислов. Влияние окиси калия может быть и кажущимся, связанным с обсуждавшимся выше возможным уменьшением скорости реакции (а соответственно, и степени превращения в момент максимума скорости реакции), которое обусловлено недостаточной скоростью процесса переноса щелочи от поверхности образца. Влияние окиси алюминия, по-видимому, связано с ее сильным структурообразующим действием. В самом деле, общая удельная поверхность образцов, содержащих добавку окиси алюминия, достигает 20 м<sup>2</sup>/г (см. табл. 6.1). Это означает, что толщина «стенки» между смежными порами становится порядка 100 атомных слоев. Можно ожидать, что такое резкое увеличение дисперсности железа приведет к увеличению концентрации различных дефектов, в том числе структурных.

Независимо от того, подтверждаются ли в дальнейшем эти качественные объяснения, очевидно, что получаемая таким путем информация об особенностях влияния добавок на кинетику топочимической реакции заслуживает внимания.

Резюмируя изложенное в настоящей главе, можно констатировать, что применение подхода, развитого в первой части книги, к реакции окисления железа водой дало удовлетворительные результаты. Отвлекаясь от частных закономерностей, подчеркнем важнейший результат — получена количественная зависимость реакционной способности железа в реакции окисления водой от природы добавки. В пределах изученной группы добавок окислов эта зависимость аппроксимировалась линейной функцией свойств катиона окисла (в данном случае ионного радиуса). Хотя этот результат можно рассматривать в качестве первого приближения, наличие единой закономерности для всех изученных добавок несомненно. Таким образом, использование развиваемого подхода для решения одной из важнейших задач кинетического анализа топочимических реакций — оценки относительной реакционной способности — можно считать успешным.

Можно указать также, что наблюдавшиеся частные зависимости (влияние количества вводимой добавки, вид температурной зависимости удельных скоростей реакции и т. п.) не противоречили общим физическим законам и представлениям. Такое согласие, конечно, не является доводом в пользу корректности развиваемых представлений, однако, в противном случае эта корректность оказалась бы под сомнением.

Рассмотрение особенностей макрокинетики реакции окисления железа водой показало, что реакция протекает в кинетической области. В следующих главах мы встретимся с более сложной макрокинетической «обстановкой», при которой наблюдаемая кинетика топочимической реакции осложняется влиянием стадий переноса вещества как в газовой, так и в твердой фазе.

## ЛИТЕРАТУРА

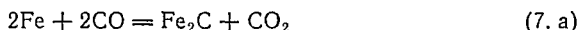
1. Архаров В. И. Окисление металлов. М., Metallurgizdat, 1948.
2. Lippenbom V. Y., J. Elektrochem. Soc., 105, № 6, 322 (1958). Shirkko F. J., Douglas D., J. Phys. Chem., 60, 1519 (1956). Evans J. R., Wanklyn J. N., Nature, 162, 27 (1948). Miller P. D., Ward J. J., Steivart O. M., Peoples R. S., Paper Am. Soc. Mech. Engrs, 1957, № A-184.
3. Розовский А. Я., Башкиров А. Н., Каган Ю. Б., Покровская Е. Г., Кинетика и катализ, 2, 830 (1961).
4. Еппетт Р. Н., Вгипауег S., J. Am. Chem. Soc., 59, 310, 1553 (1937); 62, 1732 (1940).
5. Кореневская Ф. В., Розовский А. Я., Кинетика и катализ, 5, 570 (1964); 7, 1100 (1966).
6. Башкиров А. Н., Каган Ю. Б., Крюков Ю. Б., Локтев С. М., Изв. АН СССР, ОТН, 1956, с. 106.

7. Verwey E. J. W., de Boer J. H., *Rev. trav. chem.*, 55, 531 (1936).  
Verwey E. J. W., Heilmann E. L., *J. Chem. Phys.*, 15, 174 (1947).  
Nielsen A., *Advances in Catalysis*, 5, 1 (1953).
8. Nielsen A. *An Investigation on promoted Iron Catalysts for the Synthesis of Ammonia*. Copenhagen, 1956, p. 162. Hofer L. J. E., *Catalysis*. New York, vol. 4, 1956, p. 373.
9. Лебедева М. М., Розовский А. Я., Кореневская Ф. В., *Кинетика и катализ*, 7, 1052 (1965); 9, 35 (1968). Лебедева М. М., Розовский А. Я., Башкиров А. Н., *Кинетика и катализ*, 6, 619 (1965).
10. Сторч Г., Голамбик Н., Андерсон Р. *Синтез углеводородов из окиси углерода и водорода*. М., Издательский центр, 1954.
11. Егубаев С. Х., Рогожина С. А., Кузнецов Д. А., Зубова И. Е., *Кинетика и катализ*, 6, 754 (1965).
12. Dru M. E., Oosthuizen G. J., *J. Catalysis*, 11, 18 (1968).
13. Розовский А. Я., *Кинетика и катализ*, 3, 894 (1962).
14. Лебедева М. М., Розовский А. Я., *Кинетика и катализ*, 9, 1218 (1968).
15. Тихомиров В. И., *Учен. зап. ЛГУ*, вып. 17, № 227, 163 (1957). Nitschel L., Mehl R. F., Birchenall C. E., *J. Metals*, 5, 827 (1953).
16. Розовский А. Я., Щекин В. В., Покровская Е. Г., *Кинетика и катализ*, 1, 464 (1960). Прокофьева В. П., Розовский А. Я., Щекин В. В., *Труды института нефти АН СССР*, 12, 253 (1958).
17. Боквй Г. Б., *Кристаллохимия*. М., изд-во МГУ, 1960.
18. Ильченко Н. И., *Кинетика и катализ*, 8, 215 (1967).

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТВЕРДОГО ВЕЩЕСТВА С ГАЗОМ.  
РЕАКЦИЯ ВО ВНЕШНЕКИНЕТИЧЕСКОЙ И ДИФфуЗИОННОЙ ОБЛАСТЯХ  
(КАРБИДИРОВАНИЕ ЖЕЛЕЗА ОКИСЬЮ УГЛЕРОДА)**

### 7.1. Введение

Реакция карбидирования железа окисью углерода



протекающая во внешнекинетической и диффузионной областях, отличается от многих реакций с подобной макрокинетикой, таких как реакции окисления металлов и сплавов, тем, что один из продуктов реакции карбидирования (двуокись углерода) выделяется в газовую фазу. Это позволяет проводить исследование кинетики реакции в выгодных условиях — в проточном дифференциальном реакторе с непрерывным определением скорости реакции по составу потока газа, прошедшего через слой твердого реагента. Именно поэтому реакция карбидирования железа окисью углерода является удобной модельной реакцией. Практическое значение исследования ее закономерностей связано с тем, что эта реакция сопутствует ряду химических процессов в системах, включающих железные катализаторы. В связи с этим особенности реакции карбидирования железа окисью углерода изучены относительно полно.

Твердым продуктом реакции карбидирования являются различные карбиды железа. Согласно современной классификации, карбиды железа относятся к металлоподобным карбидам [1], характеризующимся значительной долей металлической связи, обуславливающей их металлические свойства (тип проводимости, ферромагнетизм и т. д.), а также особенности кристаллической структуры, в частности, образование так называемых фаз внедрения или близких к ним структур [2].

Известны четыре карбида железа: карбид Экстрема и Эдкока  $\text{FeC}$ ; гексагональный карбид  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{C}$ ; карбид Хэгга  $\chi\text{-Fe}_2\text{C}$  и цементит  $\text{Fe}_3\text{C}$ . Первый из них был обнаружен в катализаторах синтеза Фишера — Тропша [3]. Гексагональный  $\epsilon$ -карбид образуется при карбидировании  $\alpha$ -железа окисью углерода при температурах  $160 \div 220^\circ\text{C}$  [4], а также при отпуске закаленных твердых растворов углерода в  $\alpha$ -железе [5] и в железных катализаторах [6]. Гексагональный карбид железа термически нестабилен. При температурах  $350^\circ\text{C}$  и выше  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{C}$  превращается в  $\chi\text{-Fe}_2\text{C}$ . Добавки кремния стабилизируют  $\epsilon$ -карбид [7].

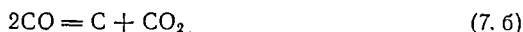
Методом дифракции электронов было установлено, что в отличие от цементита и карбида Хэгга гексагональный карбид образуется при диффузии атомов углерода в решетку  $\alpha$ -железа вдоль дефектов, т. е. представляет собой фазу внедрения [8]. Этот вывод согласуется с результатами работы [9], согласно которой при  $50 \div 200^\circ\text{C}$  происходит выделение углерода, диффундирующего по междоузлиям решетки  $\alpha$ -железа, в виде метастабильного  $\epsilon$ -карбида.

Карбид Хэгга получается карбидированием железа или окиси железа окисью углерода при  $250 \div 300^\circ\text{C}$  [10] или углеводородами при  $300^\circ\text{C}$  [11, 4, 6]. Карбид Хэгга также термически неустойчив и при температурах около  $550^\circ\text{C}$  превращается в цементит с выделением углерода. В присутствии избытка железа карбид Хэгга переходит в цементит с заметной скоростью уже при  $320^\circ\text{C}$  [4, 7, 12].

В работе [11] отмечалось стабилизирующее действие окисных добавок ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ) на термическую устойчивость  $\epsilon$ - и  $\chi$ -карбидов.

При карбидировании железа окисью углерода первичным продуктом является  $\epsilon$ -карбид, а при степенях превращения, близких к 100%, обычно получается смесь карбидов (гексагонального и карбида Хэгга) [4, 6, 11]. Однако если карбидирование проводить не до конца, можно получить «чистый»  $\epsilon$ -карбид. Так, при карбидировании  $\alpha$ -железа при умеренных температурах (не намного превышающих  $200^\circ\text{C}$ ) «чистый» гексагональный карбид получается по крайней мере до степеней превращения 25% [11], а по данным [13] — до 70%.

Наряду с взаимными превращениями карбидов железа, реакция карбидирования может сопровождаться реакцией Белла



приводящей к образованию элементарного углерода, и реакцией образования карбониллов железа



Для применяемых здесь образцов железа реакция (7.6) протекает с заметной скоростью при температурах выше  $300^\circ\text{C}$  или при значительных степенях превращения железа (в гексагональный карбид железа) [14].

Образования карбониллов железа, напротив, можно избежать при повышенных температурах. Так, уже при  $200^\circ\text{C}$  равновесие реакции (7.в) практически полностью сдвинуто влево (с точностью до 0,001%) [15].

Совокупность изложенных данных показывает, что реакция карбидирования железа окисью углерода при  $200\text{—}250^\circ\text{C}$  протекает гладко, без побочных реакций и приводит к образованию единственного твердого продукта — гексагонального карбида железа (по крайней мере до степеней превращения 30%). Поскольку эта реакция интересует нас в качестве модельной, указанный интервал условий является удобным для экспериментального исследования ее кинетики и механизма.

Помимо результатов структурных исследований, опубликованы отдельные работы по кинетике реакции карбидирования железа, имеющие, правда, полуколичественный характер.

По данным работы [16], скорость реакции в начале карбидирования максимальна, а затем снижается. Согласно [14], скорость реакции проходит через максимум при небольших степенях карбидирования.

В ряде работ определялась наблюдаемая энергия активации процесса. Подгурский [11] определял энергию активации, изменяя температуру во время опыта. Полученное значение (138 кДж/моль, 33 ккал/моль) согласуется с результатами Уилера [17] (130 кДж/моль, 31 ккал/моль) и существенно отличается от данных Крэксфорда и Ридиэла [18] (75 кДж/моль, 18 ккал/моль) и Эйдуса и Зелинского [19] (62 кДж/моль, 14,8 ккал/моль). Приведенные данные весьма противоречивы.

Применение к реакции карбидирования описанного в первой части книги подхода позволило уточнить ее кинетические закономерности и вскрыть ряд особенностей макрокинетики реакции и ее механизма [20—22].

## **7.2. Методика исследования. Исходные образцы и аппаратура**

### **7.2.1. Образцы железа**

Для приготовления исходных образцов железа использовался стандартный метод приготовления плавяных железных катализаторов, описанный в главе 6.

Основными стадиями приготовления образцов по этому методу являются: сжигание железа в окислительном пламени кислородной горелки, переплавка в электрической печи сопротивления, дробление и отбор фракций зерен желаемого размера, наконец, восстановление водородом при температуре 450 °С, избыточном давлении водорода  $5 \cdot 10^6$  Па ( $50 \text{ кгс/см}^2 = 50 \text{ ат}$ ) и скорости циркуляции  $30\,000 \text{ ч}^{-1}$  в течение 12 ч при поглощении выделяющейся воды.

Полученные таким образом образцы восстановленного железа (обладающие пирофорностью) переносили в атмосфере углекислого или инертного газа в установку для изучения кинетики карбидирования, в которой их подвергали дополнительному восстановлению водородом, очищенным от кислорода и паров воды, при температуре 450 °С, избыточном давлении водорода  $1 \cdot 10^6$  Па ( $10 \text{ кгс/см}^2$ ) и объемной скорости  $2000 \text{ ч}^{-1}$  в течение 6 ч.

### **7.2.2. Методика изучения кинетики карбидирования железа**

Схема установки для изучения кинетики реакции карбидирования железа окисью углерода приведена на рис. 26. Основными узлами установки являются система очистки водорода, азота и окиси углерода, регулятор давления, реактор, интерферометр, газовые часы и реометр.

Водород очищается от кислорода в колонке 2 из нержавеющей стали с гранулированной медью (300—350 °С). Образующаяся при этом вода отделяется в приемнике, а оставшиеся пары воды поглощаются в адсорбере 3 ангидроном. Система очистки включает также концентрированную серную кислоту, активированный уголь и аскарит. Те же элементы применяют для очистки окиси углерода и азота. Кроме того, использовали «форконттакт» (пирофорный образец железа).

Окись углерода получается разложением муравьиной кислоты в присутствии концентрированной серной кислоты при температуре около 100 °С. Постоянное давление в реакторе [с точ-

ностью до  $10^4$  Па ( $0,1$  кгс/см<sup>2</sup>)] обеспечивает регулятор давления конструкции, описанной в работе [23].

Реактор представляет собой трубку из нержавеющей стали, футерованную изнутри медью и заключенную в алюминиевый блок с электрообогревом. Температуру реактора поддерживают постоянной с точностью  $\pm 0,5^\circ\text{C}$  при помощи рычажного терморегулятора. Скорость потока газа на выходе из реактора определяется при помощи реометра и газовых часов с точностью до 1%. Состав газа на входе и на выходе из реактора анализируется при помощи газового интерферометра марки «Хильгер» с метровой кюветой.

Перед началом карбидирования через охлажденный до комнатной температуры реактор с образцом пропускали 3 л очищенного азота и затем в атмосфере азота нагревали реактор до температуры опыта в течение 60 мин. Одновременно все коммуникации, включая рабочую камеру интерферометра, продували окисью углерода через обводную линию. При этом определяли показание интерферометра для исходного газа (нулевое показание). Затем поток окиси углерода переключали на реактор. Газ, выходящий из реактора, непрерывно анализировали при помощи интерферометра.

За начало опыта принимали момент подачи окиси углерода в реактор с поправкой на время протока газовой смеси от реактора до рабочей камеры интерферометра.

Чтобы учесть вытеснение азота из реактора, происходящее в начале опыта, наряду с реакцией проводили специальные опыты с поглощением

образующейся двуокиси углерода аскаритом. Для получения кинетической кривой из показаний интерферометра, полученных в рабочем опыте, вычитали показания прибора для соответствующего холостого опыта. После окончания карбидирования поток реакционных газов переключали с реактора на обводную линию, при этом проводили контрольное определение показаний интерферометра для исходной смеси.

Описанная методика может служить типовой при изучении кинетики топохимической реакции в проточном дифференциаль-

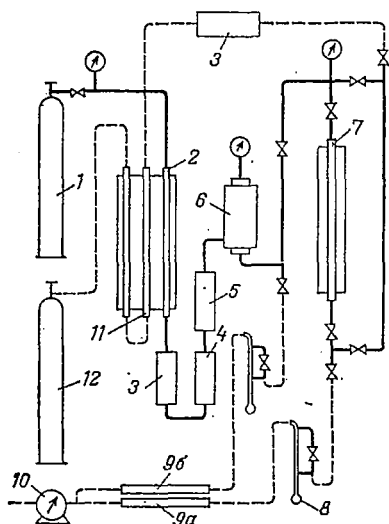


Рис. 26. Схема проточной дифференциальной установки для изучения кинетики реакции карбидирования железа:

1—баллон с окисью углерода; 2—колонка с гранулированной медью; 3—адсорберы с ангидроном; 4—адсорбер с аскаритом; 5—адсорбер с активированным углем; 6—регулятор давления; 7—реактор; 8—реометр; 9—камеры интерферометра (а—для рабочего газа; б—для стандартного газа); 10—газовые часы; 11—колонка с форконтактом; 12—баллон с азотом.



ном реакторе с определением скорости реакции по изменению физических свойств потока газа, протекающего через образец твердого вещества.

### 7.2.3. Расчет скорости реакции и степени превращения

При расчете скорости реакции по показаниям прибора должно быть учтено также изменение состава смеси за счет изменения объема в результате реакции. Для большей общности будем полагать, что в реактор поступает смесь окиси и двуокиси углерода (условие безградиентности), причем их концентрации составляют  $c_{CO}$  и  $c_{CO_2}$  соответственно. Если другие газы в исходной смеси отсутствуют, то

$$c_{CO} + c_{CO_2} = 1 \quad (7.1)$$

Выразим скорость реакции через объем двуокиси углерода, образующейся в единицу времени  $W$ . В соответствии со стехиометрическим уравнением реакции на образование этого объема в единицу времени будет расходоваться объем окиси углерода, равный  $2W$ .

Пусть скорость потока газовой смеси на входе в реактор —  $v_{вх}$  (объем в единицу времени), а на выходе из реактора —  $v_{вых}$ . Тогда

$$v_{вх} = v_{вых} - W + 2W = v_{вых} + W \quad (7.2)$$

Из аналогичных уравнений баланса вещества можно найти концентрации окиси ( $c'_{CO}$ ) и двуокиси ( $c'_{CO_2}$ ) углерода в газе, выходящем из реактора

$$c'_{CO_2} = \frac{c_{CO_2}(v_{вых} + W) + W}{v_{вых}} \quad (7.3)$$

и

$$c'_{CO} = \frac{c_{CO}(v_{вых} + W) - 2W}{v_{вых}} \quad (7.4)$$

Показатель преломления исходной смеси ( $\beta_{исх}$ ) в соответствии с правилом аддитивности показателей преломления газовых смесей определится

$$\beta_{исх} = \beta_{CO} \cdot c_{CO} + \beta_{CO_2} \cdot c_{CO_2} \quad (7.5)$$

а показатель преломления газовой смеси, выходящей из реактора ( $\beta_{кон}$ )

$$\beta_{кон} = \beta_{CO} \cdot c'_{CO} + \beta_{CO_2} \cdot c'_{CO_2} \quad (7.6)$$

где  $\beta_{CO}$  и  $\beta_{CO_2}$  — показатели преломления окиси и двуокиси углерода соответственно.

Разность между показателями преломления для конечной и начальной газовых смесей пропорциональна разности соответствующих показаний интерферометра  $\Delta N$

$$\beta_{\text{кон}} - \beta_{\text{исх}} = k \Delta N \quad (7.7)$$

где  $k$  — цена деления прибора (единиц показателя преломления на деление интерферометра).

Решение системы уравнений (7.1) — (7.7) приводит к следующему выражению для скорости реакции:

$$W = \frac{k \Delta N v_{\text{вых}}}{(\beta_{\text{CO}_2} - \beta_{\text{CO}})(1 + c_{\text{CO}_2})} \quad (7.8)$$

Если газовая смесь, поступающая в реактор, не содержит газообразного продукта реакции (двуокиси углерода), то выражение (7.8) упрощается

$$W = \frac{k \Delta N v_{\text{вых}}}{\beta_{\text{CO}_2} - \beta_{\text{CO}}} \quad (7.9)$$

Калибровочный коэффициент  $k$  определяют при измерении показаний прибора для известной смеси газов (смеси с известным показателем преломления). Для использованного прибора значение этого коэффициента составляло  $3 \cdot 10^{-6}$ . Этому значению соответствует чувствительность прибора (и допускаемая погрешность), примерно равная  $5 \cdot 10^{-8}$  единиц показателя преломления.

Значения показателей преломления окиси и двуокиси углерода составляют  $\beta_{\text{CO}} = 1,000334$ ;  $\beta_{\text{CO}_2} = 1,000450$  [24]. Следовательно, содержание двуокиси углерода в окиси углерода может быть определено с точностью до 0,02%.

Теперь можно найти оптимальное изменение концентрации двуокиси углерода в газовой смеси, выходящей из реактора (зависящее от скорости потока газа). Его верхний предел обусловлен требованием дифференциальности реактора или его безградиентности (см. гл. 1) и составляет примерно 3%. Нижний предел зависит от точности аналитического метода, применяемого для определения скорости реакции, и в данном случае составляет 1 ÷ 3% двуокиси углерода в отходящем газе. Это обеспечивает измерение скорости реакции с точностью до 2% (относительных).

В соответствии с изложенным условия опытов подбирали так, чтобы содержание двуокиси углерода в газовой смеси после реакции изменялось на 1 ÷ 3%.

### 7.3. Кинетика и макрокинетика реакции

Кинетику реакции карбидирования изучали в интервале температур 198—230 °С при атмосферном давлении. Эти условия обеспечивали «гладкое» протекание реакции карбидирования с

образованием единственного твердого продукта — гексагонального карбида железа (см. выше).

Карбидированию подвергали образцы с добавками того же типа, что и описанные в предыдущей главе (окислов алюминия, калия, ванадия и т. п.).

На рис. 27 представлены кинетические кривые карбидирования железа для образцов 1 и 2 при различных температурах. Образец 2 содержал добавки  $K_2O$  и  $V_2O_5$  (по 1 вес. %), в образец 1 добавок не вводили.

Рисунок наглядно иллюстрирует методические трудности изучения реакций данного типа: начальный период реакции, включая максимум скорости, завершается настолько быстро, что трудно получить достоверные данные не только о кинетике реакции в период роста скорости, но и о параметрах максимума скорости реакции.

Значения параметров максимума скорости реакции приведены в табл. 7.1. Степени превращения железа в момент максимума скорости в ряде случаев (при отсутствии достоверных точек в период роста скорости) оценивали по площади треугольника с вершинами в начале координат, в точке максимума скорости и в точке, дающей координату максимума на оси абсцисс. Такая оценка дает, очевидно, нижний предел количества превра-

Таблица 7.1. Параметры максимума скорости реакции карбидирования железа окисью углерода

№ опыта	Температура, °C	$W_{\text{макс}} \cdot 10^6$ , моль · Fe/(г · мин)	$l_{\text{макс}} \cdot 10^6$ , моль Fe/г
Образец 1			
5	212	2,9	2,8
4	218	5,0	0,4*
1	224	7,0	4
2	224	6,8	1
3	230	11,3	0,8*
6	230	10	0,8*
7	230	13	0,8*
Образец 2			
4	198	4,5	3
9	198	5,0	5
1	205	6,5	5
2	205	7,0	4
3	212	11	6
5	212	10	3
6	218	14	5
7	218	14	5
8	218	13	6

\* Данные соответствуют нижнему пределу количества превращенного вещества.

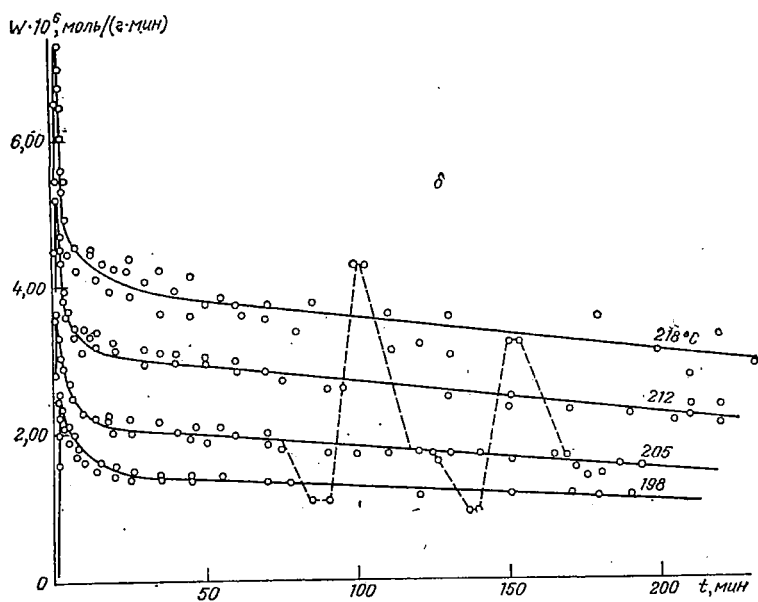
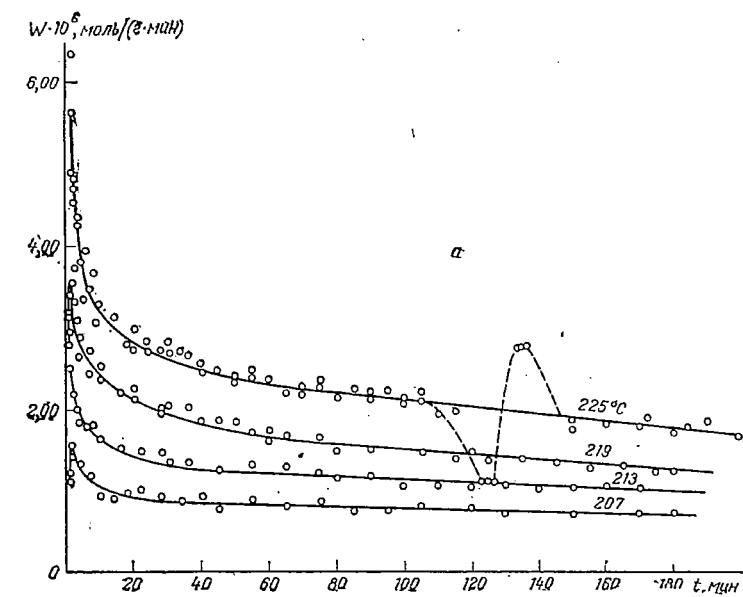


Рис. 27. Кинетические кривые реакции карбидирования железа:  
а — образец 1; б — образец 2.

щенного вещества в момент максимума скорости реакции. Вре-  
мена достижения максимальной скорости реакции состав-  
ляли  $\sim 10$  с.

В первой графе таблицы приведены номера опытов, пока-  
зывающие очередность измерения соответствующих кинетических  
кривых. Приведенные данные показывают, что кинетика реакции  
карбидирования железа имеет ряд специфических особенностей.

Индукционный период весьма мал (как по времени, так и по  
количеству превращенного вещества) и практически не обнару-  
живается на кинетических кривых. Максимальные значения скоро-  
сти реакции достигаются при малых временах реакции и при  
малых степенях превращения; скорость реакции на начальном  
участке кинетической кривой быстро возрастает до максимал-  
ной величины, затем резко падает и в дальнейшем медленно  
снижается во времени.

В рамках принятых моделей это означает, что процессы об-  
разования ядер фазы твердого продукта, их роста и слияния  
происходят весьма быстро и при малых степенях превращения  
железа.

Для количественной оценки описанных особенностей кине-  
тики реакции требуется знать количество железа, содержащегося  
в поверхностном монослое. Соответствующая информация может  
быть получена на основании хемосорбционных измерений [25,  
26]. Для определения количества железа на поверхности образ-  
цов измеряют изотермы низкотемпературной адсорбции окиси  
углерода (при  $-196^\circ\text{C}$ ). Затем проводят откачку при темпера-  
туре  $-78^\circ\text{C}$  и вновь измеряют изотерму адсорбции окиси угле-  
рода при  $-196^\circ\text{C}$ . Разность между указанными двумя изотер-  
мами соответствует количеству окиси углерода, прочно связан-  
ной с поверхностью железа. При температуре промежуточной  
откачки  $-78^\circ\text{C}$  по значению этой разности можно определить  
долю железа на поверхности образца [26]. Перед измерениями  
образцы восстанавливают водородом и тренируют при давле-  
нии  $1,3 \cdot 10^{-3}$  Па ( $10^{-5}$  мм рт. ст.) в течение 5 ч.

В результате измерений было найдено, что для образцов, не  
содержащих добавок, удельная поверхность железа составляет  
 $\sim 1 \text{ м}^2 \text{ Fe/г}$ , а для образцов с добавками (типа образца 2) —  
 $\sim 2 \text{ м}^2 \text{ Fe/г}$  (см. табл. 6.1). При этом прочная адсорбция окиси  
углерода на железе при  $-78^\circ\text{C}$  равна  $\sim 1 \cdot 10^{-5}$  моль/ $\text{м}^2$  (мости-  
ковая форма). При температуре карбидирования ( $200^\circ\text{C}$ ) проч-  
ная адсорбция окиси углерода на железе уменьшается примерно  
вдвое [22, 26].

Вернемся теперь к данным о кинетике карбидирования же-  
леза (см. табл. 7.1). Количество железа, прореагировавшего к  
моменту максимума скорости реакции, составляет в среднем для  
образца 1— $0,3 \cdot 10^{-5}$  моль/г, а для образца 2— $0,5 \cdot 10^{-5}$  моль/г.  
Этим значениям соответствует количество железа на поверхно-  
сти образца  $\sim 0,3 \cdot 10^{-5}$  моль/ $\text{м}^2$ .

Количество железа, прореагировавшего с окисью углерода к завершению начального этапа реакции карбидирования (быстрый подъем и быстрый спад скорости реакции) составляет для обоих образцов  $\sim 1 \cdot 10^{-5}$  моль  $\text{Fe}/\text{m}^2\text{Fe}$ . Сопоставляя это значение, найденное из кинетики реакции карбидирования железа окисью углерода, с результатами адсорбционных измерений ( $1 \cdot 10^{-5}$  моль  $\text{Co}/\text{m}^2\text{Fe}$ ), легко видеть удовлетворительное соответствие между количеством железа, участвующего в реакции карбидирования на начальном этапе, и количеством железа, доступного для прочной адсорбции окиси углерода, т. е. количеством железа, находящегося на поверхности образцов.

Поскольку сделанные оценки носят ориентировочный характер, не будем придавать большого значения полученному количественному соответствию. Однако основной результат, по-видимому, не вызывает сомнений: процесс карбидирования железа окисью углерода на начальном этапе протекает в области поверхностного монослоя железа.

Очевидно, что здесь реализуется внешнекинетическая область протекания топохимической реакции, рассмотренная в гл. 4. Переход от быстрого спада скорости реакции к медленному соответствует, следовательно, переходу в диффузионную область, в которой скорость реакции определяется скоростью процессов диффузии в твердом теле.

Таким образом, реакция карбидирования железа окисью углерода на начальном этапе протекает во внешнекинетической области, а затем переходит в диффузионную область. Удельная скорость топохимической реакции, протекающей во внешнекинетической области, согласно формуле (4.50), пропорциональна максимальной скорости реакции и среднему размеру ядер в момент максимума скорости реакции.

Результаты изучения других реакций для рассматриваемых здесь образцов (см. главы 6 и 8, реакции окисления железа и гидрирования карбида железа) показывают, что количество ядер к моменту максимума скорости реакции обычно не зависит от температуры и состава газовой смеси, а определяется условиями приготовления и составом образцов железа. Можно полагать, что и для реакции карбидирования железа окисью углерода, для которой такие оценки по кинетическим данным невозможны, количество ядер и, соответственно, их средний размер в момент максимума скорости реакции не зависят от температуры реакции и состава газовой смеси. Тогда по относительным изменениям максимальных скоростей реакции можно определить энергию активации и порядок реакции карбидирования.

Для получения более точных оценок энергии активации были использованы результаты опытов с повышенной воспроизводимостью. Образец железа подвергался последовательному карбидированию при различных температурах с промежуточным гид-

ированием образующегося карбида водородом. Опыты показали, что при такой обработке кинетические кривые и степень превращения в момент максимума скорости реакции воспроизводятся. Это указывает на воспроизводимость свойств образцов и на постоянство размеров ядер фазы твердого продукта в момент максимума скорости реакции.

Результаты одной из серий таких опытов приведены в табл. 7.2.

Таблица 7.2. Влияние температуры на эффективную удельную скорость реакции ( $W_{\text{эфф}}$ ) по данным опытов с последовательным карбидированием образца 3 (без добавок)

№ опыта *	Температура, °С	$W_{\text{макс}} \cdot 10^6$ , моль/(г·мин)	$W_{\text{эфф}} \cdot 10^6$ , моль/(г·мин)
1	190	1,7	0,54
7	194	1,7	0,54
9	198	2,4	0,75
2	202	3,0	0,94
3	204	3,7	1,18
5	204	3,5	1,11
a **	210	5,3	1,7
4	210	6,0	1,9
6	214	8,2	2,6
8	221	11,8	3,8
10	228	16,8	5,3
13	228	15,7	5,0
б **	228	16,2	5,2

\* Номера в первой графе таблицы отражают очередность измерений кинетических кривых.

\*\* Контрольные данные из серии опытов с параллельным образцом.

Данные табл. 7.1 и 7.2 представлены на рис. 28 в координатах уравнения Аррениуса. Как видно из рисунка, температурная зависимость эффективных удельных скоростей реакции карбидирования железа описывается уравнением Аррениуса.

Найденные из графиков рис. 28 значения энергии активации для образца 1 составили  $135 \pm 8$  кДж/моль ( $32 \pm 2$  ккал/моль), для образца 2 —  $105 \pm 8$  кДж/моль ( $25 \pm 2$  ккал/моль) и для образца 3 —  $125 \pm 8$  кДж/моль ( $30 \pm 2$  ккал/моль). Различия между значениями энергии активации для образцов 1 и 3 находятся в пределах ошибки определения. Отклонения энергии активации для образца 2, содержащего добавки  $K_2O$  и  $V_2O_5$ , находятся за пределами ошибки определения и указывают на снижение наблюдаемой энергии активации реакции карбидирования железа при введении указанных добавок. В соответствии с этим находится тот факт, что реакционная способность образца 2 заметно выше реакционной способности образцов 1 и 3 (см.

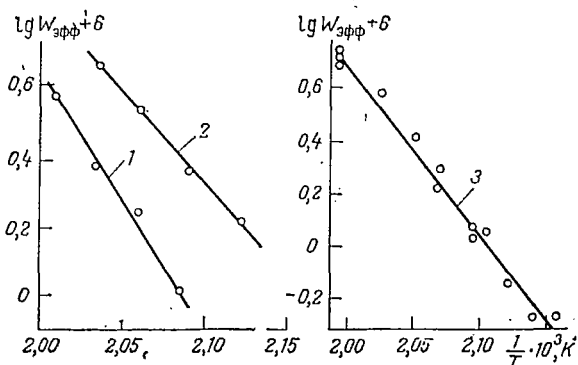


Рис. 28. Температурная зависимость эффективных скоростей реакции карбидирования железа (числа на прямых — номера образцов).

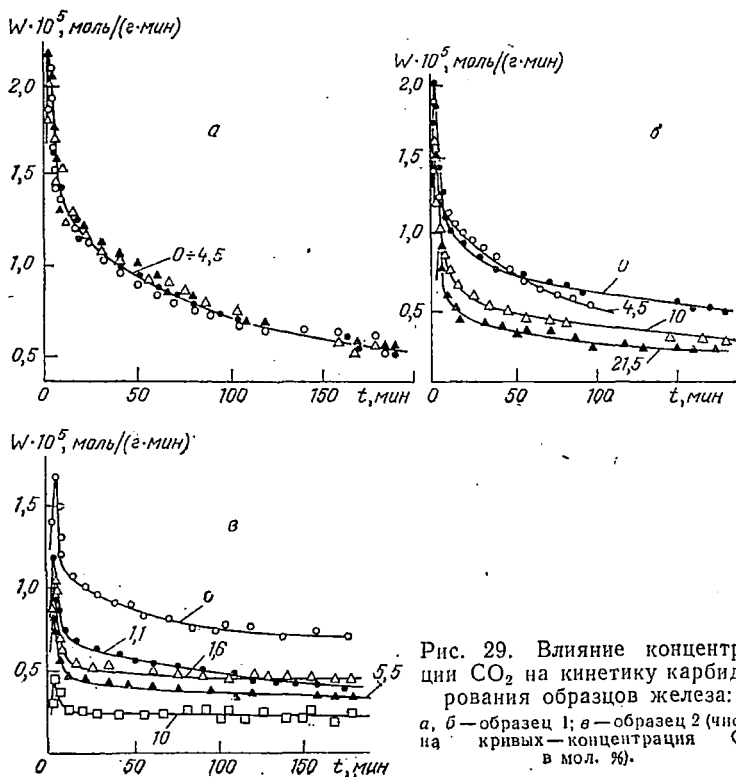


Рис. 29. Влияние концентрации  $\text{CO}_2$  на кинетику карбидирования образцов железа: а, б — образец 1; в — образец 2 (числа на кривых — концентрация  $\text{CO}_2$  в мол. %).



табл. 7.1; 7.2 и рис. 28). К обсуждению этих данных мы еще вернемся ниже.

Следующим этапом анализа кинетик реакции карбидирования является определение наблюдаемых порядков реакции по газообразным компонентам реакционной смеси.

Кинетические кривые, полученные при различном содержании двуокиси углерода в исходной газовой смеси (от 0 до 20%  $\text{CO}_2$ ), представлены на рис. 29. Влияние двуокиси углерода оказалось совершенно различным для образцов, содержащих и не содержащих добавок. Как видно из рисунка, кинетические кривые для образца 1, не содержащего добавок, при малом содержании двуокиси углерода в исходном газе практически совпадают. При большем содержании двуокиси углерода в исходной газовой смеси (10% и выше) в диффузионной области реакция несколько замедляется. Однако значения максимальных скоростей реакции и в этом случае остаются практически постоянными.

Напротив, для образца, содержащего добавки (в том числе  $\text{K}_2\text{O}$ ), при введении двуокиси углерода в исходную газовую смесь наблюдается значительное снижение как скорости реакции в диффузионной области, так и максимальной скорости реакции.

Значения максимальных скоростей реакции, полученные в опытах с добавками двуокиси углерода, приведены в табл. 7.3. Там же даны величины эффективных удельных скоростей реакции карбидирования.

Таблица 7.3. Влияние концентрации двуокиси углерода в исходном газе ( $c_{\text{CO}_2}$ ) на эффективные удельные скорости [в моль/(г·мин)] реакции карбидирования железа при 230 °С (образец 1) и 220 °С (образец 2)

$c_{\text{CO}_2}$ , %	$W_{\text{макс}} \cdot 10^5$	$W_{\text{эфф}} \cdot 10^5$	$c_{\text{CO}_2}$ , %	$W_{\text{макс}} \cdot 10^5$	$W_{\text{эфф}} \cdot 10^5$
Образец 1			Образец 2		
0	2,00	0,64	0	1,69	0,54
4,44	2,06	0,66	0	2,29	0,73
4,45	1,82	0,58	1,1	1,19	0,38
10,0	1,94	0,62	1,1	1,09	0,35
10,0	2,37	0,75	1,55	1,12	0,36
12,2	1,57	0,50	1,55	1,21	0,39
12,5	1,77	0,56	5,5	0,85	0,27
21,5	1,81	0,58	10,1	0,48	0,15
21,5	1,72	0,55			

Данные табл. 7.3 наглядно показывают совершенно различное влияние двуокиси углерода на удельные скорости реакции (эффективные) карбидирования образца, содержащего и не содержащего  $\text{K}_2\text{O}$ .

Из данных рис. 29 и табл. 7.3 следует, что наиболее сильное влияние двуокиси углерода на скорость реакции карбидирова-

ния (и на максимальную скорость, в частности) для образца 2 наблюдается при малых концентрациях двуокиси углерода в исходной газовой смеси. Этот факт является совершенно неожиданным, поскольку за счет протекания реакции карбидирования в газовую смесь поступает двуокись углерода в количестве, превышающем добавленное в исходный газ.

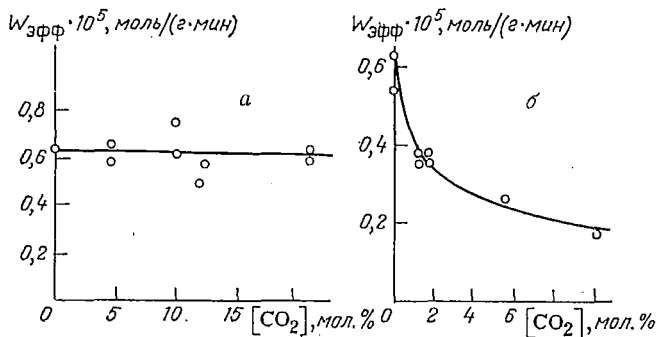


Рис. 30. Влияние концентрации  $CO_2$  в исходном газе на эффективную удельную скорость реакции карбидирования железа:  
а—образец 1, 230 °С; б—образец 2, 220 °С.

Рис. 30 иллюстрирует влияние концентрации двуокиси углерода в исходной газовой смеси на эффективные удельные скорости реакции карбидирования железа. Зависимость эффективных удельных скоростей реакции от концентрации двуокиси углерода для образца 1 не наблюдается, но ясно видно наличие таковой (и ее своеобразный характер) для образца 2.

Причины указанного явления, по-видимому, заключаются в том, что эффективная удельная скорость реакции зависит от среднего диаметра ядер фазы твердого продукта в момент максимума скорости реакции (см. 4.5). Согласно выражению (4.50), эффективная удельная скорость реакции должна быть обратно пропорциональна указанному среднему диаметру ядер в момент максимума скорости.

В предыдущей главе на примере реакции окисления железа водой было показано, что введение окиси калия существенно изменяет концентрацию дефектов на исходной поверхности железа. В соответствии с этим концентрация ядер фазы твердого продукта в момент максимума скорости реакции окисления железа при введении добавки окиси калия уменьшалась в несколько раз (см. табл. 6.6). Однако комбинация добавок окиси калия и окиси алюминия приводила к противоположному эффекту—существенному увеличению концентрации ядер фазы твердого продукта в момент максимума скорости реакции.

Приведенные данные показывают, что средний размер ядер фазы твердого продукта для реакции окисления железа весьма чувствителен к добавке окиси калия и к сопутствующим добав-

кам, т. е. к характеру химического соединения, в состав которого вошла окись калия в восстановленном образце (в отсутствие окиси алюминия окись калия по крайней мере частично входит во взаимодействие с примесью двуокиси кремния).

Если указанные свойства окиси калия проявляются и в реакции карбидирования, то становится понятным резкое изменение максимальных и эффективных удельных скоростей при введении двуокиси углерода в исходный газ. Последняя, по-видимому, взаимодействует с окисью калия (или включаящим ее соединением), изменяя влияние последней на процесс образования ядер, так что концентрация ядер в момент максимума скорости реакции и, соответственно, их средний размер варьируют в широких пределах. Это в свою очередь определяет влияние  $\text{CO}_2$  на максимальные и эффективные удельные скорости реакции карбидирования железа.

Такой эффект не должен проявляться для образцов, в которых отсутствуют добавки окиси калия. Поэтому можно считать, что наблюдающееся для образца 1 отсутствие зависимости максимальной и удельной скоростей реакции карбидирования от введения двуокиси углерода в исходный газ действительно соответствует закономерностям кинетики собственно реакции карбидирования железа.

Влияние концентрации окиси углерода на кинетику реакции карбидирования изучали на примере образца 3, не содержащего добавок. Варьирование концентрации окиси углерода осуществляли путем изменения ее парциального давления как за счет изменения общего давления в системе, так и за счет разбавления окиси углерода двуокисью углерода. Были получены кинетические кривые карбидирования в интервале парциальных давлений окиси углерода  $3,3 \cdot 10^4 \div 6 \cdot 10^5$  Па. Соответствующие данные представлены на рис. 31.

Значения эффективных удельных скоростей реакции приведены в табл. 7.4. Соответствующая классическая логарифмическая анаморфоза представлена на рис. 32.

Как видно из приведенных данных и рисунков 31 и 32, влияние концентрации окиси углерода на эффективную удельную скорость реакции карбидирования железа практически не ощущается в интервале давлений  $\text{CO}$   $3,3 \cdot 10^4 \div 3 \cdot 10^5$  Па ( $0,33 \div 3$  ат). При повышении парциального давления окиси углерода до

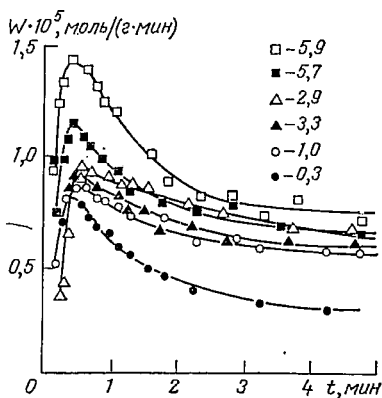


Рис. 31. Кинетические кривые карбидирования железа при различных давлениях окиси углерода (числа на кривых — давление в  $\text{Па} \cdot 10^5$ ).

Таблица 7.4. Влияние концентрации окиси углерода на эффективные удельные скорости [в моль/(г·мин)] реакции карбидирования железа при 220 °С

$P_{CO} \cdot 10^{-5}$ , Па	$W_{\text{макс}} \cdot 10^5$	$W_{\text{эфф}} \cdot 10^5$	$P_{CO} \cdot 10^{-5}$ , Па	$W_{\text{макс}} \cdot 10^5$	$W_{\text{эфф}} \cdot 10^5$
0,33	0,86	0,27	3,25	0,89	0,28
1,0	0,87	0,28	5,7	1,16	0,37
2,85	0,95	0,30	5,9	1,48	0,50

$6 \cdot 10^5$  Па эффективная удельная скорость реакции заметно возрастает. Суммарный эффективный порядок реакции карбидирования железа по окиси углерода близок к нулю ( $\sim 0,1$ ), а в интервале давлений окиси углерода  $3,3 \cdot 10^4 \div 3 \cdot 10^5$  Па равен нулю с высокой точностью. В связи с этим можно полагать, что стационарная концентрация хемосорбированной на поверхности железа окиси углерода или образовавшихся на ее основе промежуточных комплексов близка к максимально возможной. Лимитирующей стадией реакции карбидирования, по-видимому, должны

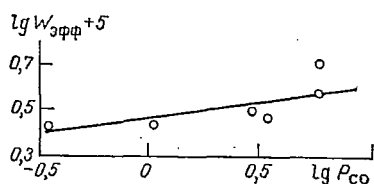


Рис. 32. Влияние давления окиси углерода на эффективную удельную скорость реакции карбидирования железа (образец 1).

являться дальнейшие превращения хемосорбированной окиси углерода или промежуточных комплексов, образовавшихся в результате первых стадий взаимодействия окиси углерода с железом. Для более подробного обсуждения этого вопроса необходимо сначала рассмотреть механизм реакции карбидирования в диффузионной области.

#### 7.4. Механизм реакции в диффузионной области

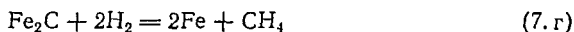
Реакция карбидирования протекает в диффузионной области после максимума скорости. Скорость суммарного процесса в диффузионной области определяется скоростью процессов диффузии в твердом теле. В нашем случае следует рассматривать процессы диффузии через слой карбида железа к поверхности раздела твердых фаз — железа и его карбида. Этими процессами могут являться: диффузия окиси углерода через слой карбида железа к поверхности раздела твердых фаз (и соответственно, диффузия двуокиси углерода в обратном направлении) — механизм 1; диффузия карбидного углерода в глубь зерна — механизм 2.

В последнем случае реакция идет на поверхности образца, граничащей с газом, а поверхность раздела твердых фаз вообще не образуется, если не считать начального периода реакции, протекающей в поверхностном монослое железа. Следует также иметь в виду, что диффузионные процессы обоих типов могут протекать одновременно с соизмеримой скоростью, так что будет реализоваться промежуточный механизм.

Прежде всего заметим, что распределение карбида в образце зависит от того, по какому механизму протекает карбидообразование в диффузионной области. Если процесс протекает по механизму 2, то содержание карбида во всех точках образца, исключая поверхностный монослой, должно быть ниже 100% (считая на гексагональный карбид  $\text{Fe}_2\text{C}$ ) вплоть до самых высоких степеней превращения. Напротив, протекание реакции по механизму 1, т. е. через стадию диффузии окиси углерода, должно приводить к образованию слоя чистого карбида железа. Это становится ясным, если учесть, что скорость реакции в диффузионной области намного больше скорости диффузии.

Из сказанного следует, что, анализируя характер распределения карбидного углерода в образце железа после карбидирования, можно выяснить механизм процесса карбидирования в диффузионной области. На этом основаны два из трех излагаемых ниже методов анализа механизма. Один из них является разновидностью кинетического метода, второй — изотопного.

Пользуясь кинетическим методом, распределение карбидного углерода в образце после карбидирования характеризовали по кинетике реакции гидрирования карбида железа



Для этой цели было приготовлено два образца карбидированного железа путем обработки окисью углерода при  $175^\circ\text{C}$  (образец 4) и  $190^\circ\text{C}$  (образец 5) и атмосферном давлении. Условия приготовления образцов 4 и 5, за исключением температуры карбидирования, были одинаковы. Вследствие разной температуры процесса образцы содержали разное количество карбида железа: образец 4 — 23,4 и образец 5 — 32,5 мол. %.

Образцы гидрировались водородом в проточной дифференциальной установке при 220 и  $240^\circ\text{C}$ . Методика проведения реакции практически не отличалась от излагаемой в главе 8. Скорость реакции определяли по составу газовой смеси, выходящей из реактора; состав газовой смеси характеризовали при помощи интерферометра.

Кинетические кривые гидрирования карбида железа для образцов 4 и 5 приведены на рис. 33. График демонстрирует типичные кинетические кривые топохимической реакции.

В плане поставленной задачи — характеристики распределения карбида железа в гидрируемых образцах — представляет интерес тот факт, что кинетические кривые гидрирования для

образцов карбида железа 4 и 5 на начальном участке совпадают в пределах ошибок опыта. Этот начальный участок включает период роста скорости реакции, максимум скорости и небольшой участок после максимума. Далее кривые расходятся — скорость реакции гидрирования оказывается более высокой для

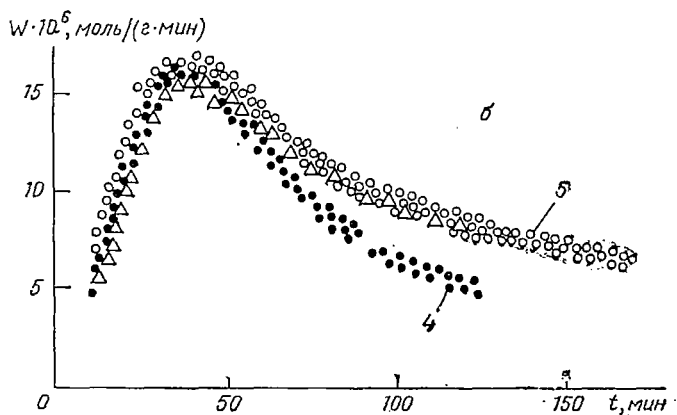
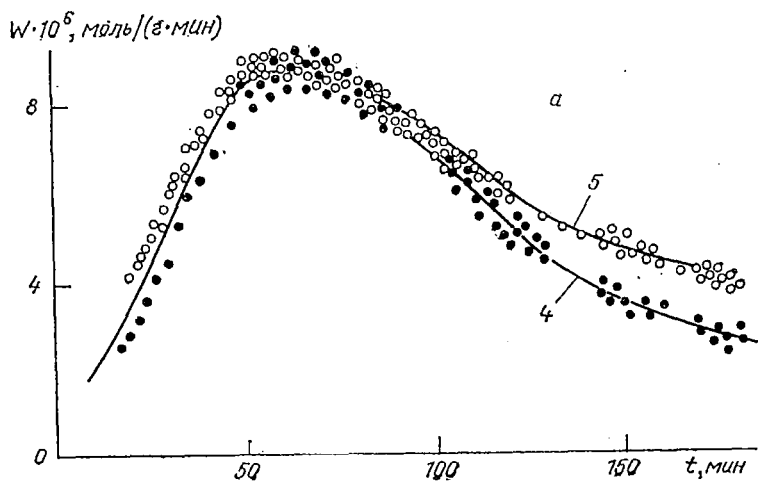


Рис. 33. Кинетические кривые гидрирования карбида железа при 220 (а) и 240°C (б) (числа на кривых — номера образцов).

образца 5, содержащего больше карбида железа, т. е. содержание карбида в образцах влияет на скорость его гидрирования. Тогда равенство скоростей гидрирования на начальном этапе реакции следует приписать одинаковому содержанию карбида железа в приповерхностных слоях обоих образцов. Это означает, что концентрация карбида железа в приповерхностных слоях обоих образцов близка к 100%, так как только в этом

случае обеспечивается одинаковое его содержание в обоих образцах. Теперь ширину «зоны» одинаковых скоростей реакции можно использовать для оценки толщины слоя «чистого» карбида железа.

Кривые рис. 33 расходятся, начиная со степеней превращения  $6,6 \div 8,9\%$ , считая на все железо, т. е. в среднем толщина слоя чистого карбида железа соответствует глубине гидрирования около  $8\%$ . Очевидно, что этот результат относится к образцу 4, содержащему меньшее количество карбида железа. Общее содержание карбида в образце 4 составляет  $23,4\%$ . Следовательно, доля окиси углерода, реагирующей по механизму 1, приводящему к образованию чистого карбида железа, составит  $8 : 23,4 \approx 0,3$ . Ориентировочный характер сделанной оценки наряду с непосредственными неточностями эксперимента определятся следующими факторами.

Ясно, что часть карбида в слое «чистого» карбида на более ранней стадии реакции карбидирования (при меньших степенях превращения) образовалась за счет диффузии карбидного углерода. В связи с этим сделанная оценка является завышенной. Кроме того следует учитывать, что при гидрировании карбида железа в реакцию может вовлекаться несколько слоев карбида (по глубине) за счет диффузии водорода в глубь зерна. Под влиянием этого относительно менее вероятного фактора мы получим заниженный результат.

Можно считать, однако, установленным, что в диффузионной области реакция карбидирования протекает одновременно по механизмам 1 и 2, причем вклад механизма 2 (диффузия карбидного углерода) является преобладающим. Долю механизма 1, равную  $0,3$ , следует, по-видимому, считать верхним пределом.

Практически это означает, что карбидование железа окисью углерода в диффузионной области осуществляется следующим образом. Окись углерода диффундирует через слой карбида железа весьма малой толщины ( $\sim 10$  молекулярных слоев) к поверхности раздела твердых фаз, граница которой чрезвычайно медленно продвигается в глубь зерна из-за интенсивно протекающего процесса диффузии карбидного углерода. Поверхность раздела твердых фаз в этих условиях, по существу, представляет собой поверхность раздела между карбидом железа и твердым раствором карбидного углерода в железе.

На сходных принципах основана оценка механизма реакции карбидирования железа в диффузионной области при использовании радиоактивного изотопа углерода  $^{14}\text{C}$  [21]. Образцы железа карбидировали до заданного содержания карбида железа неактивной окисью углерода в циркуляционной установке при атмосферном давлении. По окончании карбидирования неактивную окись углерода удаляли из системы; образец дополнительно карбидировали определенным количеством радиоактивной окиси углерода. Затем полученный карбид железа подвергали

гидрированию. Гидрирование карбида железа проводили в проточно-циркуляционной установке при атмосферном давлении. Количество образовавшегося метана оценивали при помощи интерферометра, а активность его определяли в счетной камере с торцовым счетчиком. Содержание неактивного карбида в образцах составляло  $12 \div 20\%$ , а активного —  $1,5 \div 4\%$ .

Очевидно, что разным механизмам карбидирования отвечает различное распределение активности метана по глубине гидрирования карбидированных образцов. Рассмотрим ожидаемый характер этого распределения.

При протекании реакции карбидирования по механизму 1 образуется слой чистого карбида железа, поверхность раздела которого с фазой железа постепенно продвигается в глубь зерна. При введении радиоактивной окиси углерода последняя должна в этом случае диффундировать через слой неактивного карбида железа и образовывать радиоактивный карбид в глубине зерна.

Тогда при гидрировании образовавшегося карбида железа сначала должен выделяться нерадиоактивный метан, а затем радиоактивный, причем удельная радиоактивность метана должна постепенно возрастать до максимального значения в конце гидрирования. Этой ситуации отвечает кривая 1 рис. 34, на котором представлены теоретические зависимости радиоактивности метана от глубины гидрирования для разных механизмов карбидирования.

При протекании реакции карбидирования по механизму 2 образование карбида железа будет происходить в поверхностном монослое с последующей диффузией в глубь зерна. В этом случае радиоактивный карбид железа при последовательном карбидировании железа неактивной, а затем радиоактивной окисью углерода будет находиться главным образом в поверхностных слоях образца. В соответствии с этим наибольшая удельная радиоактивность метана, образующегося при гидрировании карбида железа, должна наблюдаться в начале гидрирования (кривая 2 рис. 34).

В промежуточном случае карбидирование протекает по обоим механизмам одновременно и реализуется рассмотренная выше (при обсуждении итогов анализа механизма карбидирования кинетическим методом) ситуация; содержание радиоактивного карбида максимально на некотором расстоянии от поверхности зерна вблизи конца слоя чистого карбида железа. В соответствии с этим кривая зависимости радиоактивности метана от степени гидрирования образцов карбидированного железа должна проходить через максимум (кривая 3 рис. 34).

Обсуждающиеся здесь механизмы являются типичными для ряда топохимических реакций, поэтому целесообразно подчеркнуть, что кривые рис. 34, соответствующие различным механизмам, качественно отличаются друг от друга. Это обеспечивает



однозначную интерпретацию результатов эксперимента. Таким образом, создаются чрезвычайно благоприятные условия применения изотопного метода для анализа механизма топохимических реакций, протекающих в диффузионной области.

После этого общего замечания рассмотрим экспериментальные данные. На рис. 35 приведена типичная экспериментальная кривая зависимости удельной радиоактивности метана от степени гидрирования прокарбидированного описанным путем образца железа. Вид экспериментальной кривой совпадает с видом кривой 3 рис. 34. Отсюда следует, что реакция карбидирования в диффузионной области протекает за счет обеих диффузионных стадий, т. е. механизмы 1 и 2 действуют одновременно.

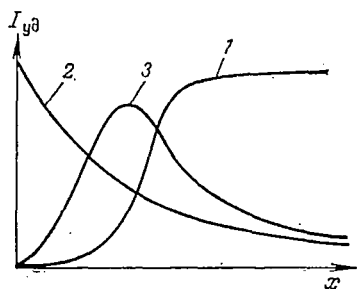


Рис. 34. Теоретическая зависимость удельной радиоактивности метана  $I_{уд}$  от степени гидрирования для разных механизмов карбидирования:

1 — механизм 1; 2 — механизм 2;  
3 — смешанный механизм.

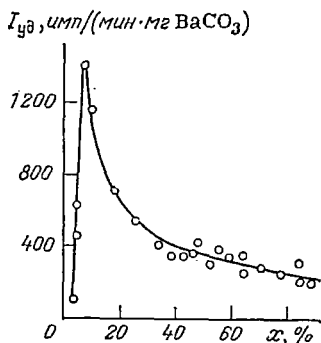


Рис. 35. Экспериментально полученная зависимость удельной радиоактивности метана от степени гидрирования.

Положение максимума на экспериментальной кривой рис. 35 позволяет приблизительно оценить вклад механизмов 1 и 2 в наблюдаемую скорость реакции карбидирования в диффузионной области. Исходя из тех же соображений, что и при интерпретации данных, полученных при анализе механизма кинетическим методом, можно получить оценку доли механизма 1; она составляет  $0,1 \div 0,3$ .

Однако эта оценка, как и результаты, полученные при анализе механизма по кинетике гидрирования, является ориентировочной по отмеченным выше причинам и, прежде всего, потому, что в обоих случаях анализируется распределение карбида в образце, достигнутое по окончании карбидирования. Чтобы получить более точные и строгие оценки, необходимо определить вклад указанных механизмов в суммарный процесс непосредственно в ходе реакции карбидирования железа.

Рассмотрим для этой цели особенности влияния разбавления исходного газа двуокисью углерода на скорость реакции карбидирования на различных этапах. Напомним, что в начальный период реакция карбидирования железа окисью углерода протекает в поверхностном слое, так что процессы диффузии в твердом теле не играют существенной роли в наблюдаемой кинетике реакции. После максимума скорости реакции скорость суммарного процесса складывается главным образом из скорости диффузии карбидного углерода ( $V_c$ ) в глубь зерна (миграция углерода по междоузлиям) и скорости диффузии CO (соответственно  $CO_2$ ) через слой карбида железа ( $V_{CO_2}$ ).

Как будет показано в следующем разделе, лимитирующим этапом собственно реакции (в кинетической области) является миграция углерода в междоузлие. Поэтому разбавление исходного газа двуокисью углерода (в отсутствие воздействия добавок) должно оказывать аналогичное влияние на скорость реакции в начальный период (во внешнекинетической области) и на скорость диффузии карбидного углерода. В то же время реакция по механизму 1, включающему диффузию CO в глубь зерна и, что особенно важно, диффузию  $CO_2$  в обратном направлении, должна существенно тормозиться двуокисью углерода.

На основе изложенного может быть построен кинетический метод определения механизма реакции карбидирования по данным о влиянии разбавления исходного газа двуокисью углерода на скорость реакции на различных этапах.

Обозначим скорость реакции в начальный период через  $W$ , а скорость суммарной реакции (по механизмам 1 и 2) в диффузионной области через  $W_d$ . Символы скоростей для опытов с разбавлением исходного газа двуокисью углерода будем помечать штрихом.

Для скорости суммарного процесса в диффузионной области можно записать

$$W_d = V_c + V_{CO_2} \quad (7.10)$$

В то же время из сказанного выше следует, что для двух опытов с разбавлением исходного газа двуокисью углерода и без разбавления можно записать

$$\frac{W}{W'} = \frac{V_c}{V'_c} \quad (7.11)$$

Очевидно, что при увеличении концентрации двуокиси углерода в реакционной смеси вклад механизма 1 в скорость суммарного процесса будет падать, градиент концентрации двуокиси углерода уменьшаться и ее концентрация вблизи поверхности раздела твердых фаз возрастать, так что в конечном счете этот путь реакции может быть полностью подавлен.

Условие полного подавления диффузии по механизму 1 запишем в виде

$$V'_{\text{CO}_2} = 0 \quad (7.12)$$

и, следовательно

$$W'_d = V'_c \quad (7.13)$$

Тогда для опытов 1 и 2, проведенных в условиях полного подавления диффузии по механизму 1, будет иметь силу соотношение

$$\frac{(W'_d)_1}{(W'_d)_2} = \frac{W'_1}{W'_2} \quad (7.14)$$

Соотношение (7.14) можно рассматривать как условие полного подавления диффузии по механизму 1. При выполнении этого условия из (7.10) и (7.13) получим

$$\frac{W_d}{W'_d} = \frac{V_c}{V'_c} + \frac{V_{\text{CO}_2}}{V'_c} \quad (7.15)$$

Подставляя значение  $V'_c$  из (7.11) в выражение (7.15), найдем

$$\frac{W_d}{W'_d} = \frac{W}{W'} + \frac{V_{\text{CO}_2}}{V_c} \cdot \frac{W}{W'} \quad (7.16)$$

или

$$\frac{V_{\text{CO}_2}}{V_c} = \frac{\frac{W_d}{W'_d} - \frac{W}{W'}}{\frac{W}{W'}} = \frac{\frac{W_d}{W'_d}}{\frac{W}{W'}} - 1 \quad (7.17)$$

Теперь можно определить долю  $\gamma$  механизма 1 в суммарной реакции карбидирования железа в диффузионной области

$$\gamma = \frac{V_{\text{CO}_2}}{V_{\text{CO}_2} + V_c} = \frac{\frac{W_d}{W'_d} - \frac{W}{W'}}{\frac{W_d}{W'_d}} = 1 - \frac{\frac{W}{W'}}{\frac{W_d}{W'_d}} \quad (7.18)$$

Таким образом, механизм топахимической реакции, протекающей в диффузионной области и включающей газообразный реагент и продукт, может быть определен кинетическим методом из данных о торможении газообразным продуктом суммарной реакции на разных ее этапах.

Конкретно для реакции карбидирования железа вклад механизма 1 в суммарную реакцию может быть определен по данным двух опытов, один из которых проводится без разбавления исходного газа двуокисью углерода, а второй — с разбавлением исходного газа двуокисью углерода достаточным для выполнения условия (7.14).

Приведем такой расчет по данным трех опытов для образца железа с добавками  $K_2O$  и  $V_2O_5$  (образец 2). Используем результаты опыта, в котором исходный газ не содержал двуокиси углерода, и опытов с содержанием двуокиси углерода в исходном газе 5,5 и 10,1%.

Необходимые для расчета экспериментальные данные приведены в табл. 7.5.

Таблица 7.5. Влияние концентрации двуокиси углерода в исходном газе на скорость реакции [в моль/(г·мин)] карбидирования железа в кинетической и диффузионной областях

№ опыта	$c_{CO_2}, \%$	$W_{\text{макс}} \cdot 10^5$	$W_{\text{д}} \cdot 10^5$			$t, \text{ мин}$		
			$x=1\%$	$x=2\%$	$x=3\%$	$x=1\%$	$x=2\%$	$x=3\%$
1	0	1,69	1,03	0,91	0,87	16	33	52
2	5,5	0,85	0,44	0,38	0,35	36	80	128
3	10,1	0,48	0,24	0,21	—	66	139	—

Условимся теперь о способе оценки соотношений скоростей реакций, входящих в формулы (7.14) и (7.18). Отношение  $W_1/W_2$  представляет собой отношение скоростей реакции для двух опытов в кинетической (внешнекинетической) области протекания реакции. Будем определять это отношение как отношение максимальных скоростей реакции для соответствующих опытов.

Отношение  $(W_{\text{д}})_1/(W_{\text{д}})_2$  представляет собой отношение скоростей реакции для двух опытов в диффузионной области протекания реакции при одинаковом «диффузионном сопротивлении». Будем определять это отношение как отношение скоростей реакции в диффузионной области при одинаковых степенях превращения.

Перейдем теперь к расчету. Проверим прежде всего, выполняется ли для опытов 2 и 3 (табл. 7.5) условие (7.14) полного подавления диффузии по механизму 1.

Из данных таблицы найдем соотношение скоростей реакции в этих опытах для кинетической области

$$\frac{W'_2}{W'_3} = \frac{(W_{\text{макс}})_2}{(W_{\text{макс}})_3} = 1,8$$

Аналогично определим соотношение скоростей реакции в диффузионной области для опытов 2 и 3: 1,8 при  $x=1\%$  и 1,9 при  $x=2\%$ . Следовательно

$$\frac{(W_{\text{макс}})_2}{(W_{\text{макс}})_3} = \frac{(W_{\text{д}})_2}{(W_{\text{д}})_3} \quad (7.19)$$

что доказывает применимость условия (7.14).

Полученный результат, в соответствии с изложенным, показывает, что уже при содержании двуокиси углерода в исходном газе  $\sim 5\%$  диффузия по механизму 1 полностью подавляется.

Для сравнения приведем аналогичный расчет для опытов 1 и 2, т. е. для случая, когда условие (7.14) не должно выполняться, если диффузия по механизму 1 вносит заметный вклад в суммарный процесс хотя бы в опыте 1 — в отсутствие разбавления исходного газа двуокисью углерода.

Из данных табл. 7.5 для опытов 1 и 2 находим  $\frac{(W_{\text{макс}})_1}{(W_{\text{макс}})_2} = 2,0$ , а  $\frac{(W_n)_1}{(W_n)_2} = 2,4$  при  $x = 1\%$ ; 2,4 при  $x = 2\%$  и 2,5 при  $x = 3\%$ .

Эти результаты показывают, что условие (7.14) для опытов 1 и 2 действительно не выполняется, следовательно, диффузия по механизму 1 вносит заметный вклад в суммарный процесс, по крайней мере в опыте 1 без разбавления исходной смеси двуокисью углерода. Собственно говоря, проведенные рассуждения и расчеты уже дают достаточные основания для качественных заключений о наличии или отсутствии вклада механизма 1 в суммарный процесс.

Для получения количественных результатов воспользуемся формулой (7.18). На основании этой формулы для опытов 1 и 2 табл. 7.5 найдем: при  $x = 1\%$   $\gamma = 0,15$ ; при  $x = 2\%$   $\gamma = 0,16$ ; при  $x = 3\%$   $\gamma = 0,19$ . Аналогично для опытов 1 и 3 табл. 7.5 получим при  $x = 1\%$   $\gamma = 0,18$ ; при  $x = 2\%$   $\gamma = 0,20$ .

Таким образом, изложенный выше метод позволяет определить долю механизма 1 в суммарной реакции карбидирования железа в диффузионной области. Обе серии оценок, естественно, относятся к опыту 1, т. е. к реакции, проводимой без добавок двуокиси углерода в исходный газ. В этих условиях вклад механизма 1 в скорость суммарного процесса составляет около 20% (при  $x = 1 \div 2\%$ ).

### 7.5. Механизм реакции в кинетической области

Резюмируем прежде всего результаты исследования кинетики реакции карбидирования железа окисью углерода. Наблюдаемый порядок реакции по газообразному реагенту — окиси углерода — близок к нулю (табл. 7.4); значения наблюдаемой энергии активации составляют  $125 \div 138$  кДж/моль ( $30 \div 33$  ккал/моль) для образца, не содержащего введенных добавок, и  $105$  кДж/моль ( $25$  ккал/моль) для образца, содержащего добавки окислов калия и ванадия.

Определим теперь значения наблюдаемой энергии активации в диффузионной области протекания реакции. Для этой цели воспользуемся зависимостью скорости реакции при одинаковых степенях превращения от температуры. Этот способ определения

энергии активации уже обсуждался в гл. 6. При одинаковых степенях превращения толщина слоя твердого продукта одинакова, так что в диффузионной области протекания реакции температурная зависимость соответствующих скоростей реакции должна отвечать наблюдаемой энергии активации диффузионных стадий процесса.

Температурная зависимость скорости карбидирования железа (образец 1) при одинаковых степенях превращения представлена на рис. 36. Как видно из рисунка, эта зависимость описывается уравнением Аррениуса без существенных отклонений от линейной зависимости.

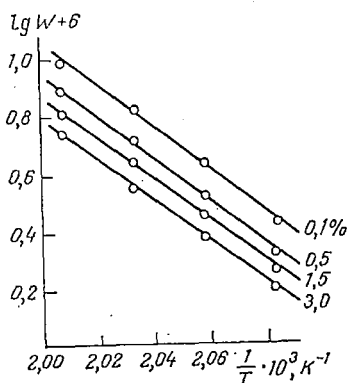


Рис. 36. Температурная зависимость скорости карбидирования железа при одинаковых степенях превращения (числа на кривых).

Вычисленные по уравнению Аррениуса значения наблюдаемой энергии активации реакции карбидирования в диффузионной области для образца, не содержащего добавок, не зависят от степени превращения (рис. 37) и близки к значению энергии активации, определенному по величинам эффективных удельных скоростей реакции.

Значения энергии активации для диффузионной и кинетической областей протекания реакции составили около 138 кДж/моль (33 ккал/моль) (рис. 37).

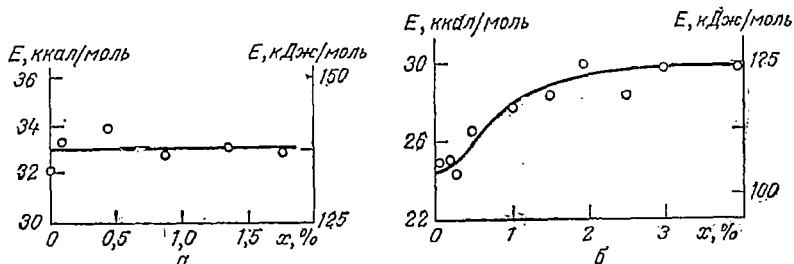


Рис. 37. Зависимость наблюдаемой энергии активации реакции карбидирования железа от степени превращения: а — образец 1; б — образец 2 (ближайшая к оси ординат точка — энергия активации, полученная по удельным скоростям реакции).

Полученный результат был проверен путем непосредственного измерения зависимости скорости реакции карбидирования от температуры для участков кинетических кривых, лежащих после (правее) максимума скорости реакции. Эти измерения проводились следующим образом. В ходе опыта температуру в реакционной зоне резко повышали, затем снижали ниже исход-

ной температуры опыта и далее вновь устанавливали температуру опыта. При каждой из указанных температур образец выдерживали некоторое время до тех пор, пока не становилось ясным, что процесс протекает квазистационарно.

Описанный эксперимент иллюстрируется приведенным ранее (см. разд. 7.3) рис. 27, в котором на участках медленного спада скорости реакции показано несколько таких быстрых изменений наблюдаемой скорости реакции, обусловленных изменением температуры. Из рисунка видно также, что проведение подобных операций не влияет заметным образом на наблюдаемую скорость реакции: после возвращения к исходной температуре опыта экспериментальные значения скорости реакции укладываются на ту же кинетическую кривую, на которой они находились до проведения температурных скачков. Нетрудно заметить, что изменение скорости реакции за время рассматриваемых измерений весьма мало. Но и это изменение может быть учтено введением соответствующих поправок, например, по линейной шкале.

Определение энергии активации в диффузионной области методом быстрого изменения температуры опыта иллюстрирует рис. 38, на котором представлены получаемые описанным путем температурные зависимости скорости реакции в координатах уравнения Аррениуса.

Полученные в ряде измерений значения энергии активации реакции карбидирования железа в диффузионной области колеблются в интервале  $121 \div 134$  кДж/моль ( $29 \div 32$  ккал/моль), что согласуется с данными, приведенными выше. Существенно, что эти значения, как и данные рис. 37, практически не зависят от степени превращения.

Таким образом, совокупность полученных данных показывает, что значение наблюдаемой энергии активации реакции карбидирования железа для образца 1 в диффузионной области практически не изменяется со степенью превращения железа и не отличается от значения энергии активации в кинетической области. Это обстоятельство указывает на общность лимитирующей стадии при протекании реакции во внешнекинетической и диффузионной областях.

Значение наблюдаемой энергии активации в диффузионной области соответствует энергетическому барьеру миграции углерода в междоузлиях. Поэтому следующим логическим шагом

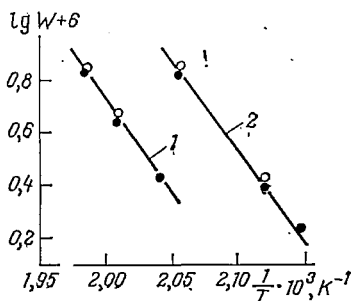


Рис. 38. Определение энергии активации реакции карбидирования образцов железа 1 и 2 методом быстрого изменения температуры во время реакции (зачерненные точки — значения без поправки на изменение скорости реакции во время измерений).

будет заключение о том, что лимитирующим этапом собственно топохимической реакции карбидирования железа (при протекании реакции в кинетической области) является миграция углерода в междоузлие.

Этот вывод не противоречит приведенным выше результатам исследования кинетики реакции во внешнекинетической области. Действительно, если лимитирующей стадией реакции является миграция углерода в междоузлие, то предшествующие ей стадии взаимодействия окиси углерода с железом должны привести к образованию промежуточных комплексов, равновесных с окисью углерода в газовой фазе. Если концентрация этих комплексов достаточно высока, наблюдаемый порядок реакции карбидирования железа по окиси углерода будет близок к нулю, что и наблюдали в эксперименте, а наблюдаемые кинетические параметры суммарной реакции будут близки к кинетическим параметрам последующей лимитирующей стадии.

Приведенное истолкование нулевого порядка реакции карбидирования по окиси углерода достаточно тривиально. Не вдаваясь в детали механизма, можно сделать довольно строгое заключение о том, что наличие нулевого порядка указывает на высокую концентрацию промежуточных комплексов с участием окиси углерода и на то, что лимитирующей стадией реакции являются дальнейшие превращения этих комплексов. Такая интерпретация кинетических данных также согласуется со сделанным выводом о лимитирующей стадии реакции карбидирования железа.

Несколько иная зависимость наблюдаемых энергий активации от степени превращения железа наблюдается для образца 2, содержащего добавки окислов калия и алюминия (см. рис. 37). По мере проникновения реакции карбидирования в глубь зерна наблюдаемая энергия активации изменяется от значения, наблюдавшегося во внешнекинетической области протекания реакции 105 кДж/моль (25 ккал/моль), до значения, приближающегося к соответствующим данным для образца 1 126 кДж/моль (30 ккал/моль). Этот эффект, возможно, объясняется особенностями распределения добавок (прежде всего  $K_2O$ ), концентрирующихся в области исходной поверхности образцов железа (см. [6], стр. 55). Наряду с этим, такого рода изменения могут быть вызваны взаимодействием добавки с выделяющейся в ходе реакции двуокисью углерода.

## **7.6. Влияние добавок окислов на реакционную способность железа**

При исследовании кинетики реакции, протекающей во внешнекинетической области, трудно дать точную оценку относительной реакционной способности образцов железа, содержащих различные добавки. Это связано как с чисто методиче-



скими трудностями измерений скорости реакции при быстром ее изменении и фиксации максимумов скорости, наблюдающихся при малых временах (порядка 10 с), так и с трудностями принципиального характера, определяющимися вероятным влиянием добавок на средний размер ядер фазы твердого продукта в момент максимума скорости реакции. В связи с этим приводимые ниже оценки следует воспринимать как ориентировочные.

В табл. 7.6 приведены некоторые данные о влиянии окисных добавок на реакционную способность железа в реакции карбидирования. Интервалы температур, в которых характеризовалась реакционная способность различных образцов, не совпадали друг с другом и колебались от  $195 \div 220^\circ\text{C}$  для образца 5 до  $235 \div 255^\circ\text{C}$  для образцов 1 и 6. В связи с этим в табл. 7.6 приведены данные об эффективной удельной скорости реакции карбидирования железа при промежуточной температуре ( $227^\circ\text{C}$ ). Если температурный интервал, в котором исследовали данный образец, не включал эту температуру, полученные данные экстраполировали на основе найденных значений наблюдаемой энергии активации. Последние также приведены в табл. 7.6. Кроме того, в таблице представлены ориентировочные значения энергии активации реакции в диффузионной области  $E_d$ , определенные по температурной зависимости скорости реакции при одинаковых временах для участков, достаточно удаленных от максимума скорости реакции, так что наблюдаемая скорость реакции слабо зависела от времени. Строгий расчет энергии активации реакции в диффузионной области (по температурной зависимости скорости реакции при одинаковых степенях превращения) оказался невыполним в связи с невозможностью воспроизведения начальных участков кинетических кривых. Для некоторых образцов не удается воспроизвести и максимум скорости реакции, и данные таблицы указывают нижний предел значения эффективной удельной скорости реакции.

Мы остановились подробно на этих трудностях и ограничениях, поскольку они типичны для реакций, протекающих во внешнекинетической и затем диффузионной области. В то же время надо учесть, что даже грубые оценки позволяют получить полезную информацию, не дублируемую другими методами.

Следует отметить, что значения наблюдаемых энергий активации для внешнекинетической и диффузионной областей довольно хорошо совпадают друг с другом. Совпадает и общий вид закономерного изменения энергии активации в зависимости от природы вводимых добавок. Закономерную картину представляют также данные по эффективным удельным скоростям реакции.

Из данных, приведенных в табл. 7.6, можно заключить, что введение добавок окислов алюминия и ванадия приводит к повышению реакционной способности железа. Значения наблюдаемой энергии активации при этом мало изменяются (можно

Таблица 7.6. Влияние добавок на реакционную способность железа в реакции карбидирования

№ образца	Добавляемый оксид	Содержание добавки, мол. %	E		E <sub>д</sub>		W <sub>эфф</sub> · 10 <sup>6</sup> , моль/(м <sup>2</sup> · мин)
			ккал/моль	кДж/моль	ккал/моль	кДж/моль	
6	—	—	—	—	22	92	>2
7	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,7	16	67	18	75	5
8	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,8	22	92	22	92	5
9	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,6	27	113	22	92	5
10	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,1	22	92	21	88	5
11	K <sub>2</sub> O	0,6	33	138	37	155	1
12	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +K <sub>2</sub> O	0,8+1,1	—	—	38	159	>8
13	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +K <sub>2</sub> O	0,7+0,7	28	117	26	109	8
14	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +K <sub>2</sub> O	1,0+0,4	26	109	27	113	8

отметить тенденцию к снижению энергии активации при добавке пентаоксида ванадия). Добавка окиси калия приводит к снижению реакционной способности железа и к резкому возрастанию в реакции карбидирования значений наблюдаемой энергии активации. Напомним, что близкие закономерности наблюдались для реакционной способности железа в реакции окисления. Однако рост энергии активации при введении добавок окиси калия в реакции окисления был значительно менее резким.

Наиболее интересны результаты, полученные для образцов 12—14, содержащих добавки окислов алюминия и калия. Влияние добавок на значение наблюдаемой энергии активации реакции карбидирования железа почти аддитивно. В то же время реакционная способность образцов, содержащих добавки своих окислов, превышает реакционную способность образцов с добавками как окиси калия (11), так и окиси алюминия (8—10).

Наблюдающаяся картина влияния добавок на реакционную способность железа указывает на образование химического соединения при одновременном введении добавок окиси алюминия и окиси калия. Это заключение не является новым (согласуется со структурными данными), однако существенно, что оно получено из косвенных кинетических измерений.

Интересно, что наблюдаемая энергия активации реакции карбидирования железа для образца 12, содержащего избыток окиси калия, по сравнению с окисью алюминия не отличается от соответствующей величины для образца 11 с добавкой окиси калия, т. е. образец с избытком K<sub>2</sub>O проявляет те же свойства, что и образец, содержащий добавку только K<sub>2</sub>O. С подобными закономерностями мы уже встречались в реакции окисления железа водой (см. гл. 6). В то же время реакционная способность образца 12 по крайней мере столь же высока, как и для других образцов (13, 14) с добавками окислов алюминия и калия, и значительно превышает реакционную способность всех остальных

ных образцов. По-видимому, образующееся химическое соединение обладает каталитической активностью в реакции карбидирования или же приводит к существенному изменению дефектности исходной поверхности образцов (и, соответственно, среднего диаметра ядер в момент максимума скорости реакции) как по сравнению с исходным образцом, так и с образцом, содержащим добавки окиси калия или окиси алюминия в отдельности.

Обсуждавшаяся в этой главе реакция карбидирования железа окисью углерода может рассматриваться как модельная система, свойства которой характерны для топохимических реакций, протекающих во внешнекинетической и затем в диффузионной областях. К ним, вероятно, относятся окислительно-восстановительные реакции металлов и сплавов и др.

Сложившаяся практика исследования этих реакций структурными методами (изучение строения образующегося твердого продукта и т. п.) базировалась на отсутствии полезной информации о реакционной способности твердого тела и механизме топохимической реакции, получаемой кинетическим методом. Результаты кинетического исследования сводились, как правило, к констатации соблюдения так называемого параболического закона или аналогичной формальной зависимости.

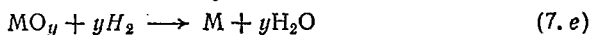
Рассмотрение различных аспектов применения кинетического метода для получения разнообразной информации об изучаемом процессе показывает перспективность развития кинетических исследований топохимических реакций такого типа.

## **7.7. Наблюдаемая кинетика топохимической реакции, тормозящейся газообразным продуктом**

### **7.7.1. Постановка задачи**

На примере карбидирования железа окисью углерода мы видели, что в присутствии газообразного продукта наблюдаемая скорость топохимической реакции может уменьшаться. Торможение газообразным продуктом в этом случае обусловлено специфическими причинами (влиянием продукта на скорость диффузионных стадий). Часто, однако, этот эффект может быть вызван протеканием обратной реакции, торможением стадии адсорбции газообразного реагента (при значительном заполнении поверхности газообразным продуктом) и т. п. Это, например, наблюдается при восстановлении окислов, обычно тормозящемся газообразным продуктом ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ).

Проанализируем особенности наблюдаемой кинетики топохимической реакции, тормозящейся газообразным продуктом, на примере восстановления окисла  $\text{MO}_y$ :



в открытой (проточной) системе, включающей дифференциальный реактор, и являющейся, как указывалось, одной из наиболее удобных систем для экспериментального исследования кинетики топочимических реакций. Условимся, что эта реакция тормозится газообразным продуктом ( $H_2O$ ).

Будем полагать, что реакция восстановления локализована в области поверхности раздела твердых фаз и что все стадии переноса вещества являются быстрыми, т. е. скорость суммарного процесса определяется скоростью собственно реакции. Для большей общности будем рассматривать реакцию с произвольной кинетикой, наблюдаемый порядок которой по водороду равен  $m$ .

Торможение реакции газообразным продуктом может быть следствием его значительной адсорбции на поверхности твердого реагента (затрудняется адсорбция газообразного реагента), приближения реакции к равновесию и т. п. В рамках указанных моделей тормозящее влияние газообразного продукта на скорость реакции может быть описано членом  $1/(1 + b p_{H_2O})$  ( $b$  — константа, зависящая от температуры;  $p_{H_2O}$  — парциальное давление паров воды).

Таким образом, зависимость удельной скорости реакции от парциальных давлений газообразных компонентов реакционной смеси для рассматриваемой системы определится следующим выражением:

$$W_{уд} = \frac{k p_{H_2}^m}{1 + b p_{H_2O}} \quad (7.20)$$

где  $k$  — кажущаяся константа скорости реакции;  $p_{H_2}$  — парциальное давление водорода.

Теперь поставленная задача может быть сформулирована более конкретно: дать характеристику наблюдаемой кинетики реакции в дифференциальном проточном реакторе, если истинная кинетика описывается уравнением (7.20).

### 7.7.2. Кинетическое описание

Особенности кинетики рассматриваемой реакции обусловлены тем, что ее скорость изменяется не только во времени, но и в пространстве. Действительно, парциальное давление газообразного продукта реакции существенно изменяется вдоль слоя твердого реагента. В соответствии с этим должна изменяться и скорость реакции. Поэтому, характеризуя скорость реакции для слоя в целом, следует оценить скорость реакции в сечении слоя и проинтегрировать полученное выражение по координате, направленной вдоль слоя твердого реагента.

Рассмотрим произвольное сечение слоя твердого реагента с координатой  $l$ . Согласно уравнению (1.46), удельная скорость

реакции в этом сечении может быть выражена через скорость потока водорода ( $v_{H_2}$ ) и степень превращения водорода ( $x$ ) соотношением

$$W_{уд} = \frac{v_{H_2} dx}{S_0 dl} \quad (7.21)$$

В выражении (7.21)  $S_0 = dS/dl$  — величина реакционной поверхности  $S_i$  (поверхности раздела твердых фаз) на единицу длины слоя.

Принимая, что ядра фазы твердого продукта имеют сферическую форму, для окрестности точки максимума скорости реакции, согласно уравнению (3.24), можно положить

$$S_0 = \frac{\pi g S_g}{2L} \quad (7.22)$$

где  $S_g$  — удельная поверхность исходного образца;  $L$  — длина слоя твердого реагента в реакционном сосуде;  $g$  — навеска.

Тогда

$$W_{уд} = \frac{2Lv_{H_2} dx}{\pi g S_g dl} \quad (7.23)$$

Уравнение (7.23) отражает связь степени превращения водорода на элементе длины слоя окисла с удельной скоростью реакции восстановления. В то же время удельная скорость реакции связана с парциальными давлениями газообразных реагентов уравнением (7.20). Для дифференциального реактора парциальное давление водорода в сечении слоя не отличается существенно от его начального давления. Парциальное давление водяного пара в сечении слоя с координатой  $l$  составит  $x p_{H_2} + p_0$  (в соответствии со стехиометрическим уравнением реакции), где  $p_0$  — парциальное давление водяного пара в нулевом сечении слоя окисла.

Следовательно, для сечения  $l$  слоя окисла имеем

$$W_{уд} = \frac{k p_{H_2}^m}{1 + b p_0 + b p_{H_2} x_l} \quad (7.24)$$

Приравнявая выражения (7.23) и (7.24), получим

$$\frac{2Lv_{H_2} dx}{\pi g S_g dl} = \frac{k p_{H_2}^m}{1 + b p_0 + b p_{H_2} x_l} \quad (7.25)$$

с граничным условием:  $x = 0$  при  $l = 0$ .

После преобразований и интегрирования (7.25) найдем

$$x = -\frac{1 + b p_0}{b p_{H_2}} + \sqrt{\left(\frac{1 + b p_0}{b p_{H_2}}\right)^2 + \frac{\pi k p_{H_2}^m g S_g}{b p_{H_2} v_{H_2}}} \quad (7.26)$$

где  $x$  — степень превращения водорода в конце слоя окисла.

Наблюдаемая скорость реакции в дифференциальном реакторе определится выражением

$$W = v_{H_2} x \quad (7.27)$$

Из (7.26) и (7.27) для максимальной скорости реакции получим

$$W_{\text{макс}} = -\frac{(1 + b p_0) v_{H_2}}{b p_{H_2}} + \sqrt{\frac{(1 + b p_0)^2 v_{H_2}^2}{b^2 p_{H_2}^2} + \frac{\pi k v_{H_2}}{b p_{H_2}} p_{H_2}^m g S_g} \quad (7.28)$$

Для упрощения (и уточнения смысла) выражения (7.28) заметим, что

$$v_{H_2} = \frac{1}{1 + \sigma} v_0 \quad (7.29)$$

и

$$p_{H_2} = \frac{1}{1 + \sigma} P \quad (7.30)$$

где  $\sigma$  — степень разбавления (моль смеси на моль  $H_2$ );  $P$  — общее давление;  $v_0$  — общая скорость потока газа.

С учетом (7.29) и (7.30) выражение (7.28) для максимальной скорости реакции можно записать в виде

$$W_{\text{макс}} = -\frac{(1 + b p_0) v_0}{b P} + \sqrt{\frac{(1 + b p_0)^2 v_0^2}{b^2 P^2} + \frac{\pi k v_0}{b P} p_{H_2}^m g S_g} \quad (7.31)$$

Уравнение (7.31) можно использовать для определения кинетических параметров реакции (в данном случае  $b$ ,  $k$  и  $m$ ) по экспериментальным данным. Следует подчеркнуть, что вид зависимости скорости реакции от условий эксперимента совершенно необычен. Отсутствует даже привычная пропорциональность скорости реакции навеске твердого реагента. Этот факт, наряду со своеобразной зависимостью скорости реакции от скорости потока газа может создать ложное впечатление о влиянии диффузионного торможения на наблюдаемую кинетику реакции. Заметим также, что зависимость  $W_{\text{макс}}$  от  $k$  и  $p_{H_2}^m$  отнюдь не линейна.

### 7.7.3. Сопоставление с экспериментальными данными

В связи с нетривиальной формой уравнения (7.31) схема расчета также оказывается несколько необычной. Пусть в серии опытов варьируется навеска образца  $g$ . Тогда при больших  $g$  максимальная скорость реакции должна приблизительно линейно зависеть от  $g$ , а при малых  $g$  можно ожидать отклонений от этой зависимости, причем экспериментальные значения  $W_{\text{макс}}$  должны быть завышенными по сравнению с данными, полученными из указанной линейной зависимости.

Следовательно, при графической обработке экспериментальных данных в координатах  $W_{\text{макс}}/v_0 - \sqrt{g/v_0}$  должны получаться прямые с положительным угловым коэффициентом ( $k'$ ), пропорциональным  $\sqrt{k}$ , причем отрезок, отсекаемый прямыми на оси ординат ( $q$ ), должен быть численно равен  $q = -(1 + bp_0)/bP$ , т. е.  $q < 0$ .

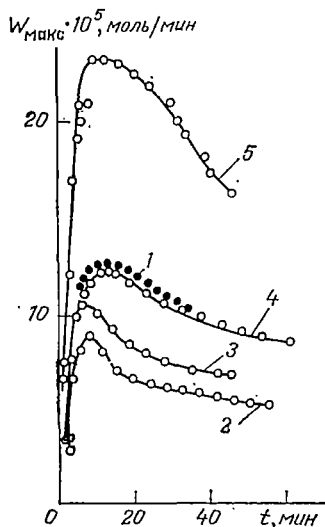


Рис. 39. Кинетические кривые восстановления  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  при  $344^\circ\text{C}$ . Номера кривых (рис. 39—41) соответствуют номерам образцов.

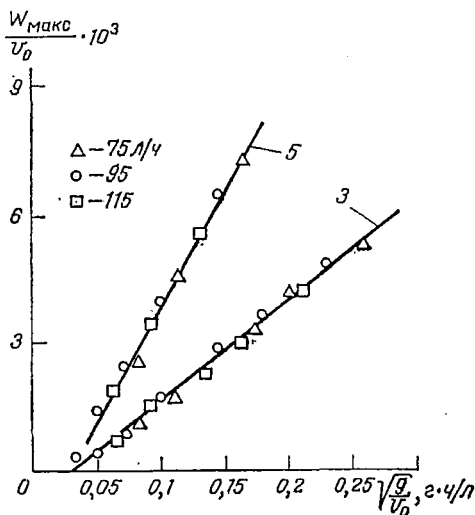


Рис. 40. Кинетические кривые восстановления  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [проверка уравнения [7.31]].

В качестве следующей ступени обработки экспериментальных данных можно рекомендовать построение зависимости  $(W_{\text{макс}}/v_0 - q)$  от  $g$ . Как видно из уравнения (7.31)

$$\left(\frac{W_{\text{макс}}}{v_0} - q\right)^2 = \left[\frac{W_{\text{макс}}}{v_0} + \frac{1 + bp_0}{bP}\right] = \frac{(1 + bp_0)^2}{b^2 P^2} + \frac{\pi S_g \rho_{\text{H}_2}^m}{b P v_0} g \quad (7.32)$$

Указанная зависимость, следовательно, должна быть линейна во всем интервале изучаемых значений  $g$ . При этом отрезок, отсекаемый прямыми на оси ординат  $q''$ , должен быть численно равен  $q^2$ , а угловой коэффициент прямых ( $k''$ )

$$k'' = \frac{\pi k \rho_{\text{H}_2} S_g}{b P v_0} \quad (7.33)$$

Существенным для проверки обсуждаемого кинетического уравнения является тот факт, что один из его членов равен квадрату другого члена. Соответствие указанных значений при

расчете их из экспериментальных данных может рассматриваться как доказательство применимости уравнения вида (7.20) для описания кинетики реакции.

Приведенная расчетная схема была проверена на примере реакции восстановления  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  водородом. Кинетика этой реакции была изучена Э. И. Хромушиной и автором [27] в циркуляционной установке при поглощении образующейся воды ангидроном. Исходные образцы готовили по методике, описанной в гл. 6, за исключением операции восстановления.

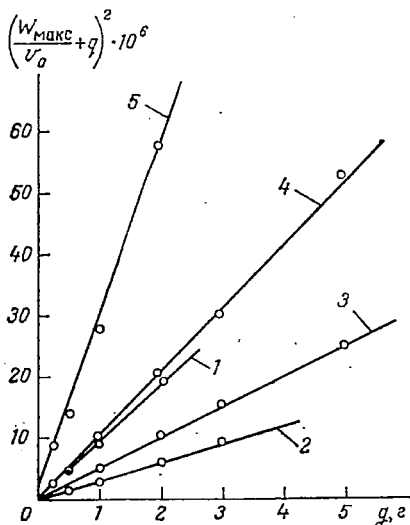


Рис. 41. Кинетические кривые восстановления  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  в координатах уравнения (7.32) при  $344^\circ\text{C}$  и  $95 \text{ л/ч}$ .

На рис. 39 представлены типичные кинетические кривые восстановления различных образцов  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Как видно из рисунка, кинетические кривые имеют обычный для топохимических реакций вид: в начале реакции ее скорость мала, затем возрастает, проходит через максимум и снижается.

Опыты показали, что максимальные скорости реакции зависят от скоростей потока водорода и непропорциональны навеске исходной  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Первую из указанных зависимостей нельзя было приписать влиянию внешнедиффузионного торможения, поскольку большие значения линейных скоростей газового потока в циркуляционной установке ( $20 \div 30 \text{ см/с}$ ) обуславливали высокую интенсивность процессов переноса газа из ядра потока к внешней поверхности зерен (размеры зерен  $1 \div 2 \text{ мм}$ ).

Был проведен опыт, в котором выделяющиеся пары воды не поглощались ангидроном, а накапливались в циркулирующей газовой смеси. В этих условиях скорость реакции оставалась весьма малой в течение 6 ч. Судя по приведенным данным, к этой реакции может быть применена описанная выше модель.



Результаты обработки экспериментальных данных по предложенной схеме приведены на рис. 40, 41.

Рис. 40 показывает, что экспериментальные точки для различных скоростей газового потока ( $75 \div 115$  л/ч) и навесок  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ( $0,1 \div 5$  г) укладываются на одну прямую, причем отрезки, отсекаемые на оси ординат, отрицательны, что соответствует приведенным выше соображениям.

Вторую ступень обработки иллюстрирует рис. 41, на котором представлены экспериментальные данные в координатах уравнения (7.32). Рисунок показывает, что для всех изученных образцов уравнение (7.32) описывает экспериментальные данные. В пределах ошибок эксперимента было получено и ожидаемое соответствие значений отрезков, отсекаемых прямыми на оси ординат  $q^2 = q''$ .

Таким образом, при описании кинетики топохимических реакций следует особенно тщательно проверять возможное тормозящее влияние газообразного (жидкого) продукта реакции, учитывая, что это влияние может существенно изменить наблюдаемую кинетику реакции. Если установлено тормозящее действие газообразного продукта реакции, кинетическое описание должно быть трансформировано. Один из возможных вариантов приведен в данном разделе.

#### ЛИТЕРАТУРА

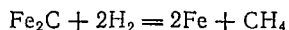
1. Самсонов Г. В., Укр. хим. ж., 31, 1013 (1965).
2. Самсонов Г. В., Порошковая металлургия, 1965, 98.
3. Eckstrom H. C., Adcock W. A., J. Am. Chem. Soc., 72, 1042 (1950).  
Louw J. D., Ferreira L. C., Pienaar J. J., J. Am. Chem. Soc., 79, 5899 (1957).
4. Johnson W. D., Heihes A., Petrolo L., J. Phys. Chem., 64, 1720 (1960). Michel A., Bull. Soc. chim. France., 1961, 143. Hofer L. J. E., US Bureau of Mines, Bull., N 631, 60 (1966).
5. Jack K. H., J. Iron Steel Inst., 169, 26 (1951). Арбузов М. П., Хаенко, ДАН СССР, 143 (1962).
6. Сторч Г., Голамбик Н., Андерсон Р. Синтез углеводов из окиси углерода и водорода. М., Издательство, 1954.
7. Апаев Б. А., Яковлев Б. М., Тихонов Г. Ф., ФММ, 12, 208 (1961).
8. Nagakuro S., J. Phys. Soc. Japan., 14, 186 (1959); Oketani S., Nagakuro S., J. Phys. Soc. Japan, 17, 235 (1962).
9. Дамаск А. К. — В сб.: Диффузия в металлах с объемноцентрированной решеткой. М., «Металлургия», 1969, с. 314.
10. Senateur J. P., Ann. Chim. (Paris), 2, 103 (1967).
11. Browing L. S., De-Witt T. W., Emmett P. H., J. Am. Chem. Soc., 72, 4211 (1950). Podgurski H. H., Kummer J. T., De-Witt T. W., Emmett P. H., J. Am. Chem. Soc., 72, 5382 (1950).
12. Hofer L. J. E., Cohn E. M., J. Chem. Phys., 18, 766 (1950). Апаев Б. А., Металловедение и обработка металлов, № 1, 11 (1957).
13. Cohn E. M., Hofer L. J. E., J. Chem. Phys., 21, 354 (1953).
14. Каган Ю. Б., Башкиров А. Н., Камзолкина Е. В., Розовский А. Я., ЖФХ, 33, 2706 (1959).
15. Pichler H., Walenda H., Brennstoff Chem., 21, 133 (1940).
16. Hofer L. J. E., Cohn E. M., J. Am. Chem. Soc., 72, 1042 (1950);  
Bahr H. A., Essen V., Ber., 66, 1238 (1933).

17. Weller S., J. Am. Chem. Soc., 69, 2432 (1947).
18. Cragford S. R., Rideal E. K., J. Chem. Soc., 1939, 1604.
19. Эйдус Я. Т., Зелинский Н. Д., Изв. АН СССР, ОХН, № 1, 45 (1942).
20. Розовский А. Я., Бирюкович М. М., Иванов А. А., Каган Ю. Б., Башкиров А. Н., Кинетика и катализ, 4, 373 (1963).
21. Розовский А. Я., Бирюкович М. М., Крюков Ю. Б. и др., В сб.: Механизм взаимодействия металлов с газами. М., «Наука», 1964, с. 177. Розовский А. Я., Бирюкович М. М., Иванов А. А., Либеров Л. Г., Бутюгин В. К., Каган Ю. Б., Крюков Ю. Б., Башкиров А. Н., Нефтехимия, 3, 97 (1963). Розовский А. Я., Бирюкович М. М., Иванов А. А., Каган Ю. Б., Башкиров А. Н., Нефтехимия, 4, 269 (1964).
22. Кореневская Ф. В., Розовский А. Я., Кинетика и катализ, 5, 569 (1964). Розовский А. Я., Савельев В. Я., Нефтехимия, 8, 732 (1968).
23. Локтев С. М., Константинов А. А., Антошук И. А., Труды ин-та нефти АН СССР, 8, 185 (1956).
24. Кэй Дж., Лэби Т. Таблицы физических и химических постоянных. М., Издательство, 1962.
25. Wagner S., Emmett P., J. Am. Chem. Soc., 59, 310 (1937).
26. Кореневская Ф. В., Розовский А. Я., Кинетика и катализ, 7, 1100 (1966).
27. Розовский А. Я., Хромушина Э. И., Кинетика и катализ, 14, 236 (1973); Нефтехимия, 13, 154 (1973).

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТВЕРДОГО ВЕЩЕСТВА С ГАЗОМ.  
ВНЕШНЕДИФфуЗИОННОЕ ТОРМОЖЕНИЕ. ВЫБОР НАИБОЛЕЕ  
ВЕРОЯТНОГО МЕХАНИЗМА ТОПОХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ  
(ГИДРИРОВАНИЕ КАРБИДА ЖЕЛЕЗА)**

**8.1. Введение**

Анализ механизма топохимической реакции кинетическим методом удобно провести на примере реакции гидрирования карбида железа



Эта реакция протекает гладко с умеренными скоростями при относительно невысоких температурах (до 300 °С). Стехиометрическое уравнение реакции включает газообразный реагент и газообразный продукт, так что для кинетического исследования может быть использован проточный дифференциальный реактор. При этом создаются благоприятные условия для детальной характеристики закономерностей протекания реакции.

Наряду с исследованием механизма топохимической реакции материал этой главы иллюстрирует особенности влияния внешнедиффузионного торможения на наблюдаемую кинетику топохимической реакции и демонстрирует экспериментальные приемы, необходимые для получения истинных кинетических характеристик.

Кинетические закономерности реакции гидрирования карбида железа были изучены в работах [1, 2].

**8.2. Методика исследования**

**8.2.1. Образцы карбида железа**

Исходные образцы карбида железа получали следующим образом.

Железо «армко» превращали в магнетит  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  сжиганием в окислительном пламени кислородной горелки. Полученную магнитную окись железа переплавляли в печи сопротивления с медными электродами. На этой стадии при необходимости вводили добавки в виде легко разлагающихся солей. Полученный плав дробили и фракцию зерен 2—3 мм восстанавливали водородом в циркуляционной установке высокого давления (с поглощением выделяющейся воды) при температуре 450 °С, избыточном давлении водорода  $5 \cdot 10^6$  Па и объемной скорости  $30\,000 \text{ ч}^{-1}$  в течение 12 ч.

Для получаемых таким способом образцов железа определяли общую удельную поверхность (по низкотемпературной

адсорбции азота методом БЭТ) и удельную поверхность железа (по хемосорбции окиси углерода) [3]. Соответствующие данные приведены в табл. 8.1. Здесь также указано содержание введенных добавок, наряду с которыми, как и ранее, присутствует 0,5 мол. %  $\text{SiO}_2$ .

Т а б л и ц а 8.1. Характеристика структуры восстановленных образцов железа

№ образца	Добавленный окисел	Содержание добавки, мол. %	Общая удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Удельная поверхность железа, м <sup>2</sup> /г
1	—	—	5	1,2
2	$\text{Al}_2\text{O}_3$	0,8	10	4,2
3	$\text{K}_2\text{O}$	0,6	0,9	0,5
4	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{O}$	0,7 0,7	5	2,1

Предполагалось, что при последующем карбидировании структура образцов практически не изменяется, так что приведенные в табл. 8.1 значения удельной поверхности железа могут быть использованы для определения удельных скоростей реакции гидрирования карбида железа. Впрочем, это имеет значение лишь при сопоставлении реакционной способности различных образцов.

Следующей стадией приготовления исходных образцов являлось карбидирование образцов железа. Карбидирование свежевосстановленных образцов железа окисью углерода проводили в проточной установке при атмосферном давлении и объемной скорости потока окиси углерода  $500 \text{ ч}^{-1}$ . В соответствии с данными предыдущей главы о различной реакционной способности образцов в зависимости от природы добавки, температура карбидирования составляла  $200^\circ\text{C}$  для образцов 1 и 3 и  $180^\circ\text{C}$  для образцов 2 и 4, характеризующихся повышенной реакционной способностью.

Окись углерода для карбидирования получали разложением муравьиной кислоты в присутствии серной кислоты при  $110^\circ\text{C}$ . Блок очистки окиси углерода под избыточным давлением  $10^5 \text{ Па}$  включал колонки с гранулированной медью, восстановленным железом («форконтакт»), активным углем, аскаритом и ангидроном. Реактор, в котором проводили карбидирование, представлял собой трубку из нержавеющей стали, футерованную медью и заключенную в алюминиевый блок с электрообогревом. Температуру при карбидировании поддерживали постоянной ( $\pm 2^\circ$ ) при помощи регулятора ЭПВ-11А и измеряли хромель-алюмелевой термопарой, помещенной в слой карбидируемого железа.

Образцы восстановленного железа непосредственно перед карбидированием подвергали дополнительному восстановлению при атмосферном давлении и объемной скорости водорода  $500 \text{ ч}^{-1}$  при температуре  $450^\circ\text{C}$  в течение 6 ч, охлаждали до комнатной температуры в токе водорода и затем нагревали до температуры карбидирования в токе окиси углерода.

Степень превращения железа в карбид железа в ходе процесса карбидирования приблизительно оценивали по привесу поглотителей с аскаритом, поглощавшим образующуюся двуокись углерода, а впоследствии определяли точно при сжигании карбидного углерода с поглощением выделяющейся  $\text{CO}_2$  аскаритом.

Как было показано в главе 7, образцы карбидированного железа содержат приповерхностный слой 100%-го карбида железа. Толщина этого слоя при прочих равных условиях определяется, очевидно, соотношением между количеством образовавшегося карбида и удельной поверхностью железа в образце. Иными словами, определяющим параметром здесь является степень превращения железа, отнесенная к единице поверхности. С учетом этого реакцию карбидирования прекращали после того, как достигалась степень превращения железа, соответствующая 5% на  $1 \text{ м}^2$ . При таком содержании карбида в образцах удельная скорость реакции гидрирования карбида железа не зависит от его концентрации в образце, и, следовательно, реакция гидрирования карбида в начальный период, включая максимум скорости, развивается в слое чистого карбида. Данные о продолжительности карбидирования  $t_{\text{к}}$  и содержании карбида в образцах приведены ниже:

№ образца . . . . .	1	1a	2	3	4	4a
$t_{\text{к}}$ , ч . . . . .	640	290	120	300	120	80
$c_{\text{к}}$ , вес. % . . . . .	30	24	68	11	54	38

### 8.2.2. Методика исследования. Аппаратура

Особенности методики исследования определяются, с одной стороны, требованиями метода к реакционному устройству (безградиентный или дифференциальный реактор) и, соответственно, к чувствительности аналитической аппаратуры; с другой стороны, они обусловлены свойствами изучаемых систем и условиями проведения реакции. В данном случае такими свойствами являются пирофорность образцов карбида железа и их чувствительность к примесям (кислорода, серы, галогена), следует упомянуть также о необходимости проведения опытов при повышенных давлениях водорода, чтобы обеспечить достаточно высокую скорость реакции без существенного повышения температуры.

В соответствии с изложенным, исследования кинетики реакции гидрирования карбида железа проводили в проточной установке высокого давления. Соотношение скорости потока газа и

навески твердого реагента подбирали таким образом, чтобы степень превращения водорода не превышала 0,5%, так что установку можно было считать дифференциальной. Поскольку концентрация метана не влияет на наблюдаемую кинетику реакции гидрирования карбида железа [4], использованный реактор эквивалентен безградиентному. Схема установки представлена на рис. 42.

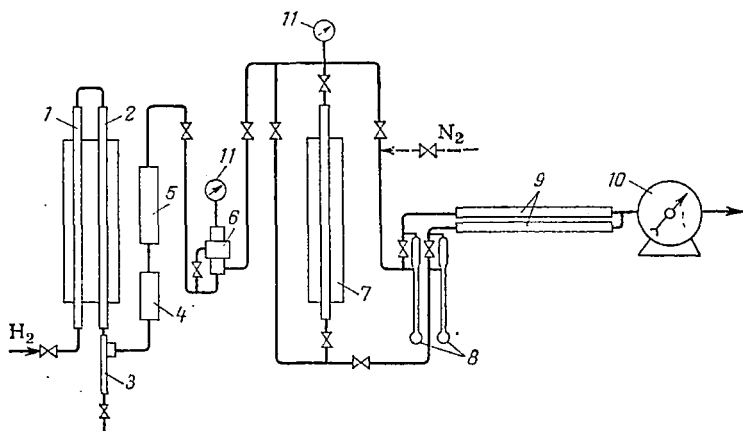


Рис. 42. Схема установки для изучения кинетики гидрирования карбида железа:

1—5—колонки-поглотители с гранулированной медью, форконтактом из восстановленного железа, аскаритом и ангидроном; 6—регулятор давления; 7—реактор; 8—реометры; 9—камеры интерферометра; 10—газовые часы; 11—манометры.

Установка состояла из системы очистки водорода, регулятора давления, реактора, интерферометра и газовых часов. Водород электролитический из баллона очищали от кислорода в колонках с гранулированной медью (300°C) и восстановленным железом (120°C) и пропускали далее через колонки, содержащие аскарит и ангидрон. Регулятор давления обеспечивал постоянное давление в установке с точностью до 1%.

Реактор представлял собой трубку внутренним диаметром 13 мм из нержавеющей стали, футерованную медью и заключенную в алюминиевый блок с электрообогревом. Температуру в реакторе поддерживали постоянной с точностью  $\pm 0,2^\circ$  при помощи регулятора ЭПВ-11А. Скорость потока газа, выходящего из реактора, определяли при помощи реометра и газовых часов с точностью до 1%. Применявшиеся газы — азот, аргон и гелий — были марки «высокой чистоты» (содержание примесей не более 0,005%).

Для определения скорости реакции и степени превращения был использован интерферометрический метод, позволивший проводить анализ отходящих газов с точностью 0,005%. Расчет

скорости реакции проводили по формуле (7.9) с подстановкой соответствующей разности показателей преломления метана и водорода. При этом принимались следующие значения показателей преломления:  $\beta_{\text{CH}_4} = 1,000441$  и  $\beta_{\text{H}_2} = 1,000138$  [5].

Количество прореагировавшего вещества определяли численным интегрированием экспериментальной функции

$$n = \int_0^t W dt \quad (8.1)$$

При этом данные, полученные в первые минуты опыта, искаженные вследствие вытеснения азота из реактора, в расчет не принимались.

Собственно кинетический опыт проводили следующим образом. В реактор загружали в токе азота или инертного газа навеску образца карбида железа. Реактор опрессовывали водородом (при давлении, соответствующем давлению в опыте), продували 3 л азота в течение 30 мин и нагревали до температуры опыта в течение часа. Одновременно все коммуникации, включая рабочую камеру интерферометра, продували очищенным водородом, минуя реактор. Перед началом опыта определяли нулевое показание интерферометра при заданной скорости потока газа через рабочую камеру. Затем поток водорода переключали на реактор. Начало опыта отсчитывали с момента подачи водорода в реактор с поправкой на время протока газа от слоя карбида железа до рабочей камеры интерферометра. В зависимости от условий проведения эксперимента это время варьировалось от 10 с до 1,5 мин. После завершения опыта нулевое показание интерферометра измеряли повторно.

При пуске водорода в реактор в течение 1 ÷ 5 мин (в зависимости от линейной скорости газового потока) происходило вытеснение из установки газа (азота), находившегося в реакторе. Кинетика вытеснения газа из реактора, как показали специальные опыты, не зависела от природы газа и соответствовала, следовательно, чисто физическому процессу. Данные о кинетике вытеснения газа учитывали при расчете скорости реакции в начале гидрирования карбида железа.

### 8.2.3. Оценка концентрации карбида железа в приповерхностных слоях образцов

Основным продуктом карбидирования образцов восстановленного железа в принятых условиях является гексагональный  $\chi$ -карбид железа  $\text{Fe}_3\text{C}$ . В этом карбиде (не полностью карбидированном) интенсивно протекают процессы диффузии углерода в объеме зерна. Поэтому распределение карбида железа по глубине зерна может оказаться различным.

Поскольку для кинетического анализа реакции гидрирования требовалась точная кинетическая характеристика при относительно небольших превращениях — до 25% (см. ниже), достаточной являлась оценка содержания карбида в приповерхностных слоях карбидированных образцов железа.

Для этой цели была изучена кинетика гидрирования карбида железа для образцов 1 и 1а, а также 4 и 4а, имеющих одинаковый состав и различающихся содержанием карбида железа. Для образцов 1 и 1а кинетику изучали при 300 °С, для образцов 4 и 4а — при 280 °С. В обеих опытных сериях давление водорода составляло 10<sup>6</sup> Па.

Ниже приведены полученные в указанных опытах значения удельных скоростей реакции гидрирования карбида железа:

№ образца . . . . .	1	1а	4	4а
$W_{уд} \cdot 10^7$ , моль/(м <sup>2</sup> ·с) . . . . .	5,4	5,6	1,28	1,23

Приведенные данные показывают, что содержание карбида железа в приповерхностных слоях образцов 1 и 1а, 4 и 4а одинаково и близко к 100%. Это заключение основано на совпадении значений удельных скоростей реакции гидрирования при разных содержаниях (суммарных) карбида железа в образцах, поскольку, в принципе, скорость реакции гидрирования карбида железа зависит от концентрации карбида железа в образце (см. рис. 33).

Таким образом, имеющееся количество карбида железа в образцах (не менее 5 вес. %/м<sup>2</sup>) обеспечивает его 100%-ную концентрацию в приповерхностном слое образцов, толщина которого достаточна для исследования кинетики реакции гидрирования карбида железа.

### 8.3. Макрокинетика реакции гидрирования карбида железа

В отдельных опубликованных работах имеются данные о кинетике гидрирования карбидов железа или близких к ним систем (например, твердые растворы Fe—C). Наряду с каталитическим направлением такие исследования были связаны, например, с проблемой водородной хрупкости углеродистых сталей [6—8]. В указанных работах было найдено, что продуктом реакции является только метан. В то же время установлено, что реакцию гидрирования не лимитируют процессы адсорбции водорода и диффузии в твердом теле [7].

В работе [8] исследовали кинетику гидрирования твердого раствора углерода в железе при высоких температурах (800 ÷ 1100 °С). Кинетические параметры определяли по зависимости начальных скоростей реакции от условий эксперимента. Их значения составили: порядок реакции по водороду — 1,5; наблюдаемая энергия активации ~ 100 кДж/моль (25 ккал/моль),



Дискуссионными являются формы участия водорода в реакции гидрирования. Согласно работе [8], гидрирование происходит при участии хемосорбированного водорода; в работах [6, 7], напротив, предполагается, что гидрирующим агентом является водород, растворенный в решетке твердого тела. Специальных исследований макрокинетики реакции гидрирования карбида железа не проводили.

Процесс гидрирования карбида железа водородом может включать следующие макрокинетические стадии.

1. Диффузия водорода из ядра газового потока к внешней поверхности зерна (внешняя диффузия).

2. Диффузия водорода в поры зерна (внутренняя диффузия).

3. Адсорбция водорода на поверхности исходного твердого вещества или твердого продукта реакции.

4. Растворение водорода в твердом продукте реакции (железе).

5. Диффузия водорода, растворенного в железе, к поверхности раздела твердых фаз железо — карбид железа (или диффузия углерода к внешней поверхности).

6. Собственно реакция гидрирования карбида железа на поверхности раздела твердых фаз.

7. После образования метана в результате гидрирования карбида железа на поверхности раздела твердых фаз должны быть реализованы соответствующие стадии (диффузии, десорбции) в обратном направлении. Не будем рассматривать их более детально, так как кинетически они эквивалентны описанным стадиям диффузии водорода, а влияние их на суммарную реакцию отсутствует, поскольку наблюдаемая скорость реакции не зависит от концентрации метана.

Рассмотрим влияние стадий 1—5 на наблюдаемую кинетику реакции гидрирования карбида железа. Согласно положениям главы 4, в качестве критерия влияния внешнедиффузионного торможения может быть использована зависимость наблюдаемой скорости реакции от линейной скорости потока газа.

На рис. 43 представлены типичные кинетические кривые реакции гидрирования карбида железа (образец 1) для опытов, проведенных при различных линейных скоростях газового потока ( $\omega$ ). Как видно из рисунка, линейная скорость потока газа весьма существенно сказывается на наблюдаемой кинетике реакции.

В табл. 8.2 приведены параметры максимума скорости реакции гидрирования карбида железа (образец 1) в зависимости от линейной скорости газового потока при различных температурах и давлениях водорода.

Как видно из приведенных данных, степень превращения карбида железа к моменту максимума скорости реакции практически

не зависит от линейной скорости газового потока. В рамках обсуждаемых моделей это означает, что процессы образования

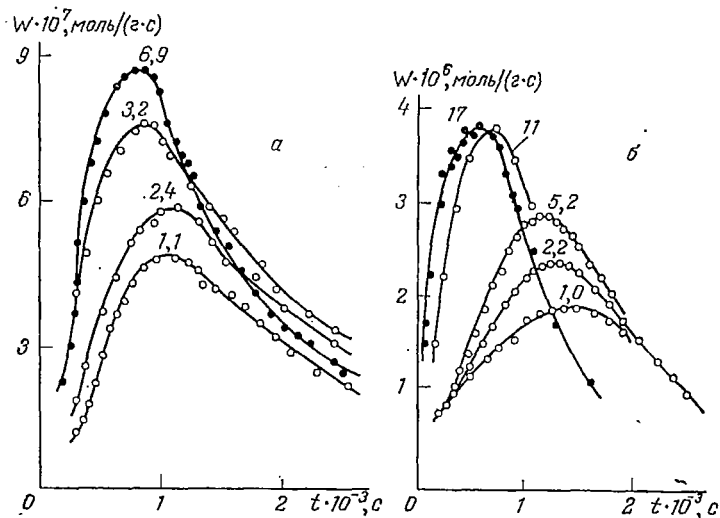


Рис. 43. Влияние линейной скорости  $\omega$  газового потока на кинетику гидрирования карбида железа при давлении  $1 \cdot 10^6$  Па: а—образец 1, 300 °С; б—образец 2, 260 °С (числа на кривых— $\omega$  в см/с).

ядер фазы твердого продукта реакции не тормозятся внешней диффузией: средний радиус ядер, а следовательно, и их количе-

Таблица 8.2. Параметры максимума кинетических кривых гидрирования карбида железа при разных линейных скоростях потока газа (образец 1)

№ опыта *	Температура, °С	$P_{H_2} \cdot 10^5$ , Па	$\omega$ , см/с	Параметры максимума		
				$n_{\max} \cdot 10^4$ , моль/г	$t_{\max} \cdot 10^{-2}$ , с	$W_{\max} \cdot 10^7$ , моль/г·с
5	300	10	1,1	3,1	11	4,8
1	300	10	2,4	3,3	9	6,0
4	300	10	3,2	2,9	7,8	7,5
а	300	10	3,8	2,8	5,5	8,3
2	300	10	4,6	3,4	8,4	8,4
3	300	10	6,9	3,5	6,6	8,7
6	300	20	4,3	3,3	4,8	11,5
11	300	20	5,2	3,0	4,5	13
9	300	20	5,8	3,5	3,9	15
10	300	20	7,8	3,5	3,7	15
12	260	10	0,6	2,5	35	1,2
7	260	10	1,1	2,7	27	1,5
8	260	10	1,5	3,0	26	1,7
б	260	10	2,5	2,7	24	1,7

\* Номера соответствуют очередности измерений кинетических кривых, параметры которых представлены в таблице; а, б—образец 1а,

ство в области максимума скорости реакции остаются постоянными.

Максимальные скорости реакции существенно зависят от линейной скорости газового потока. Поскольку число ядер не изменяется, эта зависимость, по-видимому, связана исключительно с изменением скорости роста ядер фазы твердого продукта. Следовательно, внешнедиффузионное торможение практически не влияет на наблюдаемую кинетику реакции в начале периода роста скорости реакции и сильно искажает результаты кинетического эксперимента при скоростях, близких к максимальной. Эта ситуация согласуется с выводами, сделанными в главе 4, об общих тенденциях влияния внешнедиффузионного торможения на наблюдаемую кинетику топохимической реакции.

Можно также отметить, что с повышением линейной скорости газового потока максимум на кинетических кривых становится более резко выраженным. При наиболее сильном влиянии внешнедиффузионного торможения (рис. 43б,  $\omega = 1$  см/с) максимальная скорость реакции составляет менее половины от значения, наблюдающегося в кинетической области. Интересно, что соответствующая этому случаю кинетическая кривая по форме близка к классической кинетической кривой топохимической реакции, протекающей во внешнедиффузионной области (см. рис. 6). По-видимому, для указанной кривой в области максимума скорости реакция протекает вблизи внешнедиффузионной области, а при меньших скоростях реакции — в переходной области.

С повышением линейной скорости газового потока влияние внешнедиффузионного торможения должно уменьшаться и реакция должна переходить в кинетическую область. Наиболее строго этот переход можно проследить по влиянию линейной скорости на максимальную скорость топохимической реакции, так как в области максимума скорости влияние внешнедиффузионного торможения проявляется наиболее сильно.

В связи со сказанным были построены зависимости максимальной скорости реакции от линейной скорости газового потока. Некоторые из типичных кривых представлены на рис. 44. Как видно из рисунка, зависимость максимальных скоростей реакции гидрирования карбида железа от линейной скорости газового потока выражается кривыми с асимптотами: в области высоких линейных скоростей потока газа максимальная скорость реакции перестает зависеть от линейной скорости газового потока. Это соответствует переходу реакции в кинетическую область.

Минимальные значения линейной скорости газового потока, обеспечивающие протекание реакции гидрирования карбида железа в кинетической области, существенно зависят от условий эксперимента (температуры, давления водорода). Это естественно, поскольку при изменении условий эксперимента изменяется

соотношение между скоростями реакции и диффузии, так что граничные значения линейных скоростей должны быть определены экспериментально для различных комбинаций условий эксперимента. В принципе, возможна теоретическая оценка зависимости граничных линейных скоростей газового потока от температуры и давления водорода. Однако в связи с приближенным характером гидродинамических моделей зернистого слоя и соответствующих оценок эффективного коэффициента диффузии предпочтительным остается экспериментальный критерий.

Значения минимальных линейных скоростей газового потока, обеспечивающих протекание реакции в кинетической области, для разных условий эксперимента и различных образцов карбида железа приведены в табл. 8.3. Использование линейных скоростей, равных или превышающих приведенные минимальные значения, гарантирует отсутствие заметного влияния внешедиффузионного торможения.

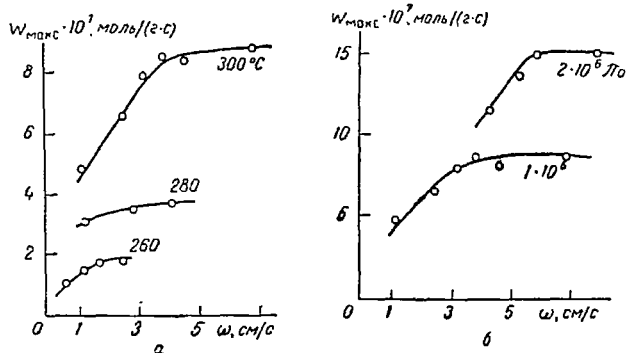


Рис. 44. Зависимость максимальной скорости реакции гидрирования карбида железа (образец 1) от линейной скорости газового потока при различных температурах и разных давлениях: а — при  $P = 1 \cdot 10^6$  Па; б — при  $300^\circ \text{C}$ .

Из данных таблицы видно, что, несмотря на приближенный характер граничных значений линейной скорости газового потока, они, как правило, «разумно» зависят от условий эксперимента. С возрастанием температуры, а значит и скорости реакции, значения  $\omega_r$  увеличиваются; их зависимость от давления относительно мала; при равных давлениях и температурах большим скоростям реакции соответствуют большие значения граничных линейных скоростей.

В соответствии с изложенным выше можно заключить, что при выполнении неравенства  $\omega \geq \omega_r$  реакция будет протекать в кинетической области не только при каждой совокупности условий, приведенных в табл. 8.3, но и при более высоких давлениях, более низких температурах и меньших значениях скорости реакции. Поэтому приведенные в таблице данные являются фактически кри-

Т а б л и ц а 8.3. Минимальные значения линейных скоростей газового потока ( $\omega_r$ ), обеспечивающих отсутствие влияния внешнедиффузионного торможения на кинетику реакции гидрирования карбида железа

№ образца	Температура, °С	$P_{H_2} \cdot 10^{-5}$ Па	$W_{\max} \cdot 10^7$ , моль/(г·с)	$\omega_r$ , см/с
1	300	20	15	6
1	300	10	9	4,5
1	280	10	3,5	3
1	260	10	1,6	1,5
2	270	14,6	74	11
2	270	2,9	28	16
2	260	10	38	11
2	230	40	56	4
2	230	10	19	5
3	330	20	32	9
3	330	10	17	7
3	300	20	11,6	4
3	300	10	6	3
4	300	40	5,4	2

тернем отсутствия внешнедиффузионного торможения (в указанных случаях излишне жестким) для широкого интервала экспериментальных условий. Таким образом, варьирование линейной скорости газового потока позволило оценить влияние внешнедиффузионного торможения и найти условия, при которых этим влиянием можно пренебречь.

Перейдем теперь к оценке влияния внутридиффузионного торможения. Для проведения такой оценки, согласно рекомендациям, сделанным в главе 4, нужно сравнить максимальные или удельные скорости топохимической реакции со скоростью произвольного стационарного процесса гетерогенного катализа (с изученной диффузионной кинетикой) при сопоставимых условиях переноса вещества.

В главе 6 при оценке влияния внутридиффузионного торможения на кинетику окисления железа мы использовали соответствующие данные для каталитической дегидратации этилового спирта на  $\alpha$ -оксида алюминия. Скорость последней реакции составляла  $10^{-11}$  моль/(см<sup>2</sup>·с) при существенно более неблагоприятных условиях диффузии (см. разд. 6.5). Такая оценка оказалась достаточной для случая окисления железа. Однако для реакции гидрирования карбида железа она уже не дает однозначных результатов, поскольку максимальные скорости реакции гидрирования превышают  $10^{-10}$  моль/(см<sup>2</sup>·с), т. е. существенно больше скорости реакции дегидратации.

Более надежная оценка влияния внутридиффузионного торможения может быть дана при сопоставлении максимальных скоростей реакции гидрирования карбида железа со скоростью стационарной каталитической реакции синтеза спиртов на

плавленных железных катализаторах, пористая структура которых аналогична структуре образцов карбида железа.

Рассмотрение данных [9] показывает, что скорость каталитической реакции синтеза спиртов, протекающей в кинетической области, превышает максимальную скорость реакции гидрирования карбида железа. В то же время продукт топохимической реакции — метан — диффундирует в порах существенно быстрее, чем обладающие большим молекулярным весом продукты каталитического синтеза. На основании этих данных можно заключить, что влияние внутридиффузионного торможения на наблюдаемую кинетику реакции гидрирования карбида железа пренебрежимо мало.

Рассмотрим теперь возможную роль стадий адсорбции, растворения и диффузии растворенного водорода в наблюдаемой кинетике реакции гидрирования карбида железа. Для этой цели можно использовать литературные данные о скоростях соответствующих процессов.

В многочисленных работах, посвященных исследованию диффузии водорода в железе, было установлено, что скорости процессов адсорбции и растворения водорода в железе существенно превышают скорость его диффузии в решетке железа (см., например, [10]). В свою очередь скорость диффузии водорода в железе [7, 11] на 2—3 порядка больше максимальной скорости реакции гидрирования карбида железа. Более того, в работе [7] было экспериментально показано, что стационарная концентрация водорода в твердом теле устанавливается задолго до заметного протекания химической реакции, ведущей к образованию метана.

Таким образом, можно принять, что концентрации хемосорбированного и растворенного в железе водорода близки к равновесным. Дальнейшее рассмотрение влияния адсорбции и растворения  $H_2$  на наблюдаемую кинетику реакции гидрирования карбида железа мы проведем в разделе, посвященном обсуждению механизма реакции. Здесь нам было важно убедиться, что перечисленные выше стадии не лимитируют суммарный процесс и, следовательно, наблюдаемая кинетика процесса содержит информацию о механизме собственно реакции.

Перейдем теперь к обсуждению влияния процессов переноса в твердом теле на кинетику реакции. При этом следует учитывать, что соотношение между скоростями диффузии в твердом теле и химической реакции на поверхности раздела твердых фаз изменяется в ходе топохимического процесса. Это связано с увеличением толщины слоя твердого продукта, что влечет за собой увеличение пути диффузии. После того как слой твердого продукта сформировался, по мере протекания реакции вероятность ее перехода в диффузионную область непрерывно возрастает.

Толщина слоя твердого продукта реакции для тела заданной формы и соответственно влияние диффузионного торможения

зависят от степени превращения. Поэтому, определяя наблюдаемые значения кинетических параметров при различных степенях превращения, мы можем наблюдать изменения этих величин под влиянием диффузионного торможения. Напротив, если реакция протекает в кинетической области и свойства твердого тела не изменяются по сечению, определяемые значения кинетических параметров не должны зависеть от степени превращения.

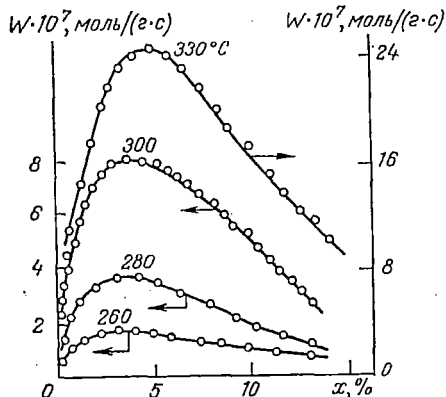


Рис. 45. Зависимость скорости реакции гидрирования карбида железа (образец 1) при давлении  $1 \cdot 10^6$  Па от степени превращения.

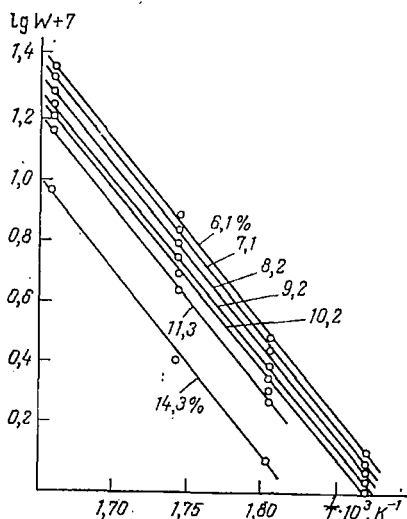


Рис. 46. Определение энергии активации реакции гидрирования карбида железа (образец 1) по значениям скорости реакции при одинаковых степенях превращения.

На основе изложенного для выяснения области протекания реакции на участке после максимума скорости были определены значения наблюдаемой энергии активации по температурной зависимости скоростей реакции при заданной степени превращения.

На рис. 45 представлены кинетические кривые реакции гидрирования карбида железа (образец 1) в координатах скорость реакции — степень превращения при различных температурах. Интересующие нас температурные зависимости получаются в результате вертикальных сечений кривых при заданных степенях превращения. Эти данные в координатах уравнения Аррениуса приведены на рис. 46. Графики показывают, что температурная зависимость скоростей реакции гидрирования карбида железа при одинаковых степенях превращения описывается уравнением Аррениуса (в пределах ошибок опыта линейные зависимости соблюдаются).

Из рисунка видно также, что все полученные прямые параллельны друг другу. Следовательно, значение наблюдаемой энергии

активации не изменяется с изменением степени превращения в интервале значений от 6 до 14%. Рисунок 45 показывает, что этот интервал степеней превращения достаточно велик: степень превращения 6% соответствует области максимума на кривых, а при степени превращения 14% наблюдаемая скорость реакции составляет лишь малую долю от максимальной скорости.

Значение наблюдаемой энергии активации, найденное по данным рис. 46, составило  $105 \pm 8$  кДж/моль ( $25 \pm 2$  ккал/моль). Если учесть, что, например, энергия активации диффузии водорода в железе не превышает 42 кДж/моль (10 ккал/моль), то становится ясно, что влиянием диффузионного торможения за счет процессов, протекающих в твердом теле, можно пренебречь. Этот вывод согласуется с характером наблюдаемой кинетики реакции. Если бы, например, лимитирующей стадией суммарного процесса являлась диффузия карбидного углерода к поверхности зерна, то в начале гидрирования реакция протекала бы во внешнекинетической области, и кинетические кривые имели бы совершенно другой вид (резкий рост скорости реакции до максимального значения и последующий столь же резкий спад), аналогичный виду кинетических кривых реакции карбидирования железа окисью углерода (см. рис. 27).

Таким образом, анализируя макрокинетику реакции гидрирования карбида железа, мы столкнулись с заметным влиянием внешнедиффузионного торможения. Заметим, что в непроточном реакторе это влияние было бы выражено значительно сильнее. В проточном реакторе влияние внешнедиффузионного торможения оказалось возможным устранить за счет увеличения линейных скоростей газового потока, причем границы кинетической области протекания реакции зависели от условий эксперимента (температуры, давления водорода, реакционной способности образцов). Остальные стадии процессов переноса вещества к поверхности раздела твердых фаз протекают значительно быстрее химической реакции на этой поверхности. Поэтому наблюдаемая скорость процесса гидрирования карбида железа определяется скоростью стадии собственно реакции на поверхности раздела твердых фаз и равновесиями предшествующих ей физических стадий. При достаточно высоких линейных скоростях газового потока реакция гидрирования карбида железа протекает в кинетической области.

#### 8.4. Кинетика реакции

Кинетика реакции гидрирования карбида железа была изучена в широком интервале температур и давлений водорода. Опыты проводили при температурах  $200 \div 330$  °С и давлениях  $1 \cdot 10^5 \div 7 \cdot 10^6$  Па.

Типичные серии кинетических кривых в зависимости от температуры и давления водорода представлены на рис. 47. Вид кин-



нетических кривых соответствует свойствам традиционных моделей топохимических реакций: скорость реакции возрастает в начале опыта, затем проходит через максимум и в дальнейшем снижается. С увеличением температуры и давления водорода максимум становится более четким и достигается при меньших временах. При этом степени превращения карбида железа к моменту, когда скорость реакции достигает максимального значения, практически не зависят от температуры или давления водорода. Это указывает на постоянство количества ядер (и их

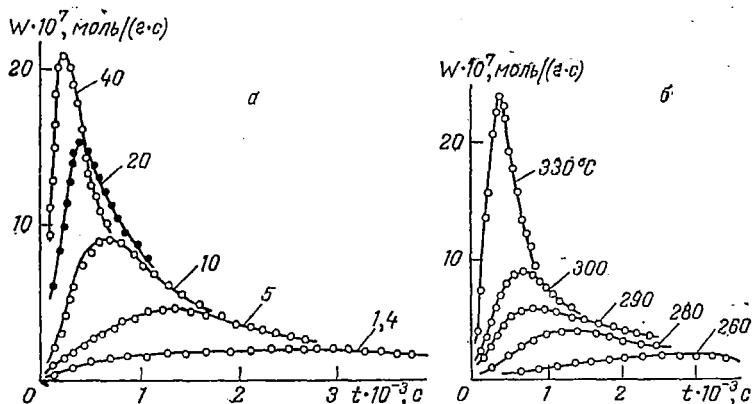


Рис. 47. Типичные кинетические кривые гидрирования карбида железа (образец 1):

а—при 300 °С и различных давлениях водорода (числа на кривых—давление в Па · 10<sup>9</sup>); б—при 1 · 10<sup>9</sup> Па и различных температурах.

формы) в момент максимума скорости реакции. Следовательно, изменения наблюдаемой скорости реакции, обусловленные изменением температуры или давления, достигаются практически только за счет изменения удельной скорости реакции (скорости роста).

Для дальнейшего анализа необходимо определить значения удельных скоростей реакции. Относительно формы ядер нам известно лишь, что они представляют собой объемные образования (не локализируются в поверхностном монослое карбида железа). Можно предполагать, что  $\chi$ -карбид железа изотропен для реакции гидрирования, т. е. ядра фазы железа имеют сферическую форму. Впрочем, как было показано в главе 3, методы расчета удельной скорости реакции малочувствительны к форме ядер. Исходя из этого, будем пользоваться формулами главы 3, выведенными для ядер сферической формы.

Проведем более подробный анализ на примере образца 1. Первым шагом такого анализа будет определение формы «закона» образования ядер фазы твердого продукта реакции. Для этой цели воспользуемся уравнениями (3.13), (3.15) и (3.16).

Как было показано, проверку применимости этих уравнений удобно проводить, используя графические построения соответствующих функциональных зависимостей в линеаризующих координатах. Результаты обработки экспериментальных данных для типичных опытов по уравнению (3.15) представлены на рис. 48.

Аналогичная обработка экспериментальных данных по уравнению (3.13) в линеаризующих координатах приведена на рис. 49. Поскольку соответствующий график не показывает ожидаемой линейной зависимости, можно заключить, что уравнение (3.13)

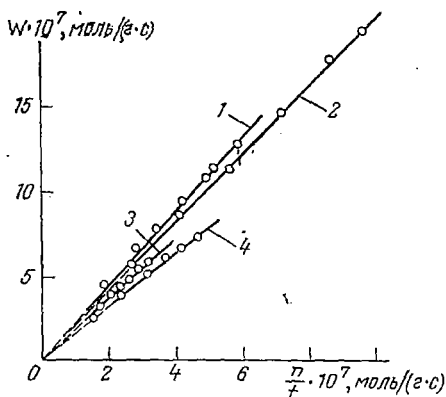


Рис. 48. Зависимость  $W - n/t$  [уравнение (3.15)] для реакции гидрирования карбида железа:

1—300 °С,  $2 \cdot 10^6$  Па; 2—330 °С,  $1 \cdot 10^6$  Па;  
3—280 °С,  $2 \cdot 10^6$  Па; 4—330 °С,  $2,1 \cdot 10^6$  Па.

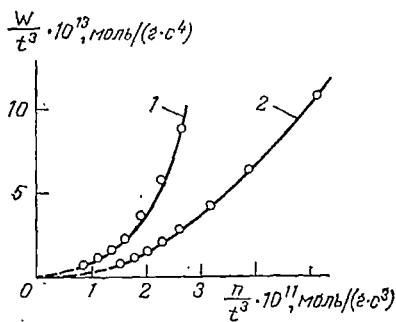


Рис. 49. Зависимость  $W/t^3 - n/t^3$  [уравнение (3.13)] для реакции гидрирования карбида железа:

1—300 °С,  $2 \cdot 10^6$  Па; 2—330 °С,  $1 \cdot 10^6$  Па.

не описывает экспериментальные данные и, следовательно, не подтверждается предположение об экспоненциальном законе образования ядер фазы твердого продукта.

Для степенного закона образования ядер фазы твердого продукта [уравнение (3.15), рис. 48] в координатах уравнения (3.15) получаются прямые линии, для большинства опытов проходящие через начало координат. Некоторое несоответствие с ожидаемыми закономерностями проявляется при подсчете коэффициента уравнения (3.15), значения которого оказались заметно ниже трех. Найденные из графиков типа рис. 48 значения  $q$  составляют множество в интервале  $1,6 \leq q \leq 2,2$  (см. табл. 8.4.)

В остальном допущение о степенном законе образования ядер фазы твердого продукта не приводит к противоречиям. Отклонения от линейной зависимости, как и следовало ожидать, наблюдаются вблизи максимума скорости реакции и, по крайней мере качественно, соответствуют эффекту перекрывания ядер в процессе роста. Тем не менее, в связи с малыми значениями коэффициента  $q$  целесообразно применить модифицированную модель (см. разд. 3.4) и провести расчет кинетики реакции

с учетом перекрывания ядер фазы твердого продукта [уравнения (3.47) и (3.50)]. Эта модель с дополнительным допущением о наличии в начале реакции ядер фазы твердого продукта, обладающих конечными размерами [уравнение (6.1)], уже использовалась выше при рассмотрении кинетики реакции окисления железа.

Возможность применения уравнения (6.1) для описания начального периода реакции гидрирования карбида железа иллюстрирует рис. 50. Из данных этого рисунка видно, что уравнение (6.1) не противоречит экспериментальным данным. Возможность одновременного описания экспериментальных данных уравнениями (3.15) и (6.1) уже обсуждалась в главе 6. Заметим здесь, что для карбида железа, приготовленного описанным выше способом, наличие в исходном образце зародышей фазы твердого продукта представляется вполне возможным. На это, в частности, указывают результаты хемосорбционных исследований карбидированных образцов железа [12].

Напомним, что при использовании уравнения (6.1) из экспериментальных данных для начального участка кинетической кривой (период роста скорости реакции) можно найти значение константы  $\kappa$ , зная которую мы располагаем возможностью применить для определения удельных скоростей реакции дополнительный независимый метод — расчет по уравнению (3.58).

Проведем также построения, необходимые для использования уравнения (3.26). Соответствующие зависимости графически представлены на рис. 51. Приведенный график отражает те же закономерности, что и аналогичная зависимость для окисления железа водой (см. рис. 17): линейная зависимость получается при  $h = 4$ .

Чтобы завершить рассмотрение графических зависимостей, необходимых для определения удельных скоростей реакции различными способами, приведем рисунок, иллюстрирующий применение уравнения (3.50), учитывающего перекрывание растущих ядер. Для оценки параметров распределения ядер, согласно

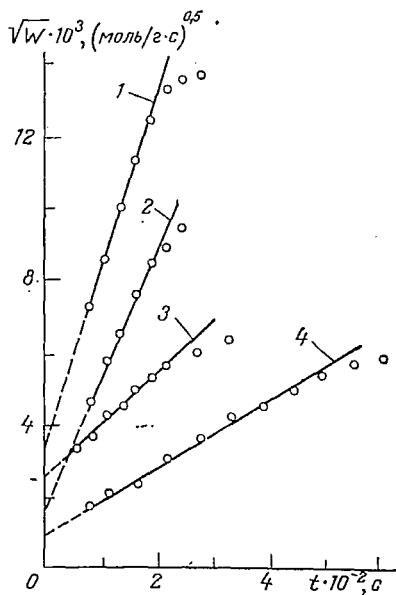


Рис. 50. Кинетика реакции гидрирования карбида железа в координатах уравнения (6.1):

1 — 330°C,  $1 \cdot 10^6$  Па; 2 — 300°C,  $2 \cdot 10^6$  Па;  
3 — 280°C,  $2 \cdot 10^6$  Па; 4 — 330°C,  $2,1 \cdot 10^6$  Па.

материалам главы 3, используется графический метод. Соответствующее построение, показывающее подбор параметров распределения ядер на исходной поверхности карбида железа, представлено на рис. 52. Различные кривые рисунка отвечают зависимости (3.47) или (3.50) при различных значениях параметров  $a$  и  $\sigma$ . Точки на рисунке соответствуют экспериментальным кинетическим кривым, полученным при температуре  $300^\circ\text{C}$  и давлении водорода  $2 \cdot 10^6$  Па (кривая 8) и при температуре  $300^\circ\text{C}$  и давлении водорода  $2,1 \cdot 10^5$  Па (кривая 3).

Графики рис. 52 показывают возможность описания начального участка кинетических кривых (включая максимум скорости

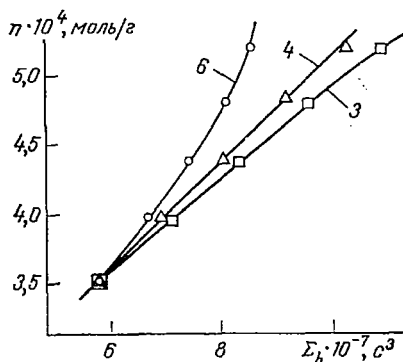


Рис. 51. Зависимость  $n - \Sigma h$  для реакции гидрирования карбида железа при  $300^\circ\text{C}$  и  $2 \cdot 10^6$  Па (числа на кривых — значения  $h$ ).

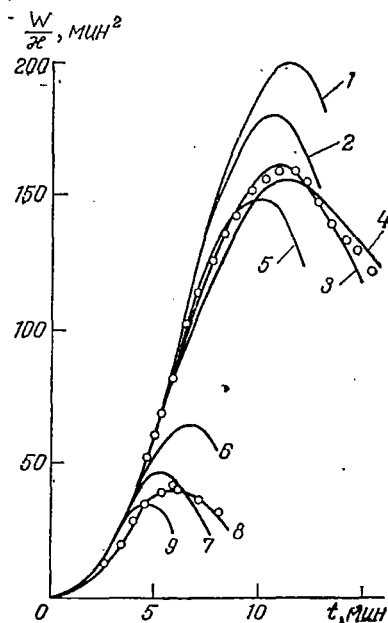


Рис. 52. Определение параметров  $a$  и  $\sigma$  из экспериментальных данных о кинетике гидрирования карбида железа при  $330^\circ\text{C}$ ,  $2,1 \cdot 10^5$  Па и  $300^\circ\text{C}$ ,  $2 \cdot 10^6$  Па:

1 —  $a=15$ ,  $\sigma=3,7$ ; 2 —  $a=13,5$ ,  $\sigma=2,8$ ;  
 3 —  $a=13,5$ ,  $\sigma=4,9$ ; 4 —  $a=13,5$ ,  
 $\sigma=5,6$ ; 5 —  $a=13$ ,  $\sigma=5,6$ ; 6 —  $a=8,5$ ,  
 $\sigma=2,1$ ; 7 —  $a=6,7$ ,  $\sigma=2,1$ ; 8 —  $a=6,7$ ,  
 $\sigma=1,1$ ; 9 —  $a=6,0$ ,  $\sigma=0,8$ .

реакции) на основе уравнения (3.47) или (3.50). Как видно из рисунка, чувствительность метода к значениям искомых параметров распределения достаточно высока, причем их изменения по-разному сказываются на форме кинетических кривых, так что подбор их можно считать однозначным.

На этом можно закончить предварительные построения и перейти к расчету удельных скоростей реакции гидрирования карбида железа.

Значения параметров максимума скорости реакции, полученные из экспериментальных данных, и значения коэффициентов

различных уравнений, найденные в результате описанных построений, приведены в табл. 8.4.

Таблица 8.4. Параметры максимума скорости реакции и коэффициенты кинетических уравнений (3.22) и (3.50) для реакции гидрирования карбида железа (образец 1)

Температура, °С	$P_{H_2} \cdot 10^{-5}$ , Па	$t_{\text{макс}}$ , мин	$x_{\text{макс}}$ , %	$W_{\text{макс}} \cdot 10^7$ , моль/(г·с)	$q$	$\kappa \cdot 10^8$ , моль/(г·мин <sup>3</sup> )	$a$ , мин
260	10	45	3,2	1,7	2,15	0,72	41
260	21	18	3,4	3,4	—	3,3	25
260	39	5,8	2,7	5,6	—	8,7	20,5
280	4,3	42	4,5	2,2	1,86	1,3	33
280	6,8	27	3,7	3,1	1,86	2,7	28
280	10	22	3,6	3,8	2,20	9,6	18
280	20	12	2,9	6,3	1,86	13,2	16
280	30	8,5	4,1	10,3	—	45	11
280	68	4,5	3,2	15,8	—	160	7,8
290	4,3	17	2,3	3,0	2,10	7,3	16
290	10	12	2,9	5,8	—	16,2	15
290	20	6,5	2,7	10,0	2,03	116	7,5
300	1,4	43	4,2	1,8	—	0,48	44
300	4,1	22	4,2	4,4	1,82	5,7	23
300	6,9	17	4,5	6,4	2,09	18	15,5
300	9,8	11	4,0	8,8	2,08	65	9,5
300	10	8,5	3,6	9,1	—	50	11
300	20	6	3,5	15,3	2,11	229	6,7
300	20	6,5	4,1	15,0	2,02	188	7,2
300	40	3,7	3,3	21,0	—	480	5,3
330	1,2	18	4,3	5,2	1,70	3,4	31
330	1,5	15	5,2	6,8	—	2,4	41,5
330	2,1	11	4,8	9,1	1,60	34,5	13,5
330	5,6	7,5	4,3	16,0	2,08	165	8,0
330	5,6	6	3,7	17,0	1,98	136	9,0
330	9,8	6	5,2	23,5	—	464	5,8
330	10	5	4,9	25,0	2,07	464	5,7

Выше мы отмечали, что в координатах уравнения (3.15) во всех случаях получаются линейные зависимости, однако прямые на графиках типа рис. 48 не всегда проходят через начало координат. Эта особенность не противоречит предпосылкам обсуждающихся моделей (наличие зародышей в начале реакции), но делает неоднозначным расчет коэффициента  $q$ . В связи со сказанным коэффициент  $q$  определяли лишь в тех случаях, когда линейные зависимости (3.15) проходили через начало координат.

Из приведенных данных видно, что значения максимальных скоростей реакции и времен максимума варьируют в широких пределах. Для представленных в таблице опытов времена максимума различаются в 8 раз, а величины максимальных скоростей реакции — более чем на порядок. В то же время степени

превращения, соответствующие максимальной скорости реакции, приблизительно постоянны и колеблются около значения 4%. Это значение существенно меньше значений степени превращения в момент максимума скорости реакций, наблюдавшихся для реакции окисления железа. Следовательно, концентрации ядер фазы твердого продукта в момент максимума скорости реакции (на исходной поверхности) для реакций окисления железа и гидрирования карбида железа (приготовленного на основе тех же образцов железа) различны. В связи с этим можно заключить, что образование ядер фазы твердого продукта для реакций окисления железа и гидрирования карбида железа происходит на основе разных дефектов, или же, что дефектная структура образцов изменяется при карбидировании.

Следует дать также некоторые комментарии к значениям коэффициентов уравнений, приведенным в табл. 8.4. Значения  $q$ , необходимые для расчета удельных скоростей реакции по уравнению (3.22), во всех случаях близки к двум, что согласуется с применимостью соотношения (6.1). Значения  $\kappa$  весьма резко изменяются с изменением условий эксперимента. Это согласуется с физическим смыслом коэффициента, так как по уравнению (4.49)  $\kappa$  должно быть пропорционально кубу удельной скорости реакции.

Используем теперь полученные значения коэффициентов для расчета удельных скоростей реакции гидрирования карбида железа, который проведен при помощи уравнений (3.22), (3.25) и (3.26). Результаты представлены в табл. 8.5. Поскольку значения удельных скоростей реакции, определенные по уравнениям (3.25) и (3.26), совпадают, в таблице приведены лишь  $W_{уд}$ , рассчитанные по уравнению (3.25).

Кроме указанных величин в табл. 8.5 даны значения удельных скоростей реакции, найденных независимым методом по величинам константы  $\kappa$  уравнения (3.50) (с учетом перекрывания ядер в процессе роста). Удельные скорости реакции определяли по формуле (3.58). Необходимые для расчета значения коэффициентов  $a$  и  $\kappa$  были даны в табл. 8.4.

Поскольку для определения удельной скорости реакции по уравнению (3.22) требуются значения коэффициента  $q$ , а последние найдены не для всех условий эксперимента (см. табл. 8.4), в соответствующих случаях расчет удельной скорости реакции по уравнению (3.22) не проводился.

Все результаты, приведенные в таблице, относятся к опытам, условия которых отвечают протеканию реакции гидрирования в кинетической области. Из данных таблицы видно, что значения удельных скоростей реакции гидрирования карбида железа, определенные различными методами, удовлетворительно совпадают. Максимальные расхождения между значениями удельных скоростей не превышают 30%; как правило, разброс этих величин значительно меньше.

Т а б л и ц а 8.5. Удельные скорости реакции гидрирования карбида железа, определенные различными методами из экспериментальных данных (образец 1)

t, °C	P <sub>H<sub>2</sub></sub> · 10 <sup>-5</sup> , Па	W <sub>уд</sub> · 10 <sup>7</sup> , моль/(г·с)		
		уравнение (3.22)	уравнение (3.25)	уравнение (3.58)
260	10	1,4	1,1	1,3
260	21	—	2,2	2,4
260	39	—	3,8	3,9
280	4,3	1,7	1,4	1,5
280	6,8	2,4	2,0	2,2
280	10	3,2	2,4	3,1
280	20	4,2	4,0	4,0
280	30	—	6,5	6,9
280	68	—	10	10
290	4,3	2,5	1,9	2,0
290	10	—	3,7	3,9
290	20	7,7	6,4	6,9
300	1,4	—	1,2	1,0
300	4,1	3,2	2,8	3,2
300	6,9	5,2	4,1	4,6
300	10	6,9	5,4	6,5
300	9,8	—	5,8	6,2
300	20	11	10	10
300	20	12	10	10
300	40	—	13	14
330	1,2	3,8	3,3	3,5
330	1,5	—	4,4	4,4
330	2,1	6,4	5,8	6,7
330	5,6	11	10	10
330	10	17	16	16
330	9,8	—	15	16

Полученные значения удельных скоростей реакции закономерно зависят от температуры и концентрации газообразного реагента (парциального давления водорода). На основании этих зависимостей можно найти кинетические параметры процесса гидрирования карбида железа. Для определения наблюдаемой энергии активации может быть использована зависимость удельных скоростей реакции от температуры. При этом следует иметь в виду, что удельная скорость реакции зависит также от давления водорода и определение ее температурной зависимости можно проводить только для данных, полученных при одном и том же давлении.

На рис. 53 представлена температурная зависимость удельных скоростей реакции гидрирования карбида железа. Каждая из прямых соответствует определенному значению давления водорода. Рисунок показывает, что эта зависимость описывается уравнением Аррениуса. Прямые в координатах уравнения Аррениуса практически параллельны, и, следовательно, наблюдаемая

энергия активации не зависит от давления водорода. Значение наблюдаемой энергии активации составило  $98,7 \pm 4$  кДж/моль ( $23,5 \pm 1$  ккал/моль) во всем интервале исследованных давлений водорода.

В разделе 8.3, где рассматривалась макрокинетика реакции гидрирования карбида железа, было определено значение наблюдаемой энергии активации после максимума скорости реакции. Оно было найдено по температурной зависимости скорости реакции при одинаковых степенях превращения карбида железа и равно  $105 \pm 8$  кДж/моль ( $25 \pm 2$  ккал/моль).

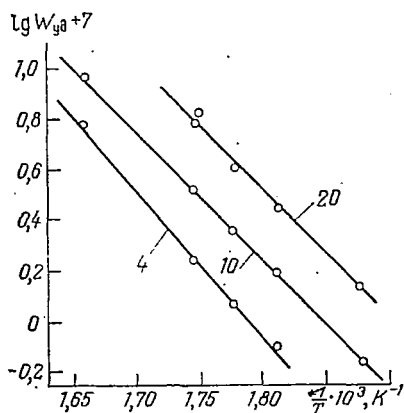


Рис. 53. Температурная зависимость удельных скоростей реакции гидрирования карбида железа (образец 1) при разных давлениях (числа на кривых — давление в  $\text{Па} \cdot 10^5$ ).

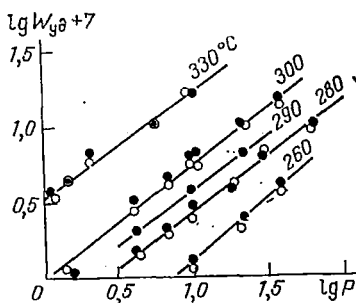


Рис. 54. Зависимость удельной скорости реакции гидрирования карбида железа (образец 1) от давления водорода при различных температурах. [Зачерненные точки — значения  $W_{уд}$  найденные по (3,58); незачерненные — по (3,25)].

Таким образом, значения наблюдаемой энергии активации, определенные по данным для начального участка кинетической кривой и для участков с более высокими степенями превращения, совпадают; по-видимому, механизм реакции гидрирования карбида железа и характер лимитирующей стадии не изменяются в изученном интервале степеней превращения.

Перейдем теперь к характеристике влияния концентрации водорода на скорость реакции гидрирования карбида железа. Мы располагаем здесь данными в широком интервале давлений водорода  $1 \cdot 10^5 \div 7 \cdot 10^6$  Па (см. табл. 8.5). Первой, хотя и формальной величиной, подлежащей определению, является наблюдаемый порядок реакции по водороду. Для его оценки была построена зависимость удельных скоростей реакции от давления водорода в логарифмических координатах. Соответствующая анаморфоза представлена на рис. 54.



Как видно из рисунка, зависимость удельной скорости реакции от давления водорода описывается степенной функцией. На основании этих данных наблюдаемый порядок реакции гидрирования карбида железа по водороду был определен 0,8.

Наблюдаемый порядок реакции по продукту реакции метану равен нулю в пределах изменения содержания метана в смеси с водородом от 0 до 50% [4].

На основе изложенного кинетика гидрирования карбида железа для образца 1 формально может быть описана следующим уравнением:

$$W_{уд} = k_0 \exp\left(-\frac{23500}{RT}\right) p_{H_2}^{0,8} \quad (8.2)$$

Следует, правда, иметь в виду, что предэкспоненциальный множитель этого уравнения должен включать зависимость удельной скорости реакции от концентрации карбида железа. В нашем случае эта концентрация остается постоянной, поскольку приповерхностные слои, подвергающиеся гидрированию, состоят из чистого карбида (см. выше). На наличие (в принципе) зависимости скорости реакции гидрирования карбида железа от его концентрации указывает рис. 33 предыдущей главы.

Применимость уравнения (8.2) для описания кинетики реакции гидрирования карбида железа легко проверить по неизменности значений  $k_0$  (табл. 8.6).

Таблица 8.6. Применимость уравнения (8.2) для описания кинетики реакции гидрирования карбида железа (образец 1)

$t, ^\circ\text{C}$	$p_{H_2}^{0,8}$ атм <sup>0,8</sup>	$W_{уд} \cdot 10^7$ , моль/(г·с)	$k_0$ моль/(г· с·атм <sup>0,8</sup> )	$t, ^\circ\text{C}$	$p_{H_2}^{0,8}$ атм <sup>0,8</sup>	$W_{уд} \cdot 10^7$ , моль/(г·с)	$k_0$ моль/(г· с·атм <sup>0,8</sup> )
260	6,3	1,1	80	280	6,3	2,4	76
260	11,5	2,2	86	280	11	4,0	72
260	19	3,8	90	280	15	6,5	85
280	3,2	1,4	86	280	29	10	70
280	4,6	2,0	85				

Данные, приведенные в табл. 8.6, показывают, что уравнение (8.2), несмотря на его формальный характер, описывает экспериментальные данные при различных температурах и давлениях водорода: разброс значений предэкспоненциального множителя составляет  $\pm 10\%$ .

Таким образом, кинетические параметры суммарной реакции гидрирования карбида железа составляют: наблюдаемая энергия активации  $99 \pm 4$  кДж/моль ( $23,5 \pm 1$  ккал/моль); наблюдаемый порядок реакции по водороду 0,8; по метану 0. Эти данные получены для образца 1, не содержащего добавок.

## 8.5. Влияние добавок на кинетику реакции

На примере реакции окисления железа водой мы уже видели, что введение добавок может заметно изменить реакционную способность образцов. Менее детально этот вопрос был обсужден для реакции карбидирования железа в связи с методическими трудностями. Однако из данных для последней реакции ясно, что добавки окислов калия и алюминия по разному влияют на реакционную способность. Кроме того, свойства образцов, в которые вводились обе добавки одновременно, неаддитивны. На-

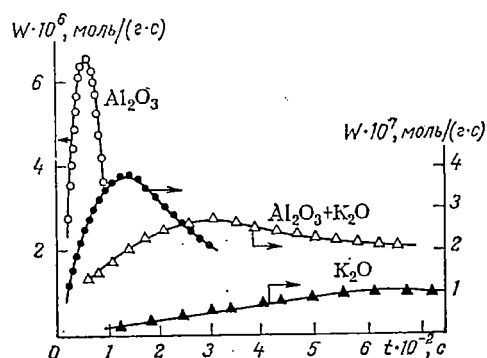


Рис. 55. Влияние добавок окислов на кинетику гидрирования карбида железа при  $280^\circ C$  и  $1 \cdot 10^6$  Па (образец с добавкой  $Al_2O_3 + K_2O$  при  $2 \cdot 10^6$  Па). (Зачерненные точки — исходный образец).

против, для реакции окисления железа свойства образцов, содержащих добавки окислов калия и алюминия, были близки к аддитивным. Интересно теперь проследить влияние этих добавок на реакционную способность карбида железа, полученного при карбидировании тех же образцов восстановленного железа. Этими соображениями обусловлен выбор в качестве добавок окислов алюминия и калия. В связи со сказанным заслуживает упоминания также тот факт, что реакции карбидирования железа и гидрирования карбида железа приводят к противоположным превращениям твердого вещества, а в некоторых процессах (например, в процессах гетерогенно-каталитических синтезов органических соединений из окиси углерода и водорода) конкурируют между собой.

На рис. 55 приведены кинетические кривые гидрирования карбида железа для образцов, содержащих добавки различных окислов, и для образца без добавок. Как видно из рисунка, изученные образцы в значительной степени различаются по реакционной способности. Даже без количественного сопоставления видно, что реакционная способность образца, содержащего добавку окиси алюминия, намного превышает реакционную способность остальных образцов. При введении добавки окиси калия реакционная способность карбида железа снижается. Введение обеих добавок также приводит к снижению (хотя и в меньшей степени) реакционной способности карбида железа.

Полученные экспериментальные данные обрабатывались так же, как это было описано выше для образца I. При этом во всех случаях оказалось применимым уравнение степенного закона

образования ядер фазы твердого продукта, а уравнение экспоненциального закона (3.13) не описывало экспериментальные данные.

В табл. 8.7 приведены условия опытов и параметры максимума кинетических кривых для образцов 2—4, содержащих добавки различных окислов. Все приведенные в этой и последующих таблицах экспериментальные данные получены при достаточно больших линейных скоростях газового потока, когда можно пренебречь влиянием внешнедиффузионного торможения на наблюдаемую кинетику реакции.

Таблица 8.7. Условия опытов и параметры максимума скорости реакции гидрирования карбида железа (образцы 2—4)

Температура, °C	$P_{H_2} \cdot 10^{-5}$ , Па	$t_{\text{макс}}$ , мин	$x_{\text{макс}}$ , %	$W_{\text{макс}} \cdot 10^7$ , моль/(г·с)	Температура, °C	$P_{H_2} \cdot 10^{-5}$ , Па	$t_{\text{макс}}$ , мин	$x_{\text{макс}}$ , %	$W_{\text{макс}} \cdot 10^7$ , моль/(г·с)
Образец 2					280	70	22	3,3	3,8
200	9,8	45	3,6	2,7	290	20	73	4,8	1,8
200	20	18	3,4	6,0	290	40	29	4,3	3,8
200	40	9	2,6	9,4	290	60	17	4,5	5,6
200	60	5	2,5	14	300	10	71	3,7	1,3
200	70	4,5	2,2	15	300	20	47	4,1	2,6
230	2,9	33	7,3	6,9	300	20	46	5,0	2,6
230	5,1	20	5,8	9,8	300	39	19	5,0	5,4
230	10	9	4,9	19	300	41	16	4,4	5,6
230	10	10	5,7	20	330	10	31	4,8	3,3
230	20,3	5	4,6	31	330	20	15	5,3	8,0
230	40	2,3	3,4	55	330	40	6	4,1	18
230	40	2,5	3,5	56	Образец 4				
260	1,9	43	12	9,7	280	10	54	6,8	2,0
260	2,8	20	10	14	280	10	50	7,0	2,1
260	5,0	9	8	27	280	29,5	28	9,0	7,2
260	5,2	13	12	26	280	39	17	8,7	9,6
260	10	7,5	10	38	280	5	44	4,1	2,2
260	10	7	10	38	290	9,8	33	5,0	4,0
260	14,6	5,5	10	52	290	20	30	13	8,6
270	1,3	4,5	20	16	290	30	20	13	13
270	1,9	42	21	18	300	5,1	19	2,6	3,2
270	2,3	28	18	22	300	10	15	4,1	6,4
270	3,0	30	19	28	300	10	17	5,3	5,0
270	3,2	25	21	29	300	15	19	8,2	9,7
270	5,1	10	14	42	300	20	21	11	11,5
270	9,8	7	13	60	300	20	15	8,0	11,2
270	14,6	5,5	11	74	300	30,2	14	11	17
270	14,6	5	10	72	330	5	15	5,5	7,8
270	14,5	6	10	72	330	10	16	13	17
Образец 3					330	10	16	13	18
280	20	120	5,2	1,0	330	20	7	11	32
280	40	52	4,2	2,1	330	20	5	10	30
280	69	28	4,4	3,7	330	40	7	18	62

Некоторые из приведенных данных относятся к кинетическим кривым, полученным в одинаковых условиях. Из этих данных видна удовлетворительная воспроизводимость результатов.

Как видно из таблицы, основные особенности кинетики гидрирования карбида железа сохраняются и для образцов, содержащих различные добавки. Следует указать, однако, на специфические свойства образцов, содержащих добавку окиси алюминия (образцы 2 и 4). Степень превращения в момент максимума скорости реакции для этих образцов не остается постоянной, а изменяется с изменением температуры и давления водорода. Наблюдаемый эффект, возможно, связан с изменением формы ядер, что обуславливает некоторую неуверенность в трактовке результатов. Поэтому обсудим эти данные более подробно.

Среди возможных причин зависимости  $x_{\text{макс}}$  от условий эксперимента в первую очередь надо рассмотреть влияние диффузионного торможения (в твердом теле) на форму ядер. С увеличением давления, а значит и градиента концентрации водорода, при прочих равных условиях глубина проникновения реакции должна возрастать и форма ядер для изотропного твердого тела должна приближаться к сферической (см. главу 4). В этом случае, следовательно, наблюдалось бы увеличение  $x_{\text{макс}}$  с повышением давления. В действительности имеет место противоположный эффект (см. табл. 8.7), так что гипотезу о влиянии диффузионного торможения можно исключить из рассмотрения.

Другое простое объяснение наблюдающейся зависимости  $x_{\text{макс}}$  от  $P_{\text{H}_2}$  и  $T$  можно было бы дать на основе предположения о резком увеличении неоднородности образцов при введении добавки  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Тогда при повышении давления в процессы образования ядер могли бы дополнительно вовлекаться малоактивные потенциальные зародыши, в результате чего концентрация ядер в момент максимума скорости реакции должна была бы возрасти, а  $x_{\text{макс}}$  — снизиться.

В этом случае, однако, мы вправе ожидать подобного и даже более сильного «активирующего» влияния температуры. Обращаясь снова к табл. 8.7, легко убедиться, что уменьшения  $x_{\text{макс}}$  с повышением температуры не наблюдается, следовательно, изложенная трактовка также является неприемлемой.

Обе обсуждавшиеся модели базируются, по существу, на двух возможных типах неоднородности: неоднородность в плоскости исходной поверхности (неоднородность потенциальных зародышей) и неоднородность в направлении нормали к ней (изменение реакционной способности по мере удаления от поверхности). К этим двум моделям, по-видимому, сводится и ряд других возможных объяснений. Принципиально новым в этом плане является допущение о протекании процесса образования ядер фазы твердого продукта и реакции на поверхности раздела твердых фаз по различным механизмам.

В этом случае можно ожидать, что значения порядка реакции по водороду и энергии активации для указанных процессов различны. Этим и объясняется зависимость  $x_{\text{макс}}$  от давления и температуры. В рамках обсуждаемого допущения из данных табл. 8.7 следует, что для процесса образования ядер наблюдаемые значения порядка реакции по водороду больше, а энергии активации меньше, чем значения этих величин для реакции на поверхности раздела твердых фаз.

Таким образом, данные табл. 8.7 можно интерпретировать как указание на различие механизмов процессов образования ядер и реакции на поверхности раздела фаз. Для обсуждаемой реакционной системы такая модель выглядит даже более естественной, чем аналогичная модель Савинцева и Болдырева, выдвинутая при исследовании кинетики термического разложения перхлората аммония (см. разд. 5.1). В нашем случае реакция на поверхности раздела твердых фаз протекает при наличии сформировавшейся фазы железа. При этом в гидрировании может участвовать водород, растворенный в железе, адсорбированный на железе и т. п. Ясно, что для начальных стадий процесса участие этих форм водорода практически исключено и протекание реакции по другому механизму вполне вероятно.

Если проведенные рассуждения справедливы, то наличие зависимости  $x_{\text{макс}}$  от  $P_{\text{H}_2}$  и  $T$  не создает препятствий для дальнейшего анализа, и мы можем перейти к определению удельных скоростей реакции. Значения этих величин для образца 2, полученные при расчете по уравнениям (3.22), (3.25) и (3.58), представлены в табл. 8.8.

Как видно из таблицы, значения удельных скоростей, вычисленных разными способами из данных для различных участков кинетической кривой, близки друг к другу (максимальные отклонения, как и для образца 1, не превышают 30%). Таким образом, отмеченные особенности образца 2 не вызвали расхождений значений удельных скоростей реакции.

В табл. 8.9 приведены значения удельных скоростей реакций для образцов 3 и 4, определенные по уравнению (3.25).

Таблицы 8.8 и 8.9 демонстрируют вполне закономерные зависимости удельных скоростей реакции от давления водорода и температуры. В качестве наглядного примера можно указать на серию данных по зависимости удельной скорости реакции от давления водорода для образца 4 при 330°C (табл. 8.9); очевидно наличие пропорциональности удельной скорости реакции гидрирования давлению водорода.

Формальная обработка зависимостей  $W_{\text{уд}}$  от  $P_{\text{H}_2}$  и  $T$  приводит к результатам, близким к полученным выше для образца 1. Во всех случаях температурная зависимость удельных скоростей реакции описывалась уравнением Аррениуса. Билогарифмические анаморфозы зависимости удельной скорости реакции

Т а б л и ц а 8.8. Удельные скорости реакции гидрирования карбида железа (образец 2)

t, °C	P <sub>H<sub>2</sub></sub> · 10 <sup>-5</sup> , Па	W <sub>уд.</sub> · 10 <sup>7</sup> , моль/(г·с)		
		уравнение (3.22)	уравнение (3.25)	уравнение (3.58)
200	9,8	1,8	1,7	1,7
200	20	4,0	3,8	3,9
200	40	—	6,0	6,2
200	60	—	8,9	8,9
200	70	—	9,4	9,6
230	2,9	4,4	4,5	4,5
230	5,1	7,2	6,3	7,7
230	10	12,0	12,1	—
230	10	12,6	12,5	12,4
230	20,3	24	20	21
230	40	37	35	35
230	40	—	36	35
260	1,9	6,9	6,2	6,6
260	2,8	—	8,8	9,2
260	5,0	—	17	17,6
260	5,2	18,4	16,7	18
260	10	31	24	29
260	10	28	24	26
260	14,6	43	33	38
270	1,3	11	10	11
270	1,9	—	12	12
270	2,3	16	14	14
270	3,0	—	18	18
270	3,2	19	18	19
270	5,1	30	27	28
270	9,8	42	38	40
270	14,6	—	47	50
270	14,6	52	46	51
270	14,5	50	46	—

от давления водорода также представляли собой прямые линии.

На основании указанных зависимостей были определены значения наблюдаемых кинетических параметров реакции гидрирования карбида железа: энергии активации и порядка реакции по водороду (табл. 8.10).

Таким образом, добавки окислов алюминия и калия оказывают совершенно различное действие на кинетику реакции гидрирования карбида железа. При введении добавки окиси алюминия возрастает реакционная способность и резко снижается наблюдаемая энергия активации. Наблюдаемый порядок реакции при этом остается неизменным.

При введении добавки окиси калия реакционная способность образцов карбида железа снижается, значение наблюдаемой энергии активации несколько возрастает, заметно изменяется наблюдаемый порядок реакции.

Таблица 8.9. Удельные скорости реакции гидрирования карбида железа (образцы 3, 4)

$t, ^\circ\text{C}$	$P_{\text{H}_2} \cdot 10^{-5}, \text{Па}$	$W_{\text{уд}} \cdot 10^7, \text{моль}/(\text{г} \cdot \text{с})$	$t, ^\circ\text{C}$	$P_{\text{H}_2} \cdot 10^{-5}, \text{Па}$	$W_{\text{уд}} \cdot 10^7, \text{моль}/(\text{г} \cdot \text{с})$
Образец 3					
280	20	0,7	300	10	0,82
280	40	1,3	300	20	1,6
280	69	2,3	300	20	1,6
280	70	2,4	300	39	3,4
290	20	1,1	300	41	3,5
290	40	2,4	330	10	2,1
290	60	3,5	330	20	5,0
			330	40	11
Образец 4					
280	10	1,2	290	5	1,4
280	10	1,3	290	9,8	2,5
280	29,5	4,5	290	20	5,4
280	39	6,0	290	30	8,4
300	5,1	2,0	330	5	4,9
300	10	4,0	330	10	10,8
300	10	3,8	330	10	11,2
300	15	6,1	330	20	20
300	20	7,2	330	20	18,6
300	20	7,0	330	40	39
300	30,2	11			

Таблица 8.10. Влияние добавок на кинетические параметры реакции гидрирования карбида железа

№	Добавленный окисел	Наблюдаемая энергия активации (в кДж/моль и ккал/моль) при $P_{\text{H}_2}$ (в Па · 10 <sup>5</sup> )				Наблюдаемый порядок реакции по водороду
		4,5	10	20	40	
1	—	105 ± 4 (25)	28,7 ± 4 (23,5)	27 ± 4 (23)	—	0,8 ± 0,05
2	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	63 ± 6 (15)	59 ± 6 (14)	—	—	0,8 ± 0,05
3	K <sub>2</sub> O	—	—	113 ± 8 (27)	122 ± 8 (29)	1,1 ± 0,08
4	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + K <sub>2</sub> O	97 ± 8 (23)	101 ± 4 (24)	105 ± 4 (25)	—	0,96 ± 0,05

При введении добавок обоих окислов наблюдаемая энергия активации практически не изменяется, однако, порядок реакции заметно увеличивается, хотя и в меньшей степени, чем для образца 3, содержащего добавку K<sub>2</sub>O. Аналогично изменяется реакционная способность карбида железа: она снижается, но в меньшей степени, чем для образца 3.

При обсуждении данных табл. 8.10 следует иметь в виду, что полученные значения кинетических параметров имеют формальный характер, поскольку относятся к суммарному процессу. Для выяснения физического смысла и причин наблюдающихся

различий они должны быть отнесены к отдельным стадиям суммарного процесса. Однако частично такая информация может быть получена и из приведенных эффективных величин параметров.

Можно, в частности, полагать, что изменение наблюдаемого порядка реакции (т. е. изменение вида кинетического уравнения процесса) при введении добавки окиси калия или смеси ее с окисью алюминия обусловлено изменением механизма реакции гидрирования карбида железа или сменой лимитирующей стадии процесса. Сразу же надо указать на возможность альтернативной трактовки этих данных, основанной на влиянии добавки на концентрации промежуточных форм (например, на степень заполнения поверхности адсорбированным водородом). Изменение значения наблюдаемой энергии активации имеют в этом плане относительно меньшее значение. Зато неизменность наблюдаемого порядка реакции при введении окиси алюминия позволяет практически однозначно заключить, что механизм реакции гидрирования карбида железа не претерпевает существенных изменений. Формально действие окиси алюминия можно назвать каталитическим, однако природу такого влияния трудно себе представить. Можно лишь полагать, что увеличение реакционной способности карбида железа и снижение наблюдаемой энергии активации реакции гидрирования карбида железа обусловлено изменением дефектной структуры исходных восстановленных образцов железа, отмечавшимся в главе 6 (см. табл. 6.6.).

Таблица 8.11. Удельные скорости реакции гидрирования карбида железа, отнесенные к единице поверхности железа в исходных восстановленных образцах

t, °C	$P_{H_2} \cdot 10^{-5}$ , Па	$W_{уд} \cdot 10^7$ [в моль/(м <sup>2</sup> ·с)] для образцов			
		1	2	3	4
200	10	—	0,4	—	—
200	20	—	0,9	—	—
230	10	—	2,9	—	—
230	20	—	5	—	—
260	10	1	6	—	—
290	10	3,1	—	—	—
290	20	5,5	—	2,2	2,5
300	10	4,7	—	1,6	1,9
300	20	8,3	—	3,2	3,4
330	10	13	—	4,2	5,2
330	20	—	—	10	9,2

В заключение этого раздела приведем данные (табл. 8.11) о реакционной способности различных образцов карбида железа, отнесенные к единице поверхности железа в исходных образцах перед карбидированием (см. табл. 8.1). Эти данные бо-



лее точно характеризуют относительную реакционную способность образцов, если доля поверхности карбида железа соответствует доле поверхности железа в исходных образцах.

Как видно из данных табл. 8.11, отмеченные выше закономерности изменения относительной реакционной способности образцов при введении добавок остаются в силе. Введение добавки окиси алюминия приводит к резкому увеличению реакционной способности карбида железа (значения удельных скоростей реакции возрастают почти на порядок), а введение окиси калия — к существенному ее снижению.

В то же время реакционная способность образца 4, содержащего добавки окиси алюминия и окиси калия, весьма мало отличается от реакционной способности образца 3, содержащего добавку только окиси калия. Отсутствие аддитивности свойств для образца 4 с добавками окислов калия и алюминия видно здесь особенно наглядно.

Приведенные данные, по-видимому, согласуются с заключением, сделанным в предыдущей главе, об образовании химического соединения на основе добавок окислов калия и алюминия. Вероятно, в аналогичном состоянии находятся эти добавки и в образцах карбида железа.

### **8.6. Анализ механизма реакции по кинетическим данным**

В рамках развиваемого подхода, изложенного в главе 3, основой для кинетического анализа процесса являются удельные скорости реакции. Удельные скорости топохимической реакции представляют собой стационарные величины, так что дальнейший анализ, в том числе и анализ механизма, может быть проведен при использовании классических приемов. Как известно, кинетические данные не всегда дают возможность однозначного выбора схемы механизма реакции, однако получаемая из них информация о механизме значительна и обычно не дублируется другими методами исследования. За последнее время возможности кинетического анализа механизма химических реакций в значительной мере расширились благодаря применению ЭВМ (см., например, [13]).

Основой для кинетического анализа механизма топохимической реакции служит уравнение

$$W_{уд} = kf(c_i) \quad (8.3)$$

Для одностадийной реакции  $k$  — константа скорости реакции, а  $f(c_i)$  отражает стехиометрию элементарного акта. Для сложной последовательности стадий, которой является химическая реакция (и топохимическая реакция в особенности); вид уравнения (8.3) определяется механизмом реакции и соотношением

скоростей отдельных стадий указанной последовательности. Поэтому кинетическое уравнение (8.3) содержит информацию о механизме реакции, и можно поставить обратную кинетическую задачу — выяснение механизма реакции по ее наблюдаемой кинетике. Эти вопросы рассматривались в первой части книги.

Решение обратной задачи обычно включает две ступени. Первой из них является выяснение макрокинетики реакции и получение кинетических данных, относящихся к собственно химической стадии; вторая заключается в построении различных возможных схем механизма реакции, составлении кинетического описания процесса для каждого из возможных вариантов механизма и сопоставлении этого описания с экспериментальными данными. Неоднозначность результатов обычно бывает обусловлена тем, что различные схемы механизмов приводят к одинаковым уравнениям наблюдаемой кинетики процесса. Другая причина неоднозначности связана с тем, что экспериментальные кинетические данные обычно включают ошибку. Поэтому они могут одновременно удовлетворять кинетическим уравнениям, отражающим близкие (но не одинаковые) функциональные зависимости.

Анализ роли физических стадий в наблюдаемой кинетике реакции гидрирования карбида железа был проведен в разделе 8.3. В результате этого анализа были найдены условия, при которых реакция гидрирования карбида железа протекает в кинетической области. Было также показано, что концентрации адсорбированного водорода и водорода, растворенного в железе, в условиях реакции гидрирования карбида железа близки к равновесным. Поэтому можно сразу перейти ко второй ступени анализа — рассмотрению возможных схем механизма реакции гидрирования карбида железа.

Реакция гидрирования карбида железа протекает на поверхности раздела твердых фаз карбида железа и железа, являющегося твердым продуктом реакции. Как следует из приведенных данных (см. табл. 8.4 и 8.7), степени превращения карбида железа к моменту, когда скорость реакции достигает максимума, соответствуют глубине проникновения реакции в десятки атомных слоев. Необходимый для реакции водород может доставляться к поверхности раздела твердых фаз либо в результате процессов адсорбции, растворения и диффузии через слой образовавшегося железа, либо за счет диффузии, например, через микропоры и трещины, возникающие при гидрировании.

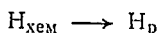
В системе водород — железо возможны следующие процессы: хемосорбция водорода (молекулярная)



переход молекулярной формы хемосорбции в диссоциативную



и растворение водорода в железе [11]



(8.6)

В соответствии с этим надо предусмотреть возможное участие в реакции гидрирования карбида железа всех форм водорода, образующихся в результате этих процессов.

Следовательно, сразу можно выделить четыре различных варианта механизма реакции гидрирования карбида железа:

I) в результате взаимодействия с водородом из газовой фазы;

II) молекулярно-хемосорбированным водородом;

III) диссоциативно-хемосорбированным водородом;

IV) водородом, растворенным в железе.

Дополнительные варианты механизма реакции возникают, если учесть, что гидрирование карбида железа, в принципе, может протекать как на поверхности раздела фаз железа и его карбида, так и на внешней поверхности слоя железа за счет диффузии карбидного углерода к этой поверхности. В сочетании с гипотезами об участии в реакции различных форм водорода это допущение дает еще четыре варианта механизма реакции гидрирования карбида железа (варианты V—VIII).

Предварительно кратко рассмотрим некоторые особенности перечисленных вариантов механизма реакции гидрирования карбида железа.

Вариант I более вероятен на начальной стадии процесса гидрирования в отсутствие фазы железа. Однако в связи с наличием микропор и трещин следует считаться с возможностью его реализации и на дальнейших этапах протекания процесса гидрирования. Следовательно, в случае варианта I реакция гидрирования карбида железа от начала до конца может протекать по единому механизму. В случае вариантов II—IV (а также V—VIII) механизм реакции гидрирования карбида железа должен, по-видимому, быть различным на начальном и последующих этапах процесса. Это неудивительно, если учесть, что в начале процесса имеется система водород — карбид железа, а в дальнейшем — система: водород — железо — карбид железа.

В вариантах II и III следует принять во внимание, что хемосорбция водорода происходит на поверхности железа. Для начального этапа реакции (при отсутствии фазы железа на поверхности) надо считаться с возможностью хемосорбции водорода на дефектах поверхности карбида, связанных с отсутствием углерода в междоузлии [14].

Вариант IV может быть реализован только после образования ядер фазы железа. И если механизм процесса гидрирования карбида железа соответствует указанному варианту, то начальные этапы процесса должны протекать по другому механизму.

Варианты V—VIII, предусматривающие диффузию карбидного углерода, могут быть сразу отброшены на основании

обсуждения, проведенного в разделе 8.3. В частности, при реализации одного из вариантов (V—VIII) реакция должна была бы начаться с максимальной скорости или во всяком случае максимальная скорость наблюдалась бы при ничтожно малых превращениях карбида железа. В действительности имеют место иные кинетические закономерности.

Более детальные схемы механизма реакции гидрирования карбида железа в рамках вариантов I—IV можно получить, если учесть особенности присоединения водорода к карбиду железа. Согласно стехиометрии реакции, для образования одной молекулы метана требуется присоединение двух молекул или четырех атомов водорода. В принципе, такое присоединение может происходить либо путем последовательного присоединения отдельных частиц, либо путем одновременного взаимодействия с двумя или большим числом частиц. Однако участие уже двух частиц одновременно в реакции с фиксированным местом поверхности эквивалентно тройному соударению и является маловероятным. Поэтому будем принимать, что присоединение водорода происходит по стадийным последовательным схемам механизма.

Запишем теперь различные варианты механизма реакции гидрирования карбида железа в виде конкретных схем.

#### Вариант I.

1.  $\text{Fe}_2\text{C} + \text{H}_2 \longrightarrow [\text{Fe}_2\text{CH}_2]$
2.  $[\text{Fe}_2\text{CH}_2] + \text{H}_2 \longrightarrow 2\text{Fe} + \text{CH}_4$

#### Вариант II.

1.  $\text{Fe}_2\text{C} + \text{H}_{2, \text{хем}} \longrightarrow [\text{Fe}_2\text{CH}_2]$
2.  $[\text{Fe}_2\text{CH}_2] + \text{H}_{2, \text{хем}} \longrightarrow 2\text{Fe} + \text{CH}_4$
3.  $\text{H}_{2, \text{газ}} \rightleftharpoons \text{H}_{2, \text{хем}}$

#### Вариант III.

1.  $\text{Fe}_2\text{C} + \text{H}_{\text{хем}} \longrightarrow [\text{Fe}_2\text{CH}]$
2.  $[\text{Fe}_2\text{CH}] + \text{H}_{\text{хем}} \longrightarrow [\text{Fe}_2\text{CH}_2]$
3.  $[\text{Fe}_2\text{CH}_2] + \text{H}_{\text{хем}} \longrightarrow [\text{Fe}_2\text{CH}_3]$
4.  $[\text{Fe}_2\text{CH}_3] + \text{H}_{\text{хем}} \longrightarrow 2\text{Fe} + \text{CH}_4$
5.  $\text{H}_{2, \text{газ}} \rightleftharpoons \text{H}_{2, \text{хем}}$
6.  $\text{H}_{2, \text{хем}} \rightleftharpoons 2\text{H}_{\text{хем}}$

#### Вариант IV.

1.  $\text{Fe}_2\text{C} + \text{H}_p \longrightarrow [\text{Fe}_2\text{CH}]$
2.  $[\text{Fe}_2\text{CH}] + \text{H}_p \longrightarrow [\text{Fe}_2\text{CH}_2]$
3.  $[\text{Fe}_2\text{CH}_2] + \text{H}_p \longrightarrow [\text{Fe}_2\text{CH}_3]$
4.  $[\text{Fe}_2\text{CH}_3] + \text{H}_p \longrightarrow 2\text{Fe} + \text{CH}_4$
5.  $\text{H}_{2, \text{газ}} \rightleftharpoons \text{H}_{2, \text{хем}}$
6.  $\text{H}_{2, \text{хем}} \rightleftharpoons 2\text{H}_{\text{хем}}$
7.  $\text{H}_{\text{хем}} \rightleftharpoons \text{H}_p$

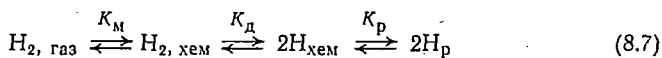
В приведенных схемах в квадратные скобки заключены промежуточные продукты реакции безотносительно к их природе и строению. Для подтверждения возможности образования пслогидрированных форм в промежуточных стадиях гидрирования карбида можно сослаться на результаты работы [15], в которой было обнаружено образование карбогидридов состава  $M_2CH$  и  $M_2CH_2$  при взаимодействии водорода с карбидами титана, ванадия и циркония, причем параметры решетки карбогидридов мало отличались от параметров решетки исходного карбида.

Перейдем теперь к обсуждению кинетических уравнений, соответствующих различным вариантам механизма реакции. Остановимся на некоторых общих положениях.

Прежде всего надо учесть, что в данных условиях реакция гидрирования карбида железа протекает вдали от равновесия и практически необратима [16]. В соответствии с этим каждая из рассматриваемых последовательностей стадий должна включать по крайней мере одну необратимую стадию. Для большей общности, чтобы не утратить возможность учета различных стадий, будем принимать, что необратимой может являться любая, в том числе и последняя стадия.

В соответствии с предыдущим будем предполагать, что в каждой из рассмотренных последовательностей стадий имеется стадия, скорость которой существенно меньше скорости прочих стадий. Согласно рассмотрению, проведенному в главе I, суммарный процесс в этом случае будет квазистационарным, а наиболее медленная стадия — лимитирующей (и практически необратимой). Для топохимической реакции предположение о наличии наиболее медленной стадии является естественным, поскольку по крайней мере одна из стадий наряду с обычным химическим превращением сопровождается разрушением элементов кристаллической решетки твердого реагента и связана, следовательно, с перемещением тяжелых частиц.

При рассмотрении макрокинетики реакции гидрирования карбида железа (см. разд. 8.3) был сделан вывод, что процессы адсорбции, растворения и диффузии водорода не являются лимитирующими, и концентрации соответствующих форм водорода равновесны. Следовательно, при составлении кинетического описания суммарной реакции гидрирования карбида железа наряду со стадиями, непосредственно входящими в данный вариант схемы механизма, следует учитывать равновесие между различными формами водорода, тем более что некоторые из них (молекулярная и диссоциативная формы хемосорбции) конкурируют между собой. Это равновесие описывается следующей стехиометрической схемой:



где  $K_M$ ,  $K_D$ ,  $K_P$  — константы равновесия стадий молекулярной и диссоциативной хемосорбции и стадии растворения водорода.

При составлении кинетического описания реакции гидрирования карбида железа будем полагать, что отдельные стадии схем I—IV являются элементарными. Тогда уравнения скорости этих стадий могут быть записаны на основе постулатов кинетики (см. гл. I), и зависимость скорости стадии от концентрации исходных в данной стадии веществ определяется ее стехиометрией. Указанное допущение применяется, естественно, только к лимитирующей стадии, так как предшествующие ей стадии равновесны.

Поскольку реакцию гидрирования карбида железа можно считать локализованной на поверхности раздела твердых фаз, перестройка решетки карбида железа в решетку  $\alpha$ -железа происходит, по-видимому, в ходе лимитирующей стадии (или на последующих стадиях). В противном случае реакция была бы делокализована. Из сказанного следует, что промежуточные продукты типа  $[\text{Fe}_2\text{CH}]$ ,  $[\text{Fe}_2\text{CH}_2]$  и т. п., образовавшиеся до лимитирующей стадии, не удаляются с поверхности раздела, а остаются локализованными в области поверхности раздела твердых фаз. Поэтому при рассмотрении ситуации на поверхности раздела твердых фаз следует учитывать, что часть этой поверхности занимают указанные промежуточные продукты.

Составим теперь кинетическое описание для различных вариантов механизма реакции гидрирования карбида железа. Принципы вывода кинетических уравнений для реакций с известной схемой механизма были изложены в главе I. Очевидно, что в эти уравнения войдут, в зависимости от использованной схемы механизма, концентрации различных форм водорода. Поскольку стадии адсорбции и взаимного перехода различных форм водорода равновесны, концентрации этих форм могут быть определены из измерений, проводимых в отсутствие реакции (при исследовании процессов адсорбции водорода, растворения и т. п.). Соответствующие данные есть в литературе.

По данным Кавтарадзе [17], при достаточно высоких давлениях водорода поверхностные концентрации молекулярно и диссоциативно хемосорбированных форм водорода на поверхности железа определяются по уравнениям

$$\theta_{\text{H}_2} = \frac{\sqrt{P_{\text{H}_2}}}{\sqrt{P_{\text{H}_2}} + \frac{1}{a}} \quad (8.8)$$

и

$$\theta_{\text{H}} = \frac{1}{1 + a\sqrt{P_{\text{H}_2}}} \quad (8.9)$$

где  $\theta_{\text{H}_2}$  и  $\theta_{\text{H}}$  — безразмерные поверхностные концентрации (степени заполнения поверхности) молекулярно- и диссоциативно-хемосорбированных форм водорода; соответственно;  $P_{\text{H}_2}$  — давление водорода.

Константа  $a$  выражается через константы равновесия (8.7):

$$a = \sqrt{\frac{K_M}{K_D}} \quad (8.10)$$

Уравнения (8.8) и (8.9) применимы для однородной поверхности железа.

Для неоднородной поверхности, по данным Квана [18], зависимость  $\theta_H$  от давления водорода в области температур  $200 \div 300^\circ\text{C}$  описывается уравнением изотермы Фрейндлиха:

$$\theta_H = A (P_{H_2})^{0,2} \quad (8.11)$$

Применимость этого уравнения для описания адсорбции водорода на восстановленных образцах железа рассматриваемого типа показана в работе [14].

Нам осталось оценить равновесную концентрацию растворенного в железе водорода. Такая оценка может быть дана на основе уравнения Ричардсона — Сиверта [19]:

$$c_{H_p} = a \sqrt{P_{H_2}} = \alpha_0 \exp\left(\frac{Q_S}{RT}\right) \sqrt{P_{H_2}} \quad (8.12)$$

где  $\alpha = K_p \sqrt{K_M K_D}$ ;  $Q_S$  — теплота растворения водорода в железе.

По данным [19], теплота растворения водорода в железе составляет  $Q_S = -29,4$  кДж/моль ( $-7,0$  ккал/моль).

Теперь можно записать кинетические уравнения для различных вариантов механизма реакции гидрирования карбида железа. *Вариант 1.* Возможны два случая.

1. Лимитирует первая стадия. Кинетическое уравнение суммарного процесса гидрирования карбида железа должно иметь вид\*:

$$W_{уд} = k_1 P_{H_2} \quad (8.13)$$

2. Лимитирует вторая стадия; первая стадия равновесна. Стационарная концентрация  $\theta_H$  промежуточного продукта  $[\text{Fe}_2\text{CH}_2]$  может быть найдена на основе условия стационарности:

$$\frac{d\theta_H}{dt} = k_1 \theta_K \cdot P_{H_2} - (k_{-1} + k_2 P_{H_2}) \theta_H = 0 \quad (8.14)$$

где  $\theta_K$  и  $\theta_H$  — концентрация свободных и заполненных промежуточным продуктом  $[\text{Fe}_2\text{CH}_2]$  мест на поверхности раздела твердых фаз соответственно (нормированная, безразмерная величина).

Очевидно, что

$$\theta_K + \theta_H = 1 \quad (8.15)$$

(нормировочное условие).

\* Цифровые индексы у констант и скоростей реакции соответствуют номеру стадии; знаком минус помечены символы для обратных реакций.

Из уравнений (8.14) и (8.15) находим

$$\theta_{\text{II}} = \frac{K_1 P_{\text{H}_2}}{1 + K_1 P_{\text{H}_2}} \quad (8.16)$$

(учитывая, что  $k_2 P_{\text{H}_2} \ll k_{-1}$ ).

Поскольку скорость второй стадии

$$W_2 = k_2 \theta_{\text{II}} P_{\text{H}_2} \quad (8.17)$$

для удельной скорости реакции гидрирования карбида железа, являющейся в данном случае скоростью суммарного процесса, найдем

$$W_{\text{уд}} = \frac{k_2 K_1 P_{\text{H}_2}^2}{1 + K_1 P_{\text{H}_2}} \quad (8.18)$$

*Вариант II.* Возможны два случая.

1. Лимитирует первая стадия. Учитывая уравнение (8.8), получим следующее выражение для удельной скорости реакции гидрирования карбида железа:

$$W_{\text{уд}} = \frac{k_1 \sqrt{P_{\text{H}_2}}}{\sqrt{P_{\text{H}_2}} + \frac{1}{a}} \quad (8.19)$$

2. Лимитирует вторая стадия. Первая стадия равновесна. Поступая аналогично предыдущему и учитывая уравнение Кавтарадзе для концентрации молекулярно-хемосорбированного водорода после простых преобразований получим выражение для концентрации промежуточного продукта  $[\text{Fe}_2\text{CH}_2]$  в следующем виде:

$$\theta_{\text{II}} = \frac{a K_1 \sqrt{P_{\text{H}_2}}}{1 + a(1 + K_1) \sqrt{P_{\text{H}_2}}} \quad (8.20)$$

Кинетическое уравнение для скорости второй стадии можно записать в виде:

$$W_2 = \frac{k_2 a \sqrt{P_{\text{H}_2}}}{1 + a \sqrt{P_{\text{H}_2}}} \theta_{\text{II}} \quad (8.21)$$

Тогда скорость суммарного процесса — удельная скорость реакции гидрирования карбида железа — выразится уравнением

$$W_{\text{уд}} = \frac{k_2 K_1 a^2 P_{\text{H}_2}}{[1 + a \sqrt{P_{\text{H}_2}} (1 + K_1)] (1 + a \sqrt{P_{\text{H}_2}})} \quad (8.22)$$

Предыдущие уравнения легко сопоставить с экспериментальными данными путем построения графиков в линеаризующих координатах. Для уравнения (8.22) эта процедура не может быть



выполнена непосредственно. Поэтому для проверки применимости уравнения (8.22) будем варьировать значения параметров уравнения и поочередно пренебрегать различными членами в знаменателе. В результате таких преобразований найдем:

при  $K_1 \gg 1$ ;  $a \approx 1$

$$W_{\text{уд}} = \frac{k_2 \sqrt{P_{\text{H}_2}}}{\sqrt{P_{\text{H}_2}} + \frac{1}{a}} \quad (8.23)$$

при  $K_1 \ll 1$

$$W_{\text{уд}} = \frac{k_2 K_1 P_{\text{H}_2}}{\left(\sqrt{P_{\text{H}_2}} + \frac{1}{a}\right)^2} \quad (8.24)$$

при  $K_1 \gg 1$ ;  $a \ll 1$

$$W_{\text{уд}} = \frac{k_2 K_1 a^2 P_{\text{H}_2}}{1 + K_1 a \sqrt{P_{\text{H}_2}}} \quad (8.25)$$

*Вариант III.* Рассмотрим три случая.

1. Лимитирует первая стадия. С учетом уравнения (8.11)

$$W_{\text{уд}} = k_1 A P_{\text{H}_2}^{0,2} \quad (8.26)$$

2. Лимитирует вторая стадия. Первая стадия равновесна. Аналогично предыдущему получаем выражение для удельной скорости реакции гидрирования карбида железа в воде:

$$W_{\text{уд}} = \frac{k_2 K_1 A^2 P_{\text{H}_2}^{0,4}}{1 + K_1 A P_{\text{H}_2}^{0,2}} \quad (8.27)$$

3. Лимитирует третья стадия. Две первые стадии равновесны. Удельная скорость реакции гидрирования карбида железа выразится уравнением

$$W_{\text{уд}} = \frac{k_3 K_1 K_2 A^3 P_{\text{H}_2}^{0,6}}{1 + K_1 A P_{\text{H}_2}^{0,2} + K_1 K_2 A^2 P_{\text{H}_2}^{0,4}} \quad (8.28)$$

Случай, когда лимитирующей стадией является присоединение водорода к промежуточному продукту  $[\text{Fe}_2\text{CN}_3]$  (четвертая стадия), по-видимому, нет смысла рассматривать, поскольку маловероятно, чтобы присоединение трех атомов водорода к атому углерода, находящемуся в междоузлии решетки карбида железа, происходило без разрушения этой решетки. Поэтому для варианта III ограничимся рассмотрением первых трех стадий в качестве лимитирующей. По тем же соображениям в излагаемом ниже варианте IV механизма реакции опустим случай с лимитирующей четвертой стадией.

Вариант IV. Рассмотрим три случая.

1. Лимитирует первая стадия. С учетом уравнения (8.12)

$$W_{уд} = k_1 \alpha \sqrt{P_{H_2}} \quad (8.29)$$

2. Лимитирует вторая стадия. Первая стадия равновесна. Аналогично предыдущему запишем уравнение для удельной скорости реакции гидрирования карбида железа в виде:

$$W_{уд} = \frac{k_2 K_1 \alpha^2 P_{H_2}}{1 + K_1 \alpha \sqrt{P_{H_2}}} \quad (8.30)$$

3. Лимитирует третья стадия. Две первые стадии равновесны. Тогда удельная скорость реакции гидрирования карбида железа выразится:

$$W_{уд} = \frac{k_3 K_1 K_2 \alpha^3 P_{H_2}^{1.5}}{1 + K_1 \alpha \sqrt{P_{H_2}} + K_1 K_2 \alpha^2 P_{H_2}} \quad (8.31)$$

Или, аналогично предыдущему, для частных случаев при  $K_1 \gg K_2$ ,

$$W_{уд} = \frac{k_3 K_1 K_2 \alpha^3 P_{H_2}^{1.5}}{1 + K_1 \alpha \sqrt{P_{H_2}}} \quad (8.32)$$

при  $K_1 \ll K_2$

$$W_{уд} = \frac{k_3 K_1 K_2 \alpha^3 P_{H_2}^{1.5}}{1 + K_1 K_2 \alpha^2 P_{H_2}} \quad (8.33)$$

при  $K_1 \alpha \gg 1$ ;  $K_2 \alpha \sim 1$

$$W_{уд} = \frac{K_3 K_2 \alpha^2 P_{H_2}}{1 + K_2 \alpha \sqrt{P_{H_2}}} \quad (8.34)$$

Таким образом, мы получили некоторое число кинетических уравнений (весьма умеренное для задач подобного рода), которые отвечают различным вариантам механизма реакции гидрирования карбида железа. Остается сопоставить их с экспериментальными данными. Добавим лишь, что для варианта III механизма реакции следовало бы записать еще совокупности кинетических уравнений на основе уравнения изотермы адсорбции для однородной поверхности (8.9). Однако из всех уравнений этой совокупности следует, что с увеличением давления водорода удельная скорость реакции гидрирования карбида железа должна уменьшаться. Такой вывод противоречит эксперименту. Поэтому вся указанная совокупность уравнений была сразу отброшена, что равносильно «выбраковке» соответствующих схем механизма реакции. Для вывода кинетических уравнений варианта III использовалось уравнение изотермы адсорбции (8.11), применимость которого к системам рассматривае-

мого типа, как указывалось, была подтверждена прямым экспериментом.

Сопоставим теперь полученные кинетические уравнения с экспериментально наблюдаемыми зависимостями на примере образца 1. Удобнее всего проводить это графически, используя линеаризующие координаты. Таким образом построены графики

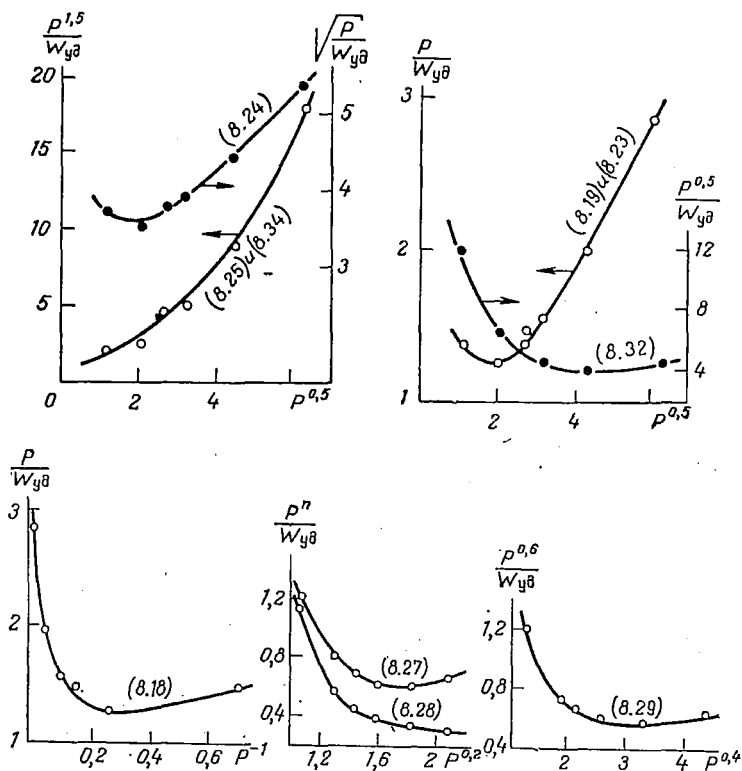


Рис. 56. Проверка применимости кинетических уравнений, соответствующих различным схемам механизма реакции гидрирования карбида железа (цифры на кривых соответствуют номерам уравнений).

рис. 56. При соответствии того или иного кинетического уравнения экспериментальным данным на графике рис. 56 должна получиться линейная зависимость. Очевидно, что для представленных на рисунке уравнений такого соответствия не наблюдается. Так же обстоит дело со всеми приведенными выше уравнениями, кроме уравнения (8.33). Это уравнение во всех случаях описывает экспериментально наблюдаемые зависимости.

Соответствие уравнения (8.33) экспериментальным данным для образца 1 показано на рис. 57. Как видно из рисунка, во всем интервале экспериментальных условий, т. е. при всех изу-

ченных температурах и давлениях водорода, в координатах уравнения (8.33) получаются прямые линии.

Приведенные данные показывают, что варианты I—III механизма не согласуются с наблюдаемой кинетикой реакции: выведенные для соответствующих схем кинетические уравнения не описывают экспериментальные данные. Соответствие кинетического уравнения, выведенного для гипотетической схемы механизма, и экспериментальных данных получено в единственном случае для варианта IV схемы механизма реакции при третьей лимитирующей стадии.

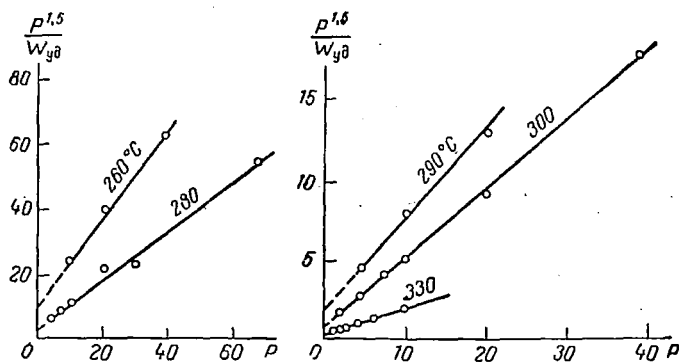


Рис. 57. Проверка применимости уравнения (8.33) для описания кинетики гидрирования карбида железа (образец 1).

Таким образом, на основе проведенного анализа наиболее вероятным механизмом реакции гидрирования карбида железа является следующий: водород хемосорбируется на поверхности железа с последующим растворением, причем концентрации хемосорбированного и растворенного водорода равновесны: растворенный водород диффундирует к поверхности раздела твердых фаз (железо — карбид железа), в области которой происходит собственно реакция гидрирования карбида железа: атомы водорода присоединяются последовательно, причем присоединение первых двух атомов происходит без разрушения решетки карбида железа, а третий атом присоединяется с разрушением решетки; эта стадия является наиболее медленной и лимитирует суммарный процесс гидрирования карбида железа.

Наряду с этим из соответствия экспериментальных зависимостей и уравнения (8.33) можно заключить, что концентрация промежуточного продукта  $[\text{Fe}_2\text{CH}]$  на поверхности раздела твердых фаз пренебрежимо мала, а концентрации состояний  $\text{Fe}_2\text{C}$  и  $[\text{Fe}_2\text{CH}_2]$  примерно одного порядка. Если это так, то можно ожидать, что фрагмент молекулы метана ( $\text{CH}_2$ ) будет обнаружен экспериментально (в соответствующих условиях). Такое наблюдение действительно было сделано в работе [20] для образца карбидированного железа (того же типа, что и рассматривав-

шиеся выше), находящегося в атмосфере смеси окиси углерода и водорода.

Приведенные данные относятся к образцу 1, не содержащему добавок. Аналогичные результаты получены и для образца 2, содержащего добавку окиси алюминия. Это представляется вполне естественным, если учесть равенство наблюдаемого порядка реакции для этих образцов (см. табл. 8.10). В то же время из данных табл. 8.10 видно, что добавки окиси калия существенно влияют на наблюдаемую кинетику реакции гидрирования карбида железа. Поэтому сделанные выводы о механизме реакции гидрирования карбида железа нельзя распространить на образцы 3 и 4, содержащие добавку окиси калия.

Рассмотрим теперь механизм реакции гидрирования карбида железа для этих образцов. Наблюдаемый порядок реакции по водороду для этих образцов близок к единице. Это облегчает анализ, так как можно сразу удостовериться в том, что то или иное кинетическое уравнение не может быть сведено к уравнению первого порядка. К таким уравнениям, например, сразу можно отнести уравнения (8.19), (8.23), (8.26), (8.28), (8.29), (8.33), не сводящиеся к уравнению первого порядка. Число схем механизма реакции, подлежащих рассмотрению, таким образом, существенно уменьшается. Можно также исключить из рассмотрения все схемы, входящие в вариант III.

Кинетические уравнения, выведенные для схем варианта I, могут быть сведены к уравнению первого порядка. Следовательно, для дискриминации этого варианта механизма требуются дополнительные соображения. Если принять схемы этого варианта, то наблюдаемая энергия активации ( $E_n$ ) реакции гидрирования карбида железа будет равна истинной ( $E$ ). Значения наблюдаемой энергии активации для образцов 3 и 4, по данным табл. 8.11, составляют  $109 \pm 13$  кДж/моль ( $26 \pm 3$  ккал/моль). И если схемы механизма реакции варианта I верны, то значения истинной энергии активации реакции гидрирования карбида железа составляют 109 кДж/моль (26 ккал/моль). Это значение существенно превышает энергию связи даже в наиболее прочном из карбидов железа — цементите (86 кДж/моль, 20,5 ккал/моль, по данным работы [21]). Отсюда следует, что схемы механизма варианта I не соответствуют действительности и могут быть исключены из рассмотрения.

Уравнения (8.22), (8.30) и (8.34) могут быть приведены к виду уравнения первого порядка, если пренебречь в знаменателе членами, содержащими  $P_{H_2}$ . При этом эффективная константа скорости (константа в уравнении вида  $W_{уд} = k'P$ ) будет выражаться следующим образом:

$$\text{для уравнения (8.22) } k' = k_2 K_1 a^2 \quad (8.35)$$

$$\text{для уравнения (8.30) } k' = k_2 K_1 a^2 \quad (8.36)$$

$$\text{для уравнения (8.34) } k' = k_3 K_2 a^2 \quad (8.37)$$

Проведенное преобразование эквивалентно введению допущения о том, что концентрации всех промежуточных соединений в процессе гидрирования карбида железа не отличаются от нуля. Это противоречит приведенным выше экспериментальным данным [20]. Следовательно, соответствующие схемы механизма (в том числе теперь уже полностью вариант II) исключаются из дальнейшего рассмотрения. Исходя из этих же соображений, можно дискриминировать схему, которой отвечает уравнение (8.24).

Таким образом, и для образцов 3 и 4 вероятным является протекание реакции гидрирования карбида железа по схеме механизма, соответствующей варианту 4 (с участием растворенного в железе водорода). Однако надо признать, что этот вывод в данном случае менее надежен, чем для образцов 1 и 2. Если он все же справедлив, то различия в наблюдаемой кинетике между образцами 1, 2 и 3, 4 связаны с изменением концентрации промежуточных форм на поверхности раздела твердых фаз. В случае образцов 1, 2 основным промежуточным соединением, присутствующим на поверхности раздела, является  $[\text{Fe}_2\text{CH}_2]$ , а в случае образцов 3, 4 —  $[\text{Fe}_2\text{CH}]$ .

В результате проведенного анализа можно найти некоторые константы, имеющие ясный физический смысл.

Непосредственно из уравнений и соответствующих графиков могут быть получены значения констант, приведенные в табл. 8.12.

Т а б л и ц а 8.12. Константы уравнения (8.31) для различных образцов

№ образца	$t, ^\circ\text{C}$	$\frac{k_3 a \cdot 10^7, \text{ моль}}{\text{г} \cdot \text{с} \cdot \text{атм}^{0,5}}$	$\frac{k_3 k_1 k_2 a^3 \cdot 10^8, \text{ моль}}{\text{г} \cdot \text{с} \cdot \text{атм}^{1,5}}$	$\frac{k_3 k_2 a^3 \cdot 10^8, \text{ моль}}{\text{г} \cdot \text{с} \cdot \text{атм}}$
1	260	0,73	1	—
	280	1,3	3,3	—
	290	1,8	5,0	—
	300	2,4	10	—
	330	5,1	56	—
2	200	1,3	1,1	—
	230	5,7	14	—
	260	9,7	48	—
	270	13	170	—
3	280	—	—	0,35
	290	—	—	0,64
	300	—	—	0,64
	330	—	—	4,3
4	280	—	—	1,5
	290	—	—	2,7
	300	—	—	3,8
	330	—	—	10

Из полученных значений констант могут быть определены некоторые энергетические параметры реакции гидрирования карбида железа. Для этой цели можно использовать температурные зависимости констант. Эти зависимости в координатах уравнения Аррениуса представлены на рис. 58.

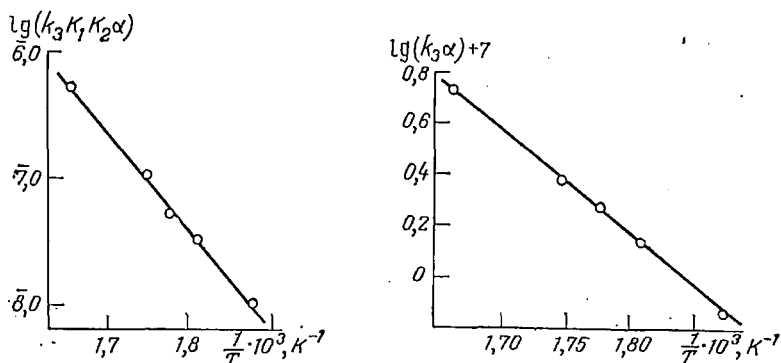


Рис. 58. Температурные зависимости констант уравнения (8.31).

Как видно из приведенных графиков, температурная зависимость «групповых» констант описывается уравнением Аррениуса. Это соответствует физическому смыслу этих констант, так как все составляющие их множители должны экспоненциально зависеть от температуры.

Полученные энергетические параметры реакции гидрирования карбида железа приведены в табл. 8.13.

Таблица 8.13. Энергетические параметры \* реакции гидрирования карбида железа (в кДж/моль; ккал/моль)

№ образца	$E-Q_s$		$E-Q_1-Q_2-3Q_s$		$E-Q_2-2Q_s$	
	кДж/моль	ккал/моль	кДж/моль	ккал/моль	кДж/моль	ккал/моль
1	75 ± 4	18 ± 1	155 ± 8	37 ± 2	—	—
2	59 ± 6	14 ± 1,5	142 ± 10	34 ± 2,5	—	—
3	—	—	—	—	138 ± 8	33 ± 2
4	—	—	—	—	105 ± 4	25 ± 1

\*  $Q_2$  — теплота образования промежуточного продукта  $[\text{Fe}_2\text{CH}_2]$  из  $[\text{Fe}_2\text{CH}]$  и растворенного в железе водорода;  $Q_1$  — теплота образования промежуточного продукта  $[\text{Fe}_2\text{CH}]$  из карбида железа и растворенного в железе водорода;  $Q_s$  — теплота растворения водорода в железе.

Таблица 8.13 — это почти вершина фигуры, в основание которой заложены многочисленные цифры предыдущих таблиц.

Значения констант, приведенных в табл. 8.12, наряду с кинетическими параметрами лимитирующей стадии, включают константы равновесия стадий, предшествующих лимитирующей (растворения водорода и др.). В соответствии с этим параметры

табл. 8.13 включают теплоты этих стадий наряду со значениями истинной энергии активации — энергии активации лимитирующей стадии. Определим теперь «чистые» значения кинетических констант.

Процессы растворения водорода в железе изучены в работах [19, 22]. Константа растворения водорода в железе, по данным этих работ, составляет в моль/(см<sup>3</sup>·атм<sup>0,5</sup>)

$$\alpha = (2,1 \pm 1,4) \cdot 10^{-6} \exp\left(-\frac{7000 \pm 500}{RT}\right)$$

Используя этот результат и данные табл. 8.12 и 8.13, можно определить кинетические параметры лимитирующей стадии (энергию активации и предэкспоненциальный множитель) и сумму теплот двух первых стадий в схеме механизма IV.

В итоге получаем следующие значения (относящиеся к образцу I):

$$E = 46 \pm 6 \text{ кДж/моль } (11 \pm 1,5 \text{ ккал/моль})$$

$$k_0 = 10^{10 + 11} \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$$

и теплота образования промежуточного продукта [Fe<sub>2</sub>CН<sub>2</sub>] из карбида и газообразного водорода

$$Q_1 + Q_2 = -21 \pm 13 \text{ кДж/моль } (-5 \pm 3 \text{ ккал/моль})$$

Таким образом, на основе последовательного применения кинетического метода оказалось возможным установить наиболее вероятный механизм топохимической реакции и определить кинетические параметры лимитирующей стадии (предположительно элементарной).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Розовский А. Я., Иванов А. А., Каган Ю. Б., Башкиров А. Н., Кинетика и катализ, 4, 97 (1963). Розовский А. Я., Савельев В. Я., Каган Ю. Б., Стыценко В. Д., Кинетика и катализ, 9, 452 (1968).
2. Стыценко В. Д., Розовский А. Я., Башкиров А. Н., ДАН СССР, 197, 146 (1971). Стыценко В. Д. Канд. дисс., ИНХС АН СССР, 1970.
3. Лебедева М. М., Розовский А. Я., Кореневская Ф. В., Кинетика и катализ, 7, 1052 (1966). Кореневская Ф. В., Розовский А. Я., Кинетика и катализ, 7, 1100 (1966).
4. Савельев В. Я., Канд. дисс., ИНХС АН СССР, 1969.
5. Кэй Д., Лэби Т. Таблицы физических и химических постоянных. М., Физматгиз, 1962.
6. Карпенко Г. В., Крипякевич Р. И. Влияние водорода на свойства стали. Киев, 1962. Naeser G., Dautzenburg N., Arch. Eisenhütt., 36, 175 (1965).
7. Vitovec F. H., Canad. Met. Quart., 6, 9 (1967).
8. Grabke H. J., Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 69, 409 (1965).
9. Бухаркин А. К. Канд. дисс., МИТХТ им. Менделеева, 1968.
10. Гельд П. В., Физ.-хим. механика материалов, 1, 255 (1965). Stross T. M., Tompkins F. C., J. Chem. Soc., 1956, 230. Fast J. D., Ooijen D. J., Philips Tech. Rev., 24, 221 (1962/63).



11. Баррер Р. М. Диффузия в твердых телах. М., Издательский центр, 1948.
12. Лачиннов С. С., Рубинштейн А. М., Акимов В. М., Клячко-Гурвич А. Л., Слинкин А. А., Чеснокова Р. В., Кинетика и катализ, 5, 488 (1964). Podgurski H. H., Kuttner J. T., DeWitt T. W., Emmett P. H., J. Am. Chem. Soc., 72, 5382 (1950).
13. Гагарин С. Г., Колбановский Ю. А., Полак Л. С. Применение вычислительной математики в химической и физической кинетике. М., «Наука», 1969.
14. Ковалев Г. И., Канд. дисс., ИХС АН СССР, 1970.
15. Von K., Nowotny H., Bull. Soc. Fr. Ceram., 1967, № 77, 61.
16. Browing L. C., De-Witt T. W., Emmett P. H., J. Am. Chem. Soc., 72, 4211 (1950).
17. Кавтарадзе Н. Н., Изв. АН СССР, ОХН, 1958, 1045.
18. Ohkoshi S., Kwan T., J. Res. Inst. Catal. Hokk. Univ., 4, 206 (1957).
19. Richardson O., Nicol J., Parnell T., Phil. Mag., 8, 1, (1904). Вуан W. L., Dodge V. F., AJChE Journal, 9, 223 (1963).
20. Крюков Ю. Б., Башкиров А. Н., Либеров Л. Г., Бутюгин В. К., Степанова Н. Д., Кинетика и катализ, 2, 780 (1961).
21. Дамаск А. К. — В сб.: Диффузия в металлах с объемноцентрированной решеткой. М., «Металлургия», 1969, с. 314.
22. Hill M. L., Trans. of the AJME, 221, 622 (1961). Eichenauer W., Kunzig M., Pebler A., Zs. Metallkunde, 49, 220 (1958).

## 9. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенный в предыдущих разделах материал указывает на необходимость индивидуального подхода к каждой изучаемой реакции. Целесообразность использования той или иной модели и типовой схемы расчета можно определить лишь после предварительного анализа экспериментальных данных. В противном случае потеря информации, неизбежная при формальном описании кинетики реакции, оказывается невозполнимой.

Уже качественное рассмотрение экспериментальных данных позволяет оценить особенности реакционной модели. Так, наличие ясно выраженного периода роста скорости реакции обычно можно интерпретировать как указание на развитие топочимического процесса (через образование зародышей фазы твердого продукта и их дальнейший рост). Если в реакции не образуются твердые вещества, такой характер кинетики обычно отражает локализацию процесса на поверхности твердого реагента, вероятно, за счет взаимодействия его с газообразными промежуточными продуктами.

Плато на кинетической кривой в области максимума скорости реакции скорее всего соответствует переходу реакции во внешнедиффузионную область (процессы переноса в газовой или жидкой фазах). Наконец, по количеству вещества, превращенного к моменту максимума скорости реакции, можно оценить средний размер ядер фазы твердого продукта (и соответственно, их концентрацию) и его зависимость от условий эксперимента. При этом можно также получить информацию о макрокинетике реакции, в особенности если реакция протекает во внешнекинетической и диффузионной областях.

Для дальнейшего анализа кинетики реакции в первую очередь целесообразно охарактеризовать особенности макрокинетики реакции. Цель этого этапа (и соответствующего экспериментального исследования) — найти совокупность условий эксперимента, при которых реакция протекает в кинетической (или внешнекинетической) области. Для этого можно использовать зависимость максимальных скоростей реакции от линейной скорости газового потока, размера зерен твердого реагента, толщины слоя твердого реагента и другие.

Следующий этап анализа (реакции в кинетической области) — определение удельных скоростей реакции. Такое определение,

строго говоря, нужно проводить, располагая информацией о форме ядер фазы твердого продукта. При отсутствии соответствующей информации, в связи с малой чувствительностью изложенных выше расчетных методов к форме ядер, может быть использована модель сферических ядер. Допускаемая при этом погрешность обычно невелика и не искажает физический смысл получаемых величин.

С формальной точки зрения удельные скорости реакции являются параметрами экспериментальных кинетических кривых, поэтому, если найдены их значения для различных условий эксперимента, а также скорости образования ядер фазы твердого продукта, формально-кинетическую обработку результатов опытов можно считать исчерпанной. Наиболее интересная информация, однако, следует из более глубокого анализа. Его главное содержание составляет интерпретация зависимостей удельных скоростей реакции от условий эксперимента, природы твердого реагента, продуктов, и т. п. Поскольку удельные скорости топохимических реакций аналогичны удельным скоростям стационарных процессов, на этом этапе анализа можно использовать классические кинетические методы, включая методы и приемы поиска наиболее вероятного механизма реакции, характеристики природы лимитирующей стадии, оценки кинетических параметров отдельных стадий.

Таким образом, последовательное применение изложенного подхода, с одной стороны, позволяет характеризовать закономерности топохимических реакций на основе величин, имеющих четкий физический смысл, и, с другой стороны, дает возможность получить дополнительную информацию об изучаемом процессе.

Имеющиеся в настоящее время экспериментальные данные о кинетике топохимических реакций практически отражают только суммарные закономерности совокупности процессов образования и роста ядер фазы твердого продукта. Для более глубокого понимания механизма топохимических реакций необходима разработка более «тонких» экспериментальных методов. Значительный интерес, в частности, представляет исследование кинетики начальных стадий топохимических реакций. Для процессов, протекающих при взаимодействии твердого реагента с газом или жидкостью, такое исследование можно относительно просто провести при использовании импульсного метода; в других случаях требуются более специализированные экспериментальные приемы.

Наконец, следует отметить, что кинетический аппарат и высокочувствительные физические методы исследования уже сейчас позволяют оценить значения констант элементарных стадий реакций с участием твердых веществ. Поэтому приобрели актуальность разработка строгой теории скоростей топохимических реакций и квантовохимические расчеты элементарных стадий.

Необходимость учета коллективных взаимодействий в твердом теле ставит теоретиков в более трудное положение, чем при изучении газовых реакций. Тем не менее, дальнейшее совершенствование методов квантовой химии и быстрый прогресс вычислительной математики и ЭВМ позволяют оптимистически прогнозировать разработку и этой исключительно трудной области теории.

*АЛЕКСАНДР ЯКОВЛЕВИЧ РОЗОВСКИЙ*  
КИНЕТИКА ТОПОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Редактор *Г. И. Белан*

Технический редактор *А. С. Кочетова*

Художник *Ю. М. Сигов*

Корректоры *В. А. Кривицкая, Н. А. Козловская*

Т-14971. Сдано в наб. 15/VI 1973 г. Подп. в печ. 12/X 1973 г.  
Формат бумаги 60×90<sup>1/16</sup>. Бумага тип. № 2. Усл. печ. л. 14.  
Уч.-изд. л. 14,19. Тираж 3500 экз. Зак. 685. Изд. № 460.  
Цена 1 р. 42 к.

Издательство «Химия», 107076, Москва, Стромынка, 23

Ордена Трудового Красного Знамени  
Ленинградская типография № 2 имени Евгении Соколовой  
Союзполиграфпрома при Государственном комитете Совета  
Министров СССР по делам издательств, полиграфии  
и книжной торговли,  
198052, Ленинград, Измайловский проспект, 29

ИЗДАТЕЛЬСТВО «ХИМИЯ»

Готовится к выпуску в 1974 году

ЛЕВИН А. А.

**Введение в квантовую химию твердого тела.  
Химическая связь и структура энергетических зон**

20 л., ц. 2 р. 24 к.

Книга посвящена новой и актуальной области науки — теории химической связи в твердых телах, которая впервые трактуется как один из разделов общей квантовой химии. В ней рассматривается влияние характера химической связи на особенности электронной (зонной) структуры и прослежены аналогии между химической связью в молекулах и твердых телах. Дано краткое изложение основ квантовой химии и зонной теории твердого тела, рассмотрен характер химической связи и электронное строение для простейших типов твердых тел: ковалентных кристаллов элементов IV группы и других полупроводников.

Книга рассчитана на широкий круг химиков и физиков — научных работников, преподавателей вузов, аспирантов и студентов старших курсов, занимающихся квантовой химией или химической связью в твердых телах. Она может быть также использована как учебное пособие при изучении курсов «химическая связь и строение молекул», «химия твердого тела», «физическая химия полупроводников» и т. п.

*ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ ЗАКАЗЫ НА КНИГУ СЛЕДУЕТ ОФОРМЛЯТЬ  
В МАГАЗИНАХ, РАСПРОСТРАНЯЮЩИХ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКУЮ  
ЛИТЕРАТУРУ.*

ИЗДАТЕЛЬСТВО «ХИМИЯ»

Готовится к выпуску в 1974 году

АКСЕЛЬРУД Г. А., ЛЫСЯНСКИЙ В. М.

**Экстрагирование  
(система твердое тело — жидкость)**

20 л., ц. 1 р. 17 к.

Экстрагирование растворимых веществ из твердых материалов — один из важнейших процессов химической технологии. Он применяется в производстве минеральных солей, глинозема, целлюлозы, сахара, при извлечении редких металлов из руд, в гидрометаллургии, в фармацевтической промышленности и т. д. Между тем ни в отечественной, ни в иностранной литературе нет монографий, посвященных этому процессу (хотя есть немало книг по жидкостной экстракции).

Авторы предлагаемой книги, специалисты в этой области, впервые обобщили теоретические и экспериментальные результаты своей работы, а также работ других отечественных и иностранных ученых. Книга написана в сжатой форме, использует доступный инженеру математический аппарат и сопровождается практическими рекомендациями.

Книга рассчитана на инженерно-технических и научных работников химической, металлургической, пищевой, фармацевтической и других отраслей промышленности.

**ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ ЗАКАЗЫ НА КНИГУ СЛЕДУЕТ ОФОРМЛЯТЬ  
В МАГАЗИНАХ, РАСПРОСТРАНЯЮЩИХ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКУЮ  
ЛИТЕРАТУРУ.**

24

17557

ИЗДАТЕЛЬСТВО «ХИМИЯ»

а

Готовится к выпуску в 1974 году

Н Ы В Л Т Я .

Кристаллизация из растворов

Пер. с чешского.

8 л., ц. 40 коп.

Предлагаемая книга логически дополняет вышедшие ранее книги Матушевича Л. Н. «Кристаллизация из растворов в химической промышленности» (М., «Химия», 1968) и Бэмфорта А. «Промышленная кристаллизация» (М., «Химия», 1969).

Основное внимание в книге уделено разработке методов математического описания процесса кристаллизации из растворов в аппаратах различных конструкций, т. е. созданию научной основы для расчета кристаллизаторов. В книге приведены расчеты материальных и тепловых балансов по фазовым и энтальпийным диаграммам, описаны кинетические закономерности образования и роста кристаллов, зависимость их формы и состава от условий кристаллизации.

Книга представляет интерес для инженерно-технических и научных работников химической и смежных с ней отраслей промышленности, а также может быть полезна студентам и преподавателям химико-технологических вузов и факультетов.

**ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ ЗАКАЗЫ НА КНИГУ СЛЕДУЕТ ОФОРМЛЯТЬ  
В МАГАЗИНАХ, РАСПРОСТРАНЯЮЩИХ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКУЮ  
ЛИТЕРАТУРУ.**