

## О КИНЕТИКЕ И МЕХАНИЗМЕ СИНТЕЗА АММИАКА

М. И. ТЕМКИН

Статья, озаглавленная «О механизме синтеза аммиака на железных катализаторах вблизи равновесия» [1], содержит критику работы [2] более чем пятидесятилетней давности. Один из авторов этой работы еще жив\* и вынужден откликнуться на статью [1].

Она начинается со следующих утверждений. По данным Винтера [3], скорость разложения аммиака на промотированном железном катализаторе

$$r_- = k_- P_{\text{NH}_3} / P_{\text{H}_2}^{1.5} \quad (1)$$

где  $k_-$  — константа;  $P_{\text{NH}_3}$  и  $P_{\text{H}_2}$  — парциальные давления  $\text{NH}_3$  и  $\text{H}_2$ . Из работы Бентона [4] известно, что скорость синтеза аммиака

$$r_+ = k_+ F(P_{\text{N}_2}, P_{\text{H}_2}) / P_{\text{NH}_3} \quad (2)$$

где  $k_+$  — константа, функция  $F(P_{\text{N}_2}, P_{\text{H}_2})$  в работе [4] не раскрыта. Из уравнений (1) и (2) при учете закона действия масс для равновесия



однозначно вытекает уравнение работы [2], описывающее скорость реакции (3) при  $r_-$ , сравнимой с  $r_+$ :

$$r = r_+ - r_- = k_+ P_{\text{N}_2} P_{\text{H}_2}^{1.5} - k_- P_{\text{NH}_3} / P_{\text{H}_2}^{1.5} \quad (4)$$

Этим читателю подсказывается, что работа [2] не содержит почти ничего нового по сравнению с предшествующими работами.

По-видимому, автор статьи [1] недостаточно знаком с содержанием работ [3] и [4]. Обратившись к работе [3], узнаем, что Винтер проводил опыты с катализатором — железом — в двух формах: на носителе — оксиде алюминия — и в виде сетки из стальной проволоки, а вовсе не с промотированным железным катализатором, как сказано в статье [1]. Результаты опытов с Fe на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в интервале 492—670 °C Винтер описал уравнением

$$r_- = k_- P_{\text{NH}_3}^{0.9} / P_{\text{H}_2}^{1.5} \quad (5)$$

несколько отличающимся от уравнения (1) (равенство (1) выведено в работе [3] из представлений о механизме реакции, опровергнутых в работе [2]). Из опытов со стальной сеткой при 655 °C Винтер получил, что

$$r_- = k_- P_{\text{NH}_3}^{0.8} / P_{\text{H}_2}^{0.9} \quad (6)$$

Бентон, исходя из предположения о том, что  $\text{H}_2$  и  $\text{N}_2$  адсорбируются на катализаторе слабо, а  $\text{NH}_3$  — сильно, полагал, что

$$r_+ = k_1 S P_{\text{N}_2} P_{\text{H}_2} / a P_{\text{NH}_3} \text{ и } r_- = k_2 S$$

где  $k_1$  и  $k_2$  — константы скорости;  $S$  — поверхность катализатора;  $a$  — адсорбционный коэффициент аммиака [4].

Отметим, что эти уравнения не совместимы с требованиями закона действия масс в применении к равновесию (3). Для сопоставления с имевшимися в литературе

опытными данными (сам Бентон опытов не делал), поскольку они относились лишь к газовым смесям  $\text{H}_2 : \text{N}_2 = 3$ , Бентон, приняв что  $P_{\text{NH}_3}$  много меньше общего давления  $P$  и ошибочно выражая производительность проточного реактора так, как если бы реактор был безградиентным, получил уравнение:

$$XV = \frac{3k_1 S}{16a} \frac{P}{X} k_2 S \quad (7)$$

где  $X$  — объемная доля  $\text{NH}_3$  в газовой смеси, выходящей из реактора;  $V$  — объемный расход газовой смеси, приведенный к 0 °C и 1 атм. Бентон нашел, что уравнение (7) подтверждается данными Ларсона и Таура [5] для синтеза  $\text{NH}_3$  на железном катализаторе, промотированном  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{K}_2\text{O}$ , при 450 °C и давлении до 100 атм.

Разложение  $\text{NH}_3$  по нулевому порядку наблюдается лишь при небольших содержаниях  $\text{H}_2$  в газовой смеси. При избытке  $\text{H}_2$ , как в опытах Винтера и при синтезе  $\text{NH}_3$ , характер кинетики разложения  $\text{NH}_3$  иной. Поэтому (и для упрощения) сопоставим уравнения (7) и (4), пренебрегая величиной  $r_-$  в обоих уравнениях. Так как время контакта газовой смеси с катализатором  $\tau \ll V/SP$  ( $\tau$  — знак пропорциональности), то из уравнения (7) получаем, что парциальное давление  $\text{NH}_3$  в выходящей из реактора газовой смеси

$$(P_{\text{NH}_3})_1 \propto P \tau^{0.5} \quad (8)$$

При постоянном  $P$  и  $P_{\text{NH}_3} \ll P$  допустимо считать, что в проточном реакторе  $r = dP_{\text{NH}_3}/d\tau$ , пренебрегая изменением объема при реакции. Согласно уравнению (4),  $dP_{\text{NH}_3}/d\tau \propto P^{2.5}/P_{\text{NH}_3}$  и интегрирование дает

$$(P_{\text{NH}_3})_1 \propto P^{1.25} \tau^{0.5} \quad (9)$$

Из равенства  $dP_{\text{NH}_3}/d\tau = \frac{k_1 S}{a} P_{\text{N}_2} P_{\text{H}_2} / P_{\text{NH}_3}$  также по-

лучаем зависимость (8) (отличие между безградиентным и проточным реакторами в данном случае лишь в коэффициенте пропорциональности).

Сопоставление выражений (8) и (9) показывает, что уравнение (7) Бентона не вполне согласуется с уравнением (4) в отношении зависимости  $r_+$  от  $P$ . Уравнение (5) Винтера не вполне согласуется с уравнением (4) в отношении зависимости  $r_-$  от  $P_{\text{NH}_3}$ . Уже отсюда следует, что, вопреки мнению, выраженному в статье [1], на основании работ [3] и [4] нельзя получить уравнение (4). Этому препятствуют, кроме того, следующие соображения.

Скорость обратимой реакции, если ее механизм содержит более одного базисного маршрута, в общем случае не может быть представлена как разность скоростей в прямом и обратном направлениях. Поэтому без сведений о механизме реакции нельзя с уверенностью использовать равенство  $r = r_+ - r_-$ . Далее, если оно и применимо к данной реакции, то нужно учитывать, что кинетика обратимой многостадийной реакции при значительной удаленности системы от равновесия в ту или иную сторону (т. е. при  $r_+ \gg r_-$  или при  $r_- \gg r_+$ ), вообще говоря, отличается от кинетики вблизи равновесия; априори нельзя знать, при каких соотношениях между неравными  $r_+$  и  $r_-$  они будут зависеть от парциальных давлений участвующих в реакции веществ так же, как при  $r_+ \approx r_-$ .

\* Второй автор — В. М. Пыжев — умер в 1952 г. Он участвовал только в экспериментальной части исследования и притом лишь на начальной стадии. Все приведенные в работе [2] результаты измерений получены без него; поэтому автор данного сообщения несет полную ответственность за содержание этой работы.

Условия разложения  $\text{NH}_3$  в работе [3] были далеки от равновесных.

В рассматриваемом случае большое значение имеет еще и то обстоятельство, что уравнение (7) обосновано по преимуществу обработкой опытных данных Ларсона и Таура [5] для промотированного железного катализатора при 450 °С и давлениях до 100 атм, а уравнение (5) в работе [3] получено из опытов с катализатором Fe на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при 492—670 °С и атмосферном давлении. Ввиду различий как катализаторов, так и областей температур и давлений, нельзя быть уверенным, что кинетические зависимости в работах [3] и [4] совместимы друг с другом. Поэтому, даже если бы в работах [3] и [4] были получены уравнения (1) и (2), а не (5) и (7), из них не обязательно следовало бы уравнение (4). Предлагаемое в статье [1] объединение уравнений (1) и (2) без анализа физического смысла этих уравнений не оправдано. Его можно было уверенно провести в статье [1], лишь зная заранее из работы [2] искомый результат.

В работе [2] результат работы [3], а также отмеченное Бентоном торможение  $r_+$  аммиаком были объяснены по-новому, не так, как в работах [3] и [4].

На основе предложенного механизма реакции в работе [2] получено следующее уравнение кинетики синтеза аммиака:

$$r = k_+ P_{\text{N}_2} \left( \frac{P_{\text{H}_2}^3}{P_{\text{NH}_3}^2} \right)^m - k_- \left( \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{H}_2}^3} \right)^{1-m} \quad (10)$$

где  $m$  — постоянная,  $0 < m < 1$ . При равновесии  $r = 0$  и из выражения (10) следует, что  $k_+/k_- = K$ , где  $K$  — константа равновесия (3). Поэтому лишь одна из констант скорости  $k_+$  или  $k_-$  наряду с показателем степени  $m$  подлежит определению из кинетических измерений.

Уравнение (10) подтверждено в работе [2] опытами с железным катализатором, промотированным  $\text{K}_2\text{O}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , проведенными при атмосферном давлении, различных соотношениях  $\text{H}_2:\text{N}_2$ , временах контакта и температурах. Кроме того, в работе [2] были обработаны результаты работы [5], полученные с аналогичным катализатором при 10—100 атм, и некоторые данные для 800 атм. Уравнение (10) подтвердилось. Лишь то, что уравнение (10) согласуется с опытом, позволило считать его установленным. Впоследствии уравнение (10) было вновь многократно подтверждено экспериментально как при высоких, так и при низких давлениях.

Опыты в работе [2], а также обработка результатов работы [5] привели к  $m = 0,5$ . При таком значении  $m$  уравнение (10) переходит в уравнение (4). Показатель степени  $m$ , равный 0,5 или близкий к 0,5, наиболее обычен. Так, работники ICI получили для катализатора этой фирмы  $m = 0,465$  [6]. Кинетика синтеза аммиака на вольфраме [7] и нитриде молибдена [8] подчиняется уравнению (10) с  $m = 0,5$ . Однако на некоторых катализаторах постоянная  $m$  не равна 0,5. В работе [2] отмечено, что кинетическое уравнение разложения аммиака на платине, полученное Швабом и Шмидтом [9], близко отвечает уравнению (10) с  $m = 0,27$  (следовательно, в работе [2] не предполагалось, что всегда  $m = 0,5$ ). Кинетика синтеза аммиака на кобальте [10, 11] и никеле [11] описывается уравнением (10) с  $m = 0,2$  в случае Co и  $m = 0,3$  для Ni.

Включив в название статьи [1] слова «на железных катализаторах», ее автор, по-видимому, полагал, что это позволяет ему игнорировать данные о синтезе и распаде  $\text{NH}_3$  на других металлах, показывающие, что общее значение имеет лишь уравнение (10), а отнюдь не (4). Но и не для всех железных катализаторов  $m = 0,5$ . Например, в обширном исследовании Нильсена и др. [12], проведенном с катализатором  $\text{Fe} + \text{K}_2\text{O} + \text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3$ , при варьировании давления от

149 до 309 атм, температуры — от 330 до 495 °С, объемной скорости на входе — от  $13^{\circ}00$  до  $105600 \text{ ч}^{-1}$  и отношения  $\text{H}_2:\text{N}_2$  — от 6,23 до 1,15, было найдено, что выполняется уравнение (10) с  $m = 0,75$ . Статья [12] оканчивается словами: «Учитывая сложность системы, мы считаем совершенно замечательным, что удовлетворительное уравнение для скорости, покрывающее широкую область условий процесса, может быть столь простым, как уравнение Темкина и Пыжева, с лишь тремя постоянными». В этом высказывании подчеркнуто, что для описания скорости синтеза аммиака требуется три постоянных: предэкспоненциальный множитель и энергия активации для одной из констант скорости —  $k_+$  или  $k_-$  — и показатель степени  $m$  (а не две постоянные, как следует из уравнения (4)).

Переходя к обсуждению вывода уравнения (10), отметим, что в тех случаях, когда энергия адсорбции и энергия активации адсорбции зависят от количества адсорбированного вещества, обычно поверхность адсорбента называют неоднородной, независимо от того, вызваны ли эти эффекты неодинаковостью адсорбционной способности, присущей разным местам поверхности, или взаимным влиянием адсорбированных частиц. Следуя С. З. Рогинскому, в первом случае говорят о биографической неоднородности (в иностранной литературе распространен термин «априорная неоднородность»), во втором — о наведенной (индуцированной) неоднородности.

Два вида неоднородности сходны в проявлениях, кроме того, на поверхностях технических катализаторов они могут быть совмещены, поскольку на таких поверхностях представлены различные кристаллические грани, имеются дефекты решетки, содержатся промоторы и примеси, что может создавать биографическую неоднородность в дополнение к наведенной. Оказалось целесообразным для упрощения описания в качестве рабочей модели считать неоднородность чисто биографической.

Вывод уравнения (10), вкратце охарактеризованный в работе [2] и полно представленный в работе [13], использует такую модель. В основе теории кинетики на неоднородных поверхностях [13, 14], первым применением которой явился этот вывод, лежит применение к элементарным поверхностным реакциям (включая в это понятие хемосорбцию) правила, согласно которому в совокупности аналогичных реакций изменения равновесия закономерно переносятся на скорость: уменьшение энергии активации составляет постоянную долю от увеличения теплового эффекта (более строгая формулировка содержит гиббсову энергию активации и стандартную гиббсову энергию реакции). Эту долю называют коэффициентом переноса, в связи с чем было предложено название «правило переноса». Для гомогенных реакций различных типов это правило было установлено Бренстедом, Поляни, Семеновым. В теории кинетики на неоднородных поверхностях правило переноса распространено на гетерогенные реакции; совокупность аналогичных реакций, к которым оно применяется, образуют элементарные реакции на местах поверхности с различной адсорбционной способностью. С несколько меньшей точностью правило переноса применимо и к протеканию одной и той же реакции на поверхностях различных катализаторов, как показывает приблизительное равенство кажущейся энергии активации разложения аммиака (вычисленной как из скорости синтеза, так и из скорости разложения) на различных металлах [15].

Адсорбционное равновесие на неоднородных поверхностях в области средних заполнений для ряда систем описывается логарифмической изотермой:

$$\theta = \frac{1}{f} \ln a_{\text{op}} \quad (11)$$

где  $\theta$  — доля покрытия поверхности,  $p$  — равновесное давление адсорбированного газа;  $f$  и  $a_0$  — постоянные. В случае биографически неоднородной поверхности  $a_0$  — адсорбционный коэффициент на наиболее прочно адсорбирующих местах;  $f = (\epsilon_0 - \epsilon_1)/k_B T$ , где  $\epsilon_0$  и  $\epsilon_1$  — энергия адсорбции частицы на наиболее прочно и наименее прочно адсорбирующих местах;  $k_B T$  — произведение постоянной Больцмана на термодинамическую температуру. Величина  $f$ , называемая показателем неоднородности, значительно больше 1.

Форма уравнения (11) не зависит от того, адсорбируются ли двухатомные молекулы, такие как  $N_2$ , в виде молекул или в виде атомов (потому что равновесие диссоциативной адсорбции можно представить как сочетание равновесия диссоциации молекул в газовой фазе и равновесия адсорбции атомов).

Если соблюдается изотерма (11), то, как можно показать, опираясь на правило переноса [13], скорость адсорбции

$$r_a = k_a P e^{-\alpha f \theta} \quad (12)$$

где  $k_a$  — константа;  $P$  — давление адсорбирующегося газа;  $\alpha$  — коэффициент переноса при адсорбции ( $0 < \alpha < 1$ ). Уравнение (12) — это уравнение Зельдовича — Рогинского, которое его авторы получили из экспериментальных данных и не связывали с уравнением (11).

Скорость десорбции

$$r_d = k_d e^{(1-\alpha)f\theta} \quad (13)$$

где  $k_d$  — постоянная [13].

При адсорбционном равновесии  $r_a = r_d$  и из уравнений (12) и (13) получаем уравнение (11).

В работе [2] принято, что стадия адсорбции и десорбции азота определяет скорость синтеза аммиака и что на поверхности в значительных количествах содержится только азот. Кроме того, сделано наиболее простое предположение о характере неоднородности поверхности, а именно, что поверхность равномерно неоднородна, т. е. что все значения энергии адсорбции  $\epsilon$  в пределах от наибольшего  $\epsilon_0$  до наименьшего  $\epsilon_1$  встречаются на ней одинаково часто, и поэтому дифференциальная теплота адсорбции уменьшается линейно при увеличении адсорбированного количества. Тогда в области средних покрытий поверхности действуют уравнения (11)–(13) (независимо от того, находятся ли на поверхности молекулы  $N_2$  или атомы N); при этом  $r_+ = r_a$ ,  $r_- = r_d$ , а  $p$  — это то парциальное давление  $N_2$  в газовой фазе, которое было бы в ней при равновесии  $N_2$  с  $NH_3$  и  $H_2$ :

$$p = K^{-1} \frac{P_{NH_3}^2}{P_{H_2}^3} \quad (14)$$

В результате получаем уравнение (10) с  $m = \alpha$  (поэтому в работе [2] показатель степени был обозначен  $\alpha$ ).

В статье [1] оспаривается использование для вывода кинетики синтеза аммиака представления о неоднородности поверхности. Чтобы объяснить логарифмическую изотерму и уравнение Зельдовича — Рогинского, в статье [1] предложена приближенная изотерма адсорбции на однородной поверхности двухатомных газовых молекул, сопровождающейся диссоциацией на атомы, каждый из которых занимает два места поверхности\*:

$$p = k \left\{ \frac{\theta}{(1-\theta)^2} [1 + (z-2)\theta] \right\}^2 \quad (15)$$

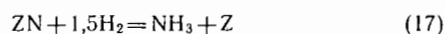
и соответствующее выражение для скорости адсорбции:

$$r_a/P = k' \left[ (1-\theta)^2 \frac{z}{z-\theta} \right]^2 \quad (16)$$

В этих уравнениях  $z$  — число мест поверхности, соседних с данным;  $k$  и  $k'$  — константы. На рисунке статьи [1] представлены по уравнениям (15) и (16) зависимости  $\lg p$  и  $\lg(r_a/P)$  от  $\theta$ . Кривые имеют приблизительно прямолинейные участки, соответствующие логарифмической изотерме и уравнению Зельдовича — Рогинского.

Такой участок кривой  $\lg p$ ,  $\theta$  простирается от  $\theta = 0,2$  до  $\theta = 0,8$ , а кривой  $\lg(r_a/P)$ ,  $\theta$  от  $\theta = 0,1$  до  $\theta = 0,5$ . Следовательно, интервал, в котором обе кривые приблизительно прямолинейны, заключен между  $\theta = 0,2$  и  $\theta = 0,5$ . В этом интервале при  $z = 6$   $\frac{\Delta \lg p}{\Delta \theta} = 6,85$ ,  $\frac{\Delta \lg(r_a/P)}{\Delta \theta} = -2,47$ . Отсюда  $\alpha = -\frac{(-2,47)}{6,85} = 0,36$ . При  $z = 4$   $\frac{\Delta \lg p}{\Delta \theta} = 6,41$ ,  $\frac{\Delta \lg(r_a/P)}{\Delta \theta} = -2,48$  и  $\alpha = -\frac{(-2,48)}{6,41} = 0,39$ . Таким образом, если уравнения (15) и (16) и приводят приблизительно к уравнению (10), то с приемлемой величиной  $m$ , а именно, 0,36 или 0,39, и притом лишь в узком интервале значений  $\theta$ .

Согласно статье [1] уравнение (15) с  $z = 4$  описывает изотерму хемосорбции азота на катализаторе синтеза аммиака, полученную в работе [16] из опытных данных по равновесию:



где  $Z$  — место поверхности. Так ли это? В статье [1] уравнение (15) сопоставлено с результатами IV серии измерений. Как указано в работе [16], система, служившая для измерений, содержала вначале источник отравления катализатора (реометр с дибутылфталатом). Поэтому в первых сериях измерений катализатор отравлялся; степень отравления была наибольшей в серии IV. После этого источник отравления устранили, и отравленность катализатора стала уменьшаться. Это видно из количества азота, снимаемого водородом с поверхности, предварительно насыщенной хемосорбированным азотом; в последней серии VIII оно в 2 раза больше, чем в серии IV. По мере роста степени отравления интервал энергий адсорбции  $\Delta \epsilon = \epsilon_0 - \epsilon_1$  сужался; в соответствии с равенством  $f = \Delta \epsilon / k_B T$  уменьшался показатель неоднородности. В серии IV при 350 °C  $f = 12$ ; по уравнению (15) при  $z = 4$   $\frac{\Delta \ln p}{\Delta \theta} = 6,41 \cdot 2,30 = 15$ , т. е. наклон прямой в координатах  $\ln p, \theta$  близок к полученному в серии IV. Но при постепенном снятии отравления показатель неоднородности возрастал, так как увеличивался интервал энергий адсорбции  $\Delta \epsilon$ ; в серии VIII  $f$  достиг значения 34 (для 350 °C).

В отличие от стационарной кинетики нестационарная кинетика синтеза аммиака дает возможность определить  $f$  (по времени релаксации скорости реакции). Таким путем для промотированного железного катализатора было получено  $f \approx 40$  при 285 °C [17]; этому отвечает  $f \approx 36$  при 350 °C, что подтверждает результат работы [16]. Уравнение (15) если и способно описать изотерму адсорбции азота, то лишь на отравленном катализаторе, на неотравленном катализаторе угловой коэффициент прямой в координатах  $\ln p, \theta$  при 350 °C более чем в 2 раза превышает величину, отвечающую уравнению (15). Вообще, уравнения (15) и (16) не могут заменить уравнений (11) и (12), потому что неоднородные поверхности неоднородны в разной степени, а однородные поверхности одинаково однородны. В результате уравнения (11) и (12) содержат по две определяемых из опыта постоянных (при данной температуре), а именно,  $a$  и  $f$  в уравнении (11),  $k_a$  и  $(\alpha f)$  в уравнении (12). Напротив, уравнения (15) и (16) содержат практически лишь по одной постоянной —  $k$  в уравнении (15) и  $k'$  в уравнении (16), поскольку от  $z$  функции зависят мало. Опыт для разных систем

\* Исправлена опечатка в статье [1].

дает различные значения  $f$  и  $(\alpha f)$ , так что универсальные значения  $f$  и  $(\alpha f)$ , диктуемые уравнениями (15) и (16), могут согласоваться с опытом лишь случайно. Ситуация не изменится, если заменить уравнения (15) и (16) более точными уравнениями, отвечающими той же физической картине. Отсюда следует принципиальная ошибочность утверждения статьи [1]: «даже если при адсорбции азота на катализаторе синтеза аммиака выполняется логарифмическая изотерма для равновесия и уравнение Зельдовича — Рогинского для скорости адсорбции, это не доказывает неоднородности поверхности катализатора». На самом деле данные такого рода для неотравленной поверхности катализатора синтеза аммиака, полученные как в работе [16], так и в других работах [18—20], показывают неоднородность поверхности.

Перечисляя предположения, на которых основан вывод уравнения (10) в работе [2], автор статьи [1] на первое место ставит предположение о том, что поверхность равномерно неоднородна. Это предположение действительно было использовано в первоначальном выводе уравнения (10). Но впоследствии было показано [21] (см. также [14]), что уравнение (10) строго получается при трех различных изотермах адсорбции азота, отличающихся значением постоянной  $\gamma$  в функции распределения мест поверхности по энергиям адсорбции, а именно, логарифмической, при которой  $\gamma=0$ , степенной (изотерма Фрейндлиха), при которой  $\theta \propto p^\gamma$ ,  $0 < \gamma < 1$ , и «обратной степенной», при которой  $(1-\theta) \propto p^\gamma$ ,  $-1 < \gamma < 0$ . Во всех случаях  $m = \alpha - \gamma$ , где  $\alpha$  — по-прежнему коэффициент переноса при адсорбции азота. Несовпадение  $m$  разных катализаторов может быть обусловлено как различием  $\alpha$ , так и различием  $\gamma$ . Об этом более общем выводе уравнения (10) в статье [1] не упоминают.

Трактовка зависимостей (11)—(13) с помощью модели биографической неоднородности выявляет их взаимосвязь, но не раскрывает их происхождения, поскольку не видно физических оснований для того, чтобы неоднородность была равномерной [22]. Объяснение этих зависимостей дает рассмотрение неоднородности поверхности на основе модели поверхностного электронного газа [22—25]. Принимается, что частицы, хемосорбируясь, приобретают электрический заряд; электроны, перешедшие с них в поверхностный слой металла, образуют дополнительно к электронному газу металла двумерный электронный газ. При переходе электронов в обратном направлении электронный газ металла у поверхности обедняется, это можно описать как возникновение двумерного дырочного газа.

Расчет нулевой кинетической энергии поверхностного электронного или дырочного газа приводит к следующей зависимости:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 - \eta^2 \frac{h^2 L}{4\pi m_e^*} \theta \quad (18)$$

где  $\varepsilon^0$  — значение  $\varepsilon$ , экстраполированное к  $\theta=0$ ;  $\eta$  — эффективный заряд адсорбированной частицы, считая за единицу заряд протона;  $h$  — постоянная Планка;  $m_e^*$  — эффективная масса электрона в поверхностном слое (отличающаяся от истинной массы электрона  $m_e$  вследствие взаимодействия электрона с решеткой металла);  $L$  — число мест для адсорбции на поверхности единичной площади. Согласно уравнению (18), если  $\eta$  не зависит от  $\theta$ , то энергия адсорбции линейно падает с ростом покрытия поверхности, независимо от знака  $\eta$ , т. е. поверхность равномерно неоднородна. Для скорости адсорбции роль коэффициента переноса играет отношение  $\eta^-/\eta$ , где  $\eta^-$  — эффективный заряд активированного комплекса [23].

Адсорбция азота на железе увеличивает работу выхода электрона. Поэтому можно предполагать, что азот находится на поверхности в форме ионов  $N^-$ . Такое

представление приводит к удовлетворительной оценке  $\varepsilon^0$  [26]. Ввиду схематичного характера модели, а также неопределенности в  $m_e^*$  у поверхности, поскольку эта величина может отличаться от  $m_e^*$  в объеме металла (в объеме  $\alpha = \text{Fe}$   $m_e^*/m_e = 12$  [27]), а также неопределенности в  $\eta$ , нельзя ожидать, что уравнение (18) дает численное значение  $d\varepsilon/d\theta$ . Оно дает, однако, приемлемый порядок величины.

В согласии со смыслом модели поверхностного электронного газа, уравнение (18) показывает, что  $\varepsilon$  определяется, собственно, не долей покрытия поверхности  $\theta$ , а поверхностной концентрацией адсорбированных частиц  $L\theta$ . Это делает понятным результат, показанный на рис. 4 работы [16]: точки, представляющие данные серии опытов IV, в которой около половины поверхности было заблокировано ядом, и серии VII (в подписи под рисунком опечатка), в которой поверхность в значительной степени освободилась от яда, лежат на одной и той же кривой в координатах количество азота на поверхности,  $\lg p$  (а не в координатах  $\theta$ ,  $\lg p$ ).

В статье [1] читаем: «Была сделана попытка [20] (соответствует нашей ссылке [22]) вывести логарифмическую изотерму из представлений о так называемой «наведенной неоднородности» с помощью модели поверхностного электронного газа. Однако, как показано в работе [21] (соответствует нашей ссылке [28]), при учете вклада эффекта взаимодействия электронов в общую кинетическую энергию электронного газа логарифмическая изотерма не получается». В работе [28] предложено для учета взаимодействия электронов ввести во второе слагаемое правой части равенства (18) поправочный множитель  $\left[1 - 0,5 - \frac{8b}{9\pi}\right]$ , где  $b = \sqrt{2\pi\sigma r_0^2}$ ;  $\sigma \approx L$ ;  $r_0$  — борковский радиус. Так как этот множитель не зависит от  $\theta$ , то поправка не нарушает линейную зависимость  $\varepsilon$  от  $\theta$ , а лишь изменяет численное значение углового коэффициента  $d\varepsilon/d\theta$ . Таким образом, не удалась не «попытка» вывести логарифмическую изотерму, а попытка опровергнуть вывод ссылки на работу [28]. Заметим еще, что, согласно работам [29] и [30], при  $m_e^* \neq m_e$  поправочный множитель принимает вид  $\left[1 - \frac{m_e^*}{m_e} \left(0,5 - \frac{8b}{9\pi}\right)\right]$ , и расчет его корректен, лишь если этот множитель положителен. У переходных металлов  $\frac{m_e^*}{m_e} \approx 10$ , а чтобы поправочный множитель был отрицателен, достаточно  $\frac{m_e^*}{m_e} \gtrsim 3$ . Предлагается в таких случаях его опускать [30].

Дальнейшая критика в статье [1] истолкования логарифмической изотермы, как обусловленной наведенной неоднородностью, звучит так: «Лэнгмюр считал, что силы взаимодействия между адсорбированными частицами имеют ту же природу, что и силы, вызывающие отклонение уравнения состояния для реального газа от уравнения состояния для идеального газа. Он нашел силу взаимодействия суммированием по всем парам адсорбированных атомов и вывел изотерму адсорбции для этого случая. Такой подход также не привел к логарифмической изотерме». Все это неверно. Лэнгмюр рассматривал силы отталкивания диполей, образованных заряженным адсорбированным атомом и зеркальным изображением его заряда в металле, эти силы не имеют ничего общего с Ван-дер-Ваальсовыми силами притяжения нейтральных молекул, учитываемыми в уравнении состояния реального газа. Он получил [31—33], притом не только расчетным путем, но и из экспериментальных данных, для скорости десорбции цезия и тория с вольфрама зависимость вида (13), соответствующую логарифмической изотерме.

О результатах калориметрических исследований адсорбции газов на металлических катализаторах в статье [1] сказано: «обычно дифференциальная теплота

адсорбции вначале постоянна (или почти постоянна) и резко снижается в области насыщения поверхности». Из приведенных вслед за этим литературных ссылок лишь одна [34] относится к адсорбции  $N_2$  на Fe (промотированном  $Al_2O_3$  и  $K_2O$ ) — это работа самого автора статьи [1]. Теплоту адсорбции в работе [34] определяли из теплового эффекта реакции (17), проводимой в обратном направлении (при 197 °C). Результаты были суммированы следующим образом: «в области заполнения поверхности азотом до  $0,03 \text{ см}^3 N_2/\text{м}^2$  дифференциальная теплота адсорбции постоянна. В области средних покрытий поверхности катализатора азотом наблюдается близкое к линейному снижению теплоты адсорбции от степени покрытия». В работе [16] было принято, что при полном покрытии  $1 \text{ см}^2$  поверхности железа содержит  $0,73 \cdot 10^{15}$  атомов азота (1 атом N на 2 поверхностных атома Fe). Используя эту величину, находим, что  $0,03 \text{ см}^3 N_2/\text{м}^2$  соответствует  $\theta = 0,2$ . Следовательно «близкое к линейному снижению теплоты адсорбции» наблюдается действительно в области средних покрытий, а вовсе не «в области насыщения поверхности», как утверждается в статье [1]. В работе [34] процитированы калориметрические данные [35], согласно которым дифференциальная теплота адсорбции  $N_2$  на Fe падает по мере увеличения покрытия поверхности от 40 до 13 ккал/моль. В статье [1] об этих данных не сказано. Не упомянуто также о том, что в калориметрическом исследовании [36] активированной адсорбции азота на испаренных железных пленках были получены дифференциальные теплоты, снижающиеся, начиная от малых покрытий поверхности, от 40 до 16 ккал/моль, и что этот результат подтвержден в работе [37].

Удивительным образом В. Е. Островский читает не только в работе В. К. Федянина [28] (выполненной, когда В. Е. Островский и В. К. Федянин были сотрудниками одной и той же лаборатории), но даже в собственной работе [34] не то, что написано, а то, что В. Е. Островскому хочется прочесть.

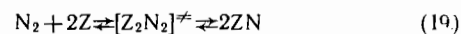
Модель поверхностного электронного газа применима лишь при не слишком малых поверхностных концентрациях. Когда расстояния между адсорбированными частицами велики, электроны, перешедшие в поверхностный слой, или дырки, образовавшиеся в электронном газе у поверхности, локализованы в окрестности адсорбированных частиц. При уменьшении расстояний происходит переход Мотта [38] и образуется поверхностный электронный или дырочный газ. Можно было бы предположить, что этим объясняется постоянство энергии адсорбции при  $\theta < 0,2$ , наблюдавшееся в работе [34]. Но, вероятно, причина здесь иная. При малых  $\theta$  аммиак взаимодействует с поверхностью Fe весьма быстро; поэтому в пласте зерен катализатора, а также в каждом пористом зерне в направлении от периферии к центру, поглощение азота происходит полностью. Это маскирует неоднородность поверхности. Скорость поглощения резко уменьшается с возрастанием  $\theta$  по уравнению вида (12), поэтому, начиная с некоторого значения  $\theta$ , поглощение перестает быть послышным и неоднородность поверхности проявляется.

В подтверждение мнения об однородности поверхности Fe при адсорбции  $N_2$  в статье [1] цитируются работы [39, 40], посвященные исследованию адсорбции  $N_2$  на монокристаллических поверхностях Fe (111) и Fe (100). Однако в работе [39] наблюдали при температурах до 470 K и давлении  $N_2 \cdot 10^{-4}$  Тор, что увеличение  $\theta$  от приблизительно 0,05 до 0,20 сопровождалось увеличением энергии активации адсорбции азота на Fe (100) от 5 до 10 ккал/моль. Авторы работы [39] отмечают, что этот результат хорошо согласуется с наблюдавшимся Шолтенем и др. [20] ростом энергии активации хемосорбции азота по мере увеличения  $\theta$  (при температурах от 20 до 260 °C и давлениях  $N_2$  от 7 до 110 Тор).

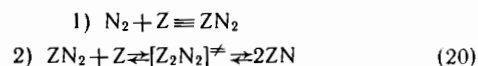
Бик [36], проводя адсорбцию  $N_2$  на испаренных железных пленках, обнаружил существование двух видов

хемосорбции. Первый из них — хемосорбция в форме молекул  $N_2$ . Она не требует энергии активации и поэтому происходит весьма быстро вплоть до полного покрытия поверхности при температуре кипения жидкого азота; измеренная калориметрически дифференциальная теплота адсорбции падает от 10 до 5 ккал/моль при увеличении покрытия. С этим согласуется результат вычисления по уравнению Клазуса — Клапейрона из данных по изотермам адсорбции  $N_2$  на грани Fe (111) при 140—156 K: расчет дал 7,5 ккал/моль [41]. Второй вид — хемосорбция в форме атомов N. Бик называет ее активированной адсорбцией, так как она требует энергии активации. При 100 °C достигалось покрытие поверхности, которое Бик считал отвечающим  $\theta = 0,5$ , так как принимал, что насыщение происходит при соотношении на поверхности  $N:Fe = 1:1$ . Но если поверхность насыщается при соотношении  $N:Fe = 1:2$ , как было принято в работе [16] и как впоследствии найдено для грани Fe (100) [39], то покрытие поверхности при 100 °C было полным. Тогда наибольшее покрытие при комнатной температуре в описываемых опытах отвечало  $\theta = 0,4$  (по Бикку  $\theta = 0,2$ ). Полное покрытие не достигается при комнатной температуре за время опыта, очевидно, из-за резкого падения скорости адсорбции при увеличении  $\theta$ ; это показывает, что поверхность неоднородна. Результаты исследования адсорбции  $N_2$  на монокристаллических гранях Fe [39—41] подтверждают существование двух видов хемосорбции  $N_2$  на Fe и их приведенные выше характеристики.

В связи с этим представляется излишним, для правильного понимания вывода уравнения (10), следующее разъяснение. В варианте вывода, предполагающем диссоциативную адсорбцию азота [13, 15], элементарный акт адсорбции рассматривается как взаимодействие молекулы  $N_2$  с двумя соседними местами поверхности Z:



где  $[Z_2N_2]$  — активированный комплекс. Если, в отличие от этого, хемосорбируемые атомы N образуются из предварительно хемосорбированных молекул  $N_2$ , то, поскольку равновесие хемосорбции молекул  $N_2$  устанавливается мгновенно, диссоциативную адсорбцию  $N_2$  можно описать схемой:



где  $\rightleftharpoons$  — знак равновесия.

Из значения теплоты адсорбции в форме  $N_2$  (10 ккал/моль и менее) следует, что при тех температурах, при которых происходит с заметной скоростью синтез аммиака, покрытие поверхности молекулами  $N_2$  мало. Вследствие равновесия 1) гиббсова энергия  $N_2 + Z$  равна гиббсовой энергии  $ZN_2$ . Поэтому, считая, что активированный комплекс  $[Z_2N_2]$  образуется из  $ZN_2 + Z$ , как в схеме (20), или что он образуется из  $N_2 + 2Z$ , как в записи (19), получим одинаковую поверхностную концентрацию  $[Z_2N_2]$ , а следовательно, одинаковую скорость активированной адсорбции. Поэтому нет надобности в детализации механизма активированной адсорбции по схеме (20), для описания кинетики достаточно запись (19).

В статье [1] отсутствует указание на то, что предлагаемая в ней трактовка логарифмической изотермы и уравнения Зельдовича — Рогинского на основе уравнений (15) и (16) не дает возможности получить ни уравнение (10), ни его частный случай — уравнение (4). Но автору статьи [1] должно быть это известно, он выдвигает вывод уравнения (4), не используя такую трактовку. В этом выводе сохранены основные представления работы [2]: адсорбция и десорбция азота — лимитирующая стадия, ее скорость определяется степенью покрытия поверхности азотом, которая, в свою очередь, определяется равновесием азота на поверхности с водо-

родом и аммиаком в газовой фазе. Но в отличие от работы [2] предполагается, что определяющей скоростью стадией синтеза аммиака является адсорбция  $N_2$  в форме молекул, а за ней следует быстрое превращение адсорбированных молекул  $N_2$  в адсорбированные атомы N. Принимается, кроме того, что поверхность однородна, покрытие ее молекулами  $N_2$  мало, а атомами N — велико; как  $N_2$ , так и N занимают по одному месту поверхности (в противоречии с предложенным в статье [1] двумя страницами раньше объяснением изотермы адсорбции азота на железе, в котором предполагается, что атом N занимает 2 места). В области больших покрытий

$$(1-\theta) \propto p^{-0.5} \quad (21)$$

где  $p$  определяется уравнением (14), так как при однородной поверхности

$$r_a \propto P_{N_2}(1-\theta) \quad (22)$$

получаем  $r_+$  в соответствии с уравнением (4). Выражение для  $r_-$  тогда следует из того, что в описанной схеме механизма, как и в механизме работы [2], стехиометрическое число лимитирующей стадии равно 1. Отметим, что соотношение (21) — это обратная-степенная изотерма с  $\gamma = -0.5$ . Рассмотренный вывод вместо постоянной  $m$  в уравнении (10), зависящей от неоднородности поверхности, дает фиксированное значение  $m = 0.5$ , т. е. теряется одна определяемая из опыта постоянная, подобно тому, как это имело место в случае логарифмической изотермы и уравнения Зельдовича — Рогинского при отказе от концепции неоднородности поверхности.

Основное, однако, что делает трактовку кинетики синтеза аммиака в статье [1] неприемлемой, это то, что она базируется на схеме механизма реакции, которая в той мере, в какой отличается от механизма в работе [2] или в работах [13, 15], противоречит фактам. Цитированные выше исследования показывают, что вопреки исходному предположению вывода кинетики синтеза аммиака в статье [1] молекулы  $N_2$  хемосорбируются мгновенно при всех степенях покрытия поверхности, а диссоциация хемосорбированных молекул  $N_2$ , напротив, происходит медленно. Уже этого одного достаточно для того, чтобы обсуждаемый вывод считать неприемлемым. Но, кроме того, опытные данные показывают, что реакция происходит в области средних, а не больших степеней покрытия поверхности. Наиболее убедительны результаты Шолтена и др. [19, 20]; эти авторы определяли количество азота на железном катализаторе в ходе синтеза аммиака с помощью специальной методики, позволявшей взвешивать катализатор во время реакции. Опыты [19, 20] подтвердили также другие предположения, использованные в работе [2] для вывода уравнения (10), — логарифмическую изотерму и уравнение Зельдовича — Рогинского. Чтобы посеять сомнение в достоверности этих крайне неприятных для автора статьи [1] результатов, в статье [1] утверждается, что в работе [20] получена «экстремальная зависимость скорости адсорбции от значений  $\theta$  в изотермических условиях и при постоянном давлении» и что эти данные «трудно понимаемы». Приведенное высказывание — плод недоразумения: у Шолтена скорость адсорбции убывает с  $\theta$  в согласии с уравнением Зельдовича — Рогинского, проходит через максимум не скорость адсорбции, а предэкспоненциальный множитель константы скорости адсорбции. При этом наблюдается компенсационный эффект. Известно, что разделение константы скорости по ее зависимости от температуры на предэкспоненциальный и экспоненциальный множители часто не удается выполнить точно, ошибка в разделении приводит к кажущемуся компенсационному эффекту. Нет оснований подвергать сомнению определения степени покрытия поверхности катализатора азотом, сделанные в работах [19, 20] убедительным прямым путем — взвешиванием. Ошибочность представления об одно-

родности поверхности Fe при адсорбции  $N_2$  показана выше; оно, однако, несущественно для вывода уравнения (4) в статье [1], так как при больших покрытиях поверхности ее неоднородность не проявляется в форме кинетического уравнения.

Недавно появилась вторая статья В. Е. Островского [42] на ту же тему, что и статья [1]. Во многом вторая статья повторяет первую; существенным дополнением является обсуждение в ней кинетики синтеза аммиака вдали от равновесия, т. е. при  $P_{NH_3}^2/P_{N_2}P_{H_2}^3 \ll K$ . Согласно уравнению (10), при  $P_{NH_3} = 0$   $r = \infty$ ; поэтому очевидно, что при достаточно малых  $P_{NH_3}$  уравнение (10) не может выполняться. В связи с этим была изучена кинетика синтеза  $NH_3$  при малых  $P_{NH_3}$ , достигавшихся применением весьма больших объемных скоростей [11, 43]. Полученное кинетическое уравнение при  $P_{NH_3}$ , не слишком отличающихся от равновесных значений, практически совпадает с уравнением (10) и вместе с тем описывает скорость реакции при малых  $P_{NH_3}$  вплоть до  $P_{NH_3} = 0$ .

В. Е. Островский утверждает, что в работе [43] предложено уравнение:

$$r = \frac{k_{\pm} P_{N_2}^{0.5} [1 - (1/K) P_{NH_3}^2 / P_{N_2} P_{H_2}^3]}{[(l/P_{H_2}) + (1/K) P_{NH_3}^2 / P_{N_2} P_{H_2}^3]^{0.5} [(l/P_{H_2}) + 1]^{0.5}} \quad (23)$$

в котором  $k_{\pm}$  и  $l$  — постоянные. Это неверно. В работе [43] предложено уравнение

$$r = \frac{k_{\pm} P_{N_2}^{1-m} [1 - (1/K) P_{NH_3}^2 / P_{N_2} P_{H_2}^3]}{[(l/P_{H_2}) + (1/K) P_{NH_3}^2 / P_{N_2} P_{H_2}^3]^m [(l/P_{H_2}) + 1]^{1-m}} \quad (24)$$

которое отличается от уравнения (23) так же, как уравнение (10) от уравнения (4). (В приведенной форме уравнение получено в работе [44] и в обзоре [14]; в работе [43] постоянная обозначена  $\alpha$ , а не  $m$ , так как рассмотрение было ограничено случаем логарифмической изотермы, при которой  $m = \alpha$ ). Опыты в работах [43] и [11] были проведены при давлениях не более 1 атм, впоследствии уравнение (24) было подтверждено опытами при давлениях от 50 до 350 атм [6].

Вывод уравнения (24) в работах [43] и [44] основан на представлении, согласно которому при синтезе  $NH_3$  вдали от равновесия неравновесна не только стадия адсорбции  $N_2$ , но также и следующая за ней стадия присоединения первой молекулы  $H_2$ . В. Е. Островский заимствует из работы [43] это представление и, сочетая его с подходом, эквивалентным использованному в статье [1] для вывода уравнений [4], получает уравнение (23). Все высказанные выше возражения против вывода уравнения [4] в статье [1] остаются в силе и в отношении вывода уравнения (23) в статье [42].

В условиях опытов при давлениях порядка атмосферного  $l/P_{H_2} \ll 1$ , а при высоких давлениях — и подавно. Поэтому слагаемым  $l/P_{H_2}$  во втором сомножителе знаменателя правой части равенства (24) можно пренебречь. Когда  $(1/K) P_{NH_3}^2 / P_{N_2} P_{H_2}^3 \approx 1$ , то слагаемым  $l/P_{H_2}$  можно пренебречь и в первом сомножителе, в результате уравнение (24) переходит в уравнение (10). Когда, напротив,  $(1/K) P_{NH_3}^2 / P_{N_2} P_{H_2}^3 \ll l/P_{H_2}$ , то уравнение (24) переходит в уравнение

$$r = k_0 P_{N_2}^{1-m} P_{H_2}^m \quad (25)$$

где  $k_0$  — постоянная.

Если уравнение (24) описывает кинетику синтеза  $NH_3$  при всех  $P_{NH_3}$ , то значения  $m$ , полученные из опытов с данным катализатором для двух предельных случаев — вблизи равновесия, когда применимо уравнение (10), и при большом удалении от равновесия, когда применимо уравнение (25), должны совпасть. В работе [43] из опытов с железным катализатором, аналогичным примененному в работе [2], было найдено, что  $m = 0.5$  как в уравнении (25), так и в уравнении (10), а также в уравнении (24), описывающем переход-

ную область. В работе [11] отмечено, что при  $m=0,5$  возможны различные истолкования уравнения (25), поэтому для проверки представлений работы [43], приводящих к уравнению (24), существенно убедиться в совпадении  $m$  уравнений (10) и (25) при  $m \neq 0,5$ . Такое совпадение действительно было получено в работе [11] для никелевого и кобальтового катализаторов, у которых, как было уже отмечено выше,  $m \neq 0,5$ . Хотя статья [42] содержит ссылку на работу [11], однако результаты этой работы, показывающие, что в общем случае соблюдается уравнение (24), а не (23), и тем самым опровергающие трактовку кинетики синтеза  $NH_3$  вдали от равновесия в статье [42], полностью замалчиваются в последней. Неужели В. Е. Островский считает это, как и в случае статьи [1], оправданным тем, что название статьи [42], подобно названию статьи [1], содержит слова «на железных катализаторах»?

Автор просит извинения у читателя за несколько утомительный разбор статей [1] и [42]. Его объем обусловлен рекордным числом ошибочных утверждений, а также внутренних противоречий в этих статьях; выявление их все же представлялось необходимым для того, чтобы показать полную научную несостоятельность этих статей.

В заключение несколько замечаний, относящихся к применению кинетики синтеза аммиака в технологических расчетах.

Согласно опытным данным, уравнения (10) и (24) описывают скорость реакции на промышленных катализаторах в пределах по крайней мере от 250 до 550 °С и от 0,02 до 50 МПа. При высоких давлениях, однако, вследствие неидеальности газов и влияния давления на константы скорости,  $k_+$  и  $k_-$  несколько отличаются от их значений при низких давлениях.  $k_+$  в большей степени зависит от давления, чем обычно применяемая константа скорости, пропорциональная  $k_-$ .

В промышленных системах синтеза аммиака, использующих рециркуляцию азото-водородной смеси, газовая смесь, поступающая в колонну синтеза, содержит аммиак в таком количестве, при котором уравнение (24) практически не отличается от уравнения (10). И в случае проточного реактора с подачей газовой смеси, не содержащей аммиака, если содержание аммиака на выходе из реактора одного порядка с равновесным, нет надобности применять уравнение (24). Допустимо интегрирование по объему слоя катализатора уравнения (10) от  $P_{NH_3}=0$ , так как объем части слоя, в котором уравнение (24) отличается от (10), составляет малую долю всего объема.

Чтобы уменьшить сопротивление потоку газовой смеси, в промышленности применяют гранулы катализатора настолько крупные, что определяемый диффузией в порах фактор эффективности меньше 1 (например, равен 0,5). Это обстоятельство надо учитывать.

Протекание процесса установления стационарного синтеза аммиака после изменения условий реакции полностью определяется ее механизмом [45]. Поэтому время релаксации скорости реакции по порядку величины равно  $L/\bar{r}$ ; в промышленных условиях это около  $10^{-2}$  с, так что уравнение (10) можно применять не только к стационарному, но и к нестационарному синтезу аммиака. Нужно, однако, иметь в виду, что при обратном отравлении (например, водяным паром) постоянная скорость реакции устанавливается медленно.

#### Библиографический список

1. Островский В. Е. // Теорет. и эксперим. химия. 1989. № 2. С. 213.
2. Темкин М. И., Пыжев В. М. // ЖФХ. 1939. Т. 13. № 7. С. 1.
3. Winter E. // Z. phys. Chem. B. 1931. В. 13. N 6. С. 401.
4. Киперман С. Л., Темкин М. И. // ЖФХ. 1946. Т. 20. № 7. С. 623.

5. Larson A. T., Tour R. S. // Chem. Met. Eng. 1923. V. 26. P. 647.
6. Bridger G. B., Snowdon C. B. Catalyst Handbook. Wolfe. London. 1970. P. 141.
7. Benton A. F. // Ind. Eng. Chem. 1927. V. 19. No 4. P. 494.
8. Киперман С. Л., Темкин М. И. // Там же. № 4—5. С. 369.
9. Schwab G. M., Schmidt H. // Z. Phys. Chem. 1929. V. 3. S. 337.
10. Морозов Н. М., Лукьянова Л. И., Темкин М. И. // Кинетика и катализ. 1965. Т. 6. № 1. С. 82.
11. Морозов Н. М., Шапатина Е. Н., Лукьянова Л. И., Темкин М. И. // Там же. 1966. Т. 7. № 4. С. 688.
12. Nielsen A., Kjaer J., Hansen B. // J. Catalysis. 1964. V. 3. P. 68.
13. Темкин М. И. // ЖФХ. 1941. Т. 15. С. 296.
14. Temkin M. I. // Advances in Catalysis. 1979. V. 28. P. 173.
15. Темкин М. И., Киперман С. Л. // ЖФХ. 1947. Т. 21. № 8. С. 927.
16. Романушкина А. Е., Киперман С. Л., Темкин М. И. // Там же. 1953. Т. 27. № 8. С. 1181.
17. Кучаев В. Л., Шапатина Е. Н., Шуб Ф. С., Темкин М. И. // Кинетика-4, 4-я Всесоюз. конф. по кинетике гетерогенно-каталитических реакций. М.: Наука, 1988. С. 7.
18. Brunner S., Love K. S., Keenan R. G. // J. Am. Chem. Soc. 1942. V. 64. No 4. P. 751.
19. Sholten J. J. F. Chemisorption of Nitrogen on Iron Catalysts in Connection with Ammonia Synthesis. Croniger. Amsterdam, 1959.
20. Sholten J. J. F., Zwietering P., Kovalinka J. A., de Boer J. H. // Trans. Faraday Soc. 1955. V. 55. No 12. P. 2166.
21. Темкин М. И. // Проблемы кинетики и катализа VI / Гетерогенный катализ. М.-Л.: АН СССР, 1949. С. 54; // Кинетика и катализ. 1967. Т. 8. № 5. С. 1005.
22. Темкин М. И. // Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности. М.: АН СССР. 1955. С. 484.
23. Шаховская Л. И., и др. // Кинетика и катализ. 1970. Т. 11. № 2. С. 467.
24. Темкин М. И. // Там же. 1972. Т. 13. № 3. С. 555.
25. Temkin M. I. in Problems of Catalysis. Research Reports of the 1-st Soviet-Japanese Seminar on Catalysis. Univ. of Tokyo Press, 1973. P. 813; Темкин М. И. Препринт 15 I-го Советско-японского семинара по катализу. 1971, Новосибирск.
26. Bokhoven C., van Heerden C., Westrik R., Zwietering P. // Catalysis. V. 3. Reinhold. New-York. 1955. Ch. 7. P. 315.
27. Киттель Ч. Введение в физику твердого газа. Изд. 2-е. М.: Физматгиз, 1963. С. 292.
28. Федянин В. К. // Кинетика и катализ. 1971. Т. 12. № 5. С. 1353.
29. Тимашев С. Ф., Федянин В. К. // Докл. АН СССР. 1970. Т. 191. № 6. С. 1333.
30. Федянин В. К. // ЖФХ. 1971. Т. 45. № 11. С. 2867.
31. Langmuir I. // J. Am. Chem. Soc. 1932. V. 54. P. 2798.
32. Taylor J. B., Langmuir I. // Phys. Rev. 1933. V. 44. P. 423.
33. Лангмюр И. // ЖФХ. 1935. Т. 6. С. 161; // Acta Physicochimica URSS. 1934. V. 1. P. 371.
34. Островский В. Е., Игранова Е. Г. // Кинетика и катализ. 1978. Т. 19. № 3. С. 681.
35. Brennan D., Hayes F. H. // Phys. Trans. Roy. Soc. A. 1965. P. 258, 347.
36. Beek O. // Advances in Catalysis. 1950. V. 2. P. 151.
37. Вагг J., Tomkins F. S. // Trans. Faraday Soc. 1955. V. 51. No 8. P. 1971.
38. Займан Дж. Принципы теории твердого тела. Л.: Мир, 1966. С. 178.
39. Bozso F., Ertl G., Grunze M., Weiss M. // J. Catalysis. 1977. V. 49. P. 18.
40. Bozso F., Ertl G., Weiss M. // J. Catalysis. 1977. V. 50. P. 519.
41. Ertl G., Lee S. B., Weiss M. // Surface Sci. 1982. V. 114. P. 515.
42. Островский В. Е. // ЖФХ. 1989. Т. 63. № 9. С. 2560.
43. Темкин М. И., Морозов Н. М., Шапатина Е. Н. // Кинетика и катализ. 1963. Т. 4. № 2. С. 260; № 4. С. 565.
44. Темкин М. И. // Докл. АН СССР. 1965. Т. 161. С. 160.
45. Шапатина Е. Н., Кучаев В. Л., Темкин М. И. // Кинетика и катализ. 1985. Т. 26. № 3. С. 660.