

К 110-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ МИХАИЛА ИСААКОВИЧА ТЕМКИНА

УДК 541.124:541.128

О НАУЧНОМ НАСЛЕДИИ МИХАИЛА ИСААКОВИЧА ТЕМКИНА

© 2019 г. Д. Ю. Мурзин^{a,*}

^aУниверситет Або Академи, Бископсгатан 8, Турку, 20500 Финляндия

*e-mail: dmurzin@abo.fi

Поступила в редакцию 20.03.2019 г.

После доработки 25.03.2019 г.

Принята к публикации 25.03.2019 г.

В статье представлена ретроспектива ключевых работ выдающегося физико-химика М.И. Темкина (1908–1991) по кинетике каталитических реакций и химической инженерии, а также другим разделам физической химии. Показано историческое значение теоретических исследований проф. М.И. Темкина для разработки современных представлений о каталитической кинетике и обсуждено их развитие и применение в современной научной практике.

Ключевые слова: Темкин, кинетика, сложные реакции, катализ, массоперенос.

DOI: 10.1134/S045388119040130

“1 октября 1991 года ушел из жизни Михаил Исаакович Темкин — видный физико-химик, ученый с мировым именем”. Так начинался некролог [1], подписанный научными сотрудниками, работавшими длительное время с Михаилом Исааковичем в лаборатории химической кинетики Научно-исследовательского физико-химического института (НИФХИ) им. Л.Я. Карпова (рис. 1), а также автором этих строк, который пришел в лабораторию в начале 1986 года.

С тех пор еще дважды мне приходилось возвращаться к анализу деятельности Михаила Исааковича, или Тёмы, как его еще часто называли, следуя примеру академика А.Н. Фрумкина. Это было довольно формальное перечисление основных работ М.И. Темкина [2] и менее формальное описание личности научного руководителя моей кандидатской диссертации [3] или, как говорят в Германии, *Doktorvater*, что даже и не требует перевода. Последняя статья содержала некоторое количество занятых исторических деталей полуанекдотичного характера, отражающих простую судьбу и личность проф. М.И. Темкина. Не все, конечно, там было упомянуто. Помню, например, как, будучи студентом второго курса инженерного химико-технологического факультета МХТИ им. Менделеева и сидя на лекции по физической химии, темой которой был метод Темкина–Шварцмана расчета температурной зависимости энергии Гиббса или констант равновесия (рис. 2), я был очень удивлен, когда читавший эту лекцию профессор-электрохимик, говоря о коэффициентах M в уравнениях, с явным неудовольствием отметил, что они так названы из-за Миши Темкина.

Можно было только догадываться, что в какой-то момент научной деятельности этого моего лектора ему пришлось столкнуться с саркастичным характером проф. Темкина, который иногда очень недипломатично делал комментарии по поводу уровня научных работ, если последние ему не нравились. Через несколько лет, уже работая в лаборатории Михаила Исааковича, доводилось слушать от него лично и от других коллег много разных историй о его научной деятельности, лекциях Н.Д. Зелинского в МГУ, стажировке у М. Поляни в Манчестере и встречах там с Х. Тейлором, ночевках у Н.Н. Семенова в Ленинграде, где в то время разрабатывалась теория цепных реакций, работе с А.Н. Фрумкиным, конфликтах с Н.И. Кобозевым, который был руково-



В. Л. Кучаев М. И. Темкин М. И. Кулькова Ф. С. Шуб

Рис. 1. Проф. М.И. Темкин со старшими научными сотрудниками лаборатории химической кинетики НИФХИ им. Л.Я. Карпова.

29. Величина M_n для вычисления термодинамических функций по методу Темкина и Шварцмана

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T \Delta S_{298}^\circ - T (\Delta a M_0 + \Delta b M_1 + \Delta c M_2 + \Delta d M_3 + \Delta e M_{-2})$$

ΔH_{298}° – стандартный тепловой эффект

$$\Delta S_{298}^\circ = \sum (n_i S_{298}^\circ)_{\text{прод}} - \sum (n_i S_{298}^\circ)_{\text{исх}}$$

Δa (соответственно $\Delta b, \Delta c, \Delta d, \Delta e$) = $\sum (n_i a)$ прод – $\sum (n_i a)$ исх

$$M_0 = \ln \frac{T}{298,15} + \frac{298,15}{T} - 1$$

$$M_n = \frac{T^n}{n(n+1)} + \frac{298,15^{n+1}}{(n+1)T} - \frac{298,15^n}{n} \text{ (при } n \neq 0)$$

T	M_0	$M_1 \cdot 10^{-3}$	$M_2 \cdot 10^{-6}$	$M_{-2} \cdot 10^5$	$M_3 \cdot 10^{-9}$
300	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,00000
400	0,0392	0,0130	0,0043	0,0364	0,00144
500	0,1133	0,0407	0,0149	0,0916	0,00553
600	0,1962	0,0759	0,0303	0,1423	0,01246
700	0,2794	0,1153	0,0498	0,1853	0,02257
800	0,3597	0,1574	0,0733	0,2213	0,03630
900	0,4361	0,2012	0,1004	0,2521	0,05411

Рис. 2. Метод Темкина–Шварцмана [4].

дителем дипломной работы М.И. Темкина, переводе с английского лекций Лайнуса Полинга при визите того в Москву, непростых отношениях с В.Г. Левичем и Г.К. Боресковым, оценки деятельности А.А. Баландина и Д. Хориути, и так далее. Михаил Исаакович любил рассказывать истории, а поскольку его окружение в лаборатории работало с ним много лет, неудивительно, что ему самому доставляло удовольствие все это рассказывать своему единственному на тот момент, и как, к сожалению, оказалось, последнему аспиранту.

В настоящей заметке мне не хотелось бы вспоминать эти реальные или, может быть, полумифические истории, а также разные легенды, создающие определенный ореол вокруг имени М.И. Темкина, снова перечислять известные детали о работах Михаила Исааковича, о которых было написано ранее [2, 3].

Вместо этого представляется целесообразным сделать робкую попытку отразить научное наследие Михаила Исааковича в контексте его развития и современной востребованности в мировом научном сообществе, четко представляя весь оценочный характер такого анализа. В конце концов, любому ученику это очень трудно сделать. Для объективного анализа наследия своего научного руководителя либо следует отдалиться от него психологически и физически, либо, альтернативно, должно пройти достаточно много времени, чтобы можно было переосмыслить зону научно-исследовательской деятельности учителя. Такое время, наверное, уже наступило. При этом не очень также понятно, как обсуждать развитие научной школы М.И. Темкина. Воспроизведение деятельности и дальнейшая буквальная разработка идей научного лидера, основателя какой-то научной школы обычно приводит только к популяризации идей, причем иногда в довольно упро-

щенном виде. В случае Михаила Исааковича идеально было бы обсудить, что сделано нового за последние 30 лет в мире в области кинетики гетерогенно-каталитических процессов, автоматически не вытекающего из системы его знаний. Такое обсуждение требует, вероятно, отдельного анализа, первые попытки которого уже были предприняты [5].

Кроме того, представляется интересным проанализировать обстановку и среду, в которой М.И. Темкин работал, а для этого надо рассказать о том, что такое был Карповский институт и кто были учителя Михаила Исааковича.

НИФХИ им. Л.Я. Карпова занимал особенное место в системе советской науки. Это было связано с тем, что институт работал в рамках Министерства химической промышленности, при этом не был типичным отраслевым институтом. Первым директором НИФХИ, или сначала Центральной химической лаборатории, стал академик А.Н. Бах, вернувшийся из многолетней эмиграции. А.Н. Бах и был первым научным руководителем юного Михаила Темкина, только пришедшего в Карповский после окончания МГУ в 1931 г. и имевшего репутацию вундеркинда. Стилем научной работы лаборатории А.Н. Баха, а также и всего института было неразрывное сочетание фундаментальной науки и практики. Развитие химической промышленности СССР требовало создания узкопрофессиональных исследовательских организаций, решающих конкретные химико-технологические задачи. Некоторые такие институты (Институт азотной промышленности, Институт пластических масс, Институт искусственных волокон, Угольный институт, Институт специальной химии и др.) образовались отпочкованием от НИФХИ, что позволило сотрудникам сфокусироваться на теоретических проблемах физической химии, не теряя

при этом связи с промышленностью. В этом и состояла, наверное, уникальность НИФХИ, который не был ни типичным отраслевым, ни типичным академическим институтом. В какой-то мере путь НИФХИ был повторен Институтом катализа Сибирского отделения Академии Наук, что неудивительно, так как у истоков последнего стояли Г.К. Боресков и М.Г. Слинко, многие годы проработавшие в Карповском институте (рис. 3).

В НИФХИ работало несколько отделов, исследовавших разные аспекты физической химии — катализ, кинетику, строение вещества и квантовую химию, синтез и свойства полимеров, электрохимию и коррозию, поверхностные явления, аэрозоли, радиационную химию и даже теоретические основы химической технологии. Характерная особенность Карповского института, повлиявшая на научную деятельность М.И. Темкина, проработавшего в одной и той же лаборатории всю жизнь, была в том, что академические по характеру научные исследования были неразрывно связаны с решением практических задач.

Это, безусловно, повлияло на выбор процессов, которыми занимался проф. М.И. Темкин. Готовя эту статью, автор еще раз внимательно посмотрел весь список публикаций Михаила Исааковича, пытаясь выделить чисто химическую составляющую, а именно каталитические реакции, кинетику которых изучали в лаборатории химической кинетики НИФХИ. Безусловно, основную известность Михаилу Исааковичу принесли работы по кинетике синтеза аммиака, уравнение которого (уравнение Темкина–Пыжева):

$$r = k' P_{N_2} \left(\frac{P_{H_2}^3}{P_{NH_3}^2} \right)^m - k'' \left(\frac{P_{NH_3}^2}{P_{H_2}^3} \right)^{1-m}, \quad (1)$$

где r — скорость, k' , k'' и m — константа, а P_i — давления реагентов, было выведено на основе представлений о том, что скорость реакции определяется адсорбцией азота на энергетически неоднородной поверхности. Михаил Исаакович продолжал заниматься кинетикой синтеза аммиака в течение многих лет, и его вклад в изучение этой реакции не подлежит сомнению. Так, во введении статьи о реакции синтеза аммиака [6] проф. М. Будар пишет о работе М.И. Темкина 1940 г.:

The three seminal ideas in this early work of Temkin are powerful because of their generality. The first one is that adsorption of nitrogen is rate determining, with a clear notion of the now accepted meaning of the rate determining step. The second one is the virtual pressure or fugacity of adsorbed nitrogen, a concept of great importance to the understanding of catalytic cycles at the steady-state. Indeed, it implies that the active adsorbed intermediates are not necessarily in equilibrium with fluid phase species, as assumed in conventional Langmuir–Hinshelwood kinetics. The third idea is the kinetic description of the catalytic surface as a non-uniform one. The last was systematized later by Temkin's school



Рис. 3. Сотрудники НИФХИ на первомайской демонстрации: В.М. Чередниченко, М.Г. Слинко, Г.К. Боресков, Н.В. Кулькова, Л.И. Лукьянова (из личного архива Н.В. Кульковой).

both in theory and application to a large number of important catalytic reactions. The importance of Temkin's theory of kinetics on non-uniform surfaces is not so much in its formalism to fit kinetic data, but in the deeper kinetic understanding of how any catalyst works and how to select the catalyst with the fastest turnover rate [3].

Like the kinetic concepts of Christiansen and Horiuti, those of Temkin were far ahead of their common acceptance by the catalytic community. Even today, more than fifty years after the Temkin–Pyzhnev paper, the idea of fugacity of adsorbed species is not appreciated by the majority of workers in catalytic kinetics.

The life work of Temkin is inseparably linked to ammonia synthesis. It illustrates vividly how so many of the general concepts in heterogeneous catalysis have originated and still are tested in the study of ammonia synthesis.

Кроме синтеза аммиака как такового следует отметить и несколько других процессов производства аммиака из природного газа, в том числе паровой риформинг метана и реакцию водяного газа.

Некоторые реакции, которые изучались в лаборатории М.И. Темкина, также были связаны с многотоннажными процессами в химической промышленности, как-то: синтез оксида этилена и метанола, окисление аммиака. Меньшее количество работ было посвящено реакциям, востребованным в производстве основного органического синтеза, а именно синтезу акрилонитрила или этанола гидратацией этилена. Скорее всего, это обусловлено тем, что работы такого типа были сконцентрированы в лаборатории органического катализа, которой руководил проф. А.И. Гельштейн, чьи научные интересы отражало название лаборатории. В 1970 и 1980-х гг. возникла необходимость фундаментальной поддержки практических работ ГИАП по производству капролактама. Отсюда интерес Михаила Исааковича к синтезу гидросиламинсульфата, гидрированию бензой-

ной кислоты, фенола и бензола (тема кандидатской диссертации автора этих строк). Лично мне, как выпускнику кафедры химии и технологии органического синтеза, такого типа тематика была более близка, и ее развитие уже в 1990-х гг. сначала в рамках НИФХИ, а потом и в других местах, было связано с гидрированием замещенных ароматических соединений, включая замещенные фенолы, что позволило обсуждать вопросы стерео- и энантиоселективности. Кинетический анализ указанных выше реакций уже непосредственно не был обусловлен задачами их промышленной реализации, и Михаил Исаакович мне как-то рассказывал при написании проекта по этой тематике, что в своей деятельности он старался избегать изучения кинетики реакций тонкого органического синтеза.

И действительно, среди относительно небольшого количества реакций, которые изучались в лаборатории М.И. Темкина, можно еще упомянуть хлорирование монооксида углерода, гидрирование этилена, разложение муравьиной кислоты. Вот, пожалуй, и все. Занятно, что некоторые из этих работ, как, например, гидрирование ароматических углеводородов или разложение муравьиной кислоты, оказались спустя много лет востребованными из-за новых задач, связанных с каталитическими превращениями компонентов биомассы, в частности лигнина и гемицеллюлоз.

Можно только догадываться, каким бы мог быть вклад Михаила Исааковича в исследование более сложных многомаршрутных реакций с интересным химизмом, которые бы включали анализ селективности, хемоселективности, регееоселективности, энантиоселективности, влияния растворителя, структурной чувствительности, соотношения размера больших органических молекул и наноразмерных катализаторов, реакций на цеолитах с распределением кислых центров и размером пор, сопоставимых с размером молекул, количественное описание концентрационной диффузии в цеолитах, катализ на бифункциональных катализаторах, понимание поверхностной диффузии между разными типами центров. Этот список можно продолжить.

Как видно из приведенного выше списка реакций, в нем нет ничего, связанного с нефтепереработкой, и, следовательно, анализом превращений многокомпонентных смесей, что опять же определялось местом работы проф. М.И. Темкина, а именно НИФХИ, т.е. института, существовавшего внутри структуры Минхимпрома, тогда как за нефтехимию и нефтепереработку в те времена отвечало другое министерство.

Самая же первая работа Михаила Темкина была сделана под руководством проф. Н.И. Кобозева [7] и была посвящена окислению оксида азота озонем. Отношения между ними были испорчены в начале 1950-х годов, когда научные дискуссии о теории активных ансамблей Н.И. Кобозева вылились в открытую конфронтацию, проявившуюся

во время Всесоюзного совещания по гетерогенному катализу в химической промышленности [8]. Другими его учителями в стенах НИФХИ стали академик А.Н. Бах [9] и академик А.Н. Фрумкин, с которым у Михаила Исааковича была долгая история сотрудничества [10]. Изотерма Темкина (уравнение (2))

$$\theta = \frac{1}{f} \ln(a_0 p), \quad (2)$$

часто используемая для описания адсорбционных процессов, была получена А.Н. Фрумкиным и А.И. Шлыгиным для равновесия водорода на платине посредством электрохимических измерений [11]. По предложению А.Н. Фрумкина для этой работы Михаил Исаакович решил задачу нахождения такого распределения коэффициента адсорбции $a = a(s)$ по числу s мест на неоднородной поверхности, чтобы суммарная равновесная адсорбция типа Ленгмюра на местах всех сортов (уравнение (3)) была близка к логарифмической изотерме:

$$\theta = \int_0^1 \frac{a_s p}{1 + a_s p} ds. \quad (3)$$

В работе [11] авторы собственно и признают вклад М.И. Темкина в разработку теоретических представлений о логарифмической изотерме, отмечая:

“...Такие расчеты были проведены по нашей просьбе на основании развитой им теории М. Темкиным. Подробности их будут опубликованы в другом месте. Темкин нашел для теплоты адсорбции водорода на платине значения, меняющиеся от 23600 до 10100 кал по мере заполнения поверхности. ...”

Более общее решение приводит к квази-логарифмической изотерме адсорбции (уравнение (4)):

$$\theta = \frac{1}{f} \ln \frac{1 + a_0 p}{1 + a_1 p}, \quad (4)$$

где f – параметр неоднородности, а константы a_0 и a_1 относятся к самым сильным и слабым с точки зрения адсорбции местам [12].

В учебнике [13] написано, что *“...the so-called Temkin equation was first derived by Slygin and Frumkin, but was popularized by Temkin and Pyzhev in connection with their work on the decomposition of ammonia over platinum and tungsten surfaces”*. Трудно сказать, откуда взялось это утверждение, так как связал логарифмическую изотерму с линейным падением теплоты адсорбции при возрастании покрытия именно Михаил Исаакович [12]. В работе [12] сам Темкин написал, что его цель состояла в решении интегрального уравнения типа (3) и что *“в свое время, автор, по предложению А.Н. Фрумкина, решил эту задачу применительно к логарифмической изотерме”*, а аналогичной проблемой для изотермы Фрейндлиха занимался Я.Б. Зельдович. Цель настоящего сообщения, однако, не выявление приоритетов, тем более что физическая обоснованность

Diffusion of Heavy Water into Ordinary Water

data of the International Critical Tables for the diffusion constant. All experiments were duplicated, results agreeing within 5 per cent.

The following values of D were obtained for the diffusion of heavy water from ~ 3 mol. per cent solution into ordinary water.

$$D = 1.1 \times 10^{-5} \text{ cm.}^2 \text{ sec.}^{-1} \text{ at } 0.0^\circ \text{ C.}$$

$$D = 2.5 \times 10^{-5} \text{ cm.}^2 \text{ sec.}^{-1} \text{ at } 28.0^\circ \text{ C.}$$

Hence the constants are of the usual order of magnitude, contrary to the result of Orr and Thomson.

My thanks are due to Prof. M. Polanyi for the use of the micropycnometer apparatus and for much valuable discussion.

M. TEMKIN.

Physical Chemistry Department,
University, Manchester.

¹ NATURE, 134, 776; 1934.
² Z. phys. Chem., A, 166, 254; 1933.

Рис. 4. Выдержка из статьи М.И. Темкина в журнале "Nature", 1935.

ванность равномерно-неоднородной поверхности неочевидна. Несмотря на неоднозначность физических основ такого распределения неоднородности, не согласующейся с сегодняшними представлениями об активных центрах, изотерма Темкина (в иностранной литературе иногда пишут Temkin) оказалась довольно популярной и даже до сих пор часто применяемой во многом благодаря своей простой форме.

Михаил Исаакович вывел уравнение кинетики синтеза аммиака, пользуясь моделью биографической неоднородности, и применил этот же подход для двухстадийной схемы каталитических реакций. В принципе уже для такой двухстадийной схемы вывод уравнения довольно сложен [14]. Хотя концепция биографической неоднородности была позже распространена на более сложные линейные механизмы [15], состоящие из трех и более стадий, сама структура модели с физически сложно объяснимой равномерной неоднородностью явно не способствовала ее широкому применению даже для одномаршрутных реакций. Сам проф. М.И. Темкин уже в 1941 г. рассмотрел и альтернативу неоднородности поверхности, а именно адсорбционный слой с взаимным влиянием адсорбированных молекул [12]. В дальнейшем он развивал модель поверхностного электронного газа [14], которая позже была распространена на адсорбцию многокомпонентных смесей и кинетику каталитических реакций [16], в том числе и с учетом дезактивации [17].

Как представляется автору этих строк, значительное влияние на научную деятельность Михаила Исааковича оказала работа в 1934 г. в Манчестере с Майклом Поляни, одним из основоположников современной теории химической кинетики. Именно там М.И. Темкин выполнил и опубликовал статью в "Nature" в качестве единственного автора, выразив благодарность М. Поляни за обсуждение результатов (рис. 4). Там же, в Манчестере, проф. М.И. Темкин познакомился с работавшим у М. Поляни Д. Хориути, еще од-

ним выдающимся специалистом в области кинетики гетерогенно-каталитических реакций, с которым поддерживал научные контакты на протяжении многих десятилетий.

Уже после возвращения от М. Поляни Михаил Исаакович стал заниматься применением теории переходного состояния к каталитическим реакциям, которые привели к опубликованию ряда фундаментальных работ в этой области [18, 19].

Как отмечено выше, в это же время было выведено уравнение кинетики синтеза аммиака [20], которое часто упоминается в литературе как уравнение Темкина—Пыжева (рис. 5)

Одной из интересных концепций, выдвинутых для объяснения кинетики синтеза аммиака, была концепция виртуальной летучести. М. Будар (M. Boudart) в своей статье "Virtual Pressure and Virtual Fugacity in Catalysis and Electrocatalysis" (Catalysis Letters. 1989. V. 3. P. 111.) дает следующие комментарии к этой концепции:

In catalytic reactions, the concept of *virtual pressure* or *virtual fugacity* of a reactant or product was first conceived fifty years ago by Temkin and Pyzhev in connection with ammonia synthesis and decomposition [2]. If we write the

$$v_d/v_a = [N_2]_v/[N_2]_{ss}, \quad (5)$$

where $[N_2]_{ss}$ is the actual pressure (or fugacity) of N_2 in the reacting system at the steady state and $[N_2]_v$ is the virtual pressure (or fugacity) of N_2 defined as the pressure or fugacity of N_2 that would be necessary to reach a surface concentration $[N^*]_{ss}$ prevailing during the steady-state of the reaction, if N_2 were in equilibrium with the surface.

Хочется заметить, что интерес к термодинамическому равновесию между фазами, проявившийся в этой работе, а также в серии других публикаций 1940-х гг. [21–24], остался у проф. М.И. Темкина очень надолго, и в течение многих десятилетий он возвращался к похожим термодинамическим задачам [25]. Не ослабло его



В. М. Пыжев

М. И. Темкин

Рис. 5. Сотрудники М.И. Темкина в конце 1930-х гг.

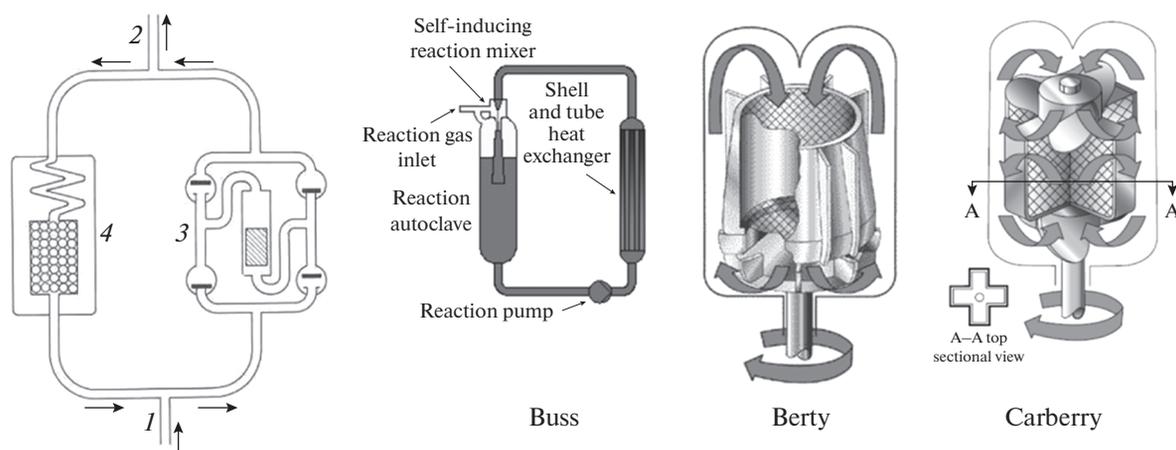


Рис. 6. Безградиентные реакторы (слева проточно-циркуляционный реактор Темкина–Кипермана–Лукияновой [30]).

внимание и к кинетике синтеза аммиака, что вызвало появление еще целого ряда работ, в том числе публиковавшихся на протяжении десятилетий, включая 1990-е гг. [26–28]. Две из них [27, 28] обсуждают переходные процессы, а именно установление стационарного состояния в проточных и проточно-циркуляционных реакторах.

Поскольку обсуждение научного наследия Михаила Исааковича в настоящей статье не имеет целью перечисление работ проф. М.И. Темкина в хронологическом порядке, хочется перескочить сразу к той его части, которая имеет скорее инженерный, чем физико-химический характер. На самом деле довольно редко ученым физико-химикам с университетским образованием, как у М.И. Темкина, интересны вопросы реакторов, как лабораторных, так и промышленных, а также массоперенос в двух- и трехфазных системах, да и

диффузия в пористых средах. Это скорее можно ожидать от ученых с инженерным химико-технологическим образованием. Однако в 1957 г. были опубликованы работы Михаила Исааковича по применению кинетики синтеза аммиака в технологических расчетах [29], где обсуждалась роль диффузии в зерне, и в том же году был описан проточно-циркуляционный безградиентный реактор [30]. В таком реакторе из-за высокой скорости циркуляции конверсия за проход очень мала и отсутствуют продольные и радиальные градиенты. Эти особенности проточно-циркуляционного реактора позволяют избежать интегрирования при анализе скорости реакции, так как реактор работает в дифференциальном режиме. Аналогичного типа реакторы (рис. 6) получили довольно большую популярность как в лабораторной

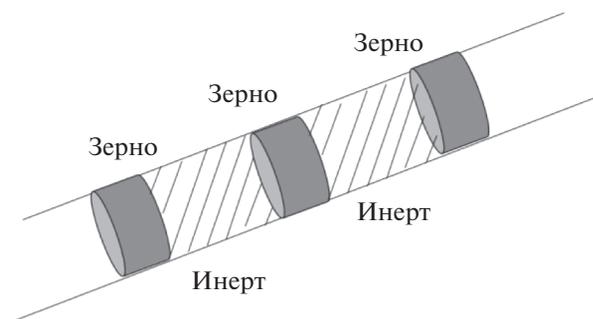


Рис. 7. Однорядный реактор Темкина–Кульковой.

практике, так и частично в промышленности (Buss reactor).

Еще одна интересная работа, связанная с реакторами, была опубликована в сотрудничестве с Н.В. Кульковой [31] и содержала описание однорядного реактора (рис. 7), или, как его называют в зарубежной литературе, реактора Темкина (рис. 8). В этом реакторе индивидуальные гранулы или таблетки разделены инертным материалом. В последнее время появилось несколько работ, где такой реактор был использован для скрининга катализаторов [32, 33].

Среди других трудов проф. М.И. Темкина, относящихся больше к инженерной химии, хочется упомянуть работы по диффузии газов [34, 35] и жидкостей в пористых катализаторах [36, 37], расчету фактора эффективности катализатора [38, 39], а также коэффициента массопереноса в системах жидкость–твердое тело [40]:

$$\beta_{Ls} = 1.0 \left(\frac{\varepsilon D^4}{v d_{cat}^2} \right)^{1/6} \quad (6)$$

и газ–жидкость [41]:

$$\beta_{g/l} = 1.0 \left(\frac{\varepsilon D^4}{v d_{bubbles}^2} \right)^{1/6} \quad (7)$$

Уравнения (5) и (6) выведены из анализа экспериментальных данных по критериальным зависимостям числа Шервуда от чисел Рейнольдса и Шмидта в предположении, что число Рейнольдса определяется по теории Колмогорова через энергию диссипации. Уравнение вида (5) очень удобно для моделирования массопереноса и до сих пор активно используется в инженерных расчетах [42]. Его применение требует знания энергии диссипации, и последняя опубликованная работа проф. М.И. Темкина как раз и была посвящена количественному определению энергии диссипации в качающихся реакторах [43].

Работы Михаила Исааковича, связывающие элементарные реакции на активных центрах катализатора с процессами массопереноса на уровне зерна и реактора, в какой-то мере получили дальнейшее развитие в научной деятельности его коллеги по Карповскому институту проф. М.Г. Слинько, разрабатывавшего в НИФХИ им. Л.Я. Карпова и в Институте катализа в Новосибирске пространственно-временной иерархический подход для получения математических моделей каталитических систем, начиная с молекулярного уровня [44]. Сейчас такой подход активно использует проф. Д. Влахов с сотрудниками [45].

Работы проф. М.И. Темкина в какой-то степени можно считать и фундаментом того, что получило известность как микрокинетическое моделирование [46]. Михаил Исаакович, исследуя детальную кинетику гетерогенно-каталитических реакций на основе теории переходного состояния, учитывающую неоднородность поверхности, вместе с проф. Д. Хориути – своим знакомым



(10) DE 20 2009 003 014 U1 2010.08.26

(12) **Gebrauchsmusterschrift**

(21) Aktenzeichen: 20 2009 003 014.8
 (22) Anmeldetag: 03.03.2009
 (47) Eintragungstag: 22.07.2010
 (43) Bekanntmachung im Patentblatt: 26.08.2010

(51) Int Cl.®: G01N 31/10 (2006.01)

(73) Name und Wohnsitz des Inhabers:
 Süd-Chemie AG, 80333 München, DE

(56) Recherchenergebnisse nach § 7 Abs. 2 GebrMG:

DE	198 61 355	B4
DE	198 50 233	A1
DE	101 17 274	A1
WO	06/0 83 437	A2
WO	02/0 81 075	A1
WO	98/07 026	A1

(74) Name und Wohnsitz des Vertreters:
 Abitz & Partner, 81677 München

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: Temkin-Screening-Reaktor

Рис. 8. Патент фирмы “Sued-Chemie” (ФГР) на однорядный реактор типа реактора Темкина.



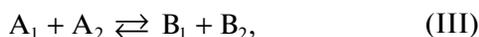
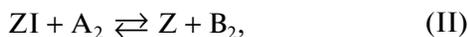
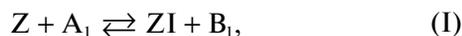
М. И. Темкин

Рис. 9. Сотрудники лаборатории химической кинетики в 1963 г.

по работе у М. Поляни – в 1960-х гг. (рис. 9) разработал теорию многомаршрутных стационарных сложных реакций [47, 48]. Кинетическое уравнение (7) для стационарной многостадийной реакции, несмотря на относительно сложную форму:

$$r = \frac{\prod_{i=1}^s r_{+i} - \prod_{i=1}^s r_{-i}}{\sigma_1 r_{+2} \dots r_{+s} + r_{-1} \sigma_2 r_{+3} \dots r_{+s} + r_{-1} r_{-2} \dots \sigma_s}, \quad (8)$$

позволяет легко использовать его для многостадийных реакций катализа металлорганическими комплексами [49]. Частный случай многостадийного механизма, а именно двухстадийная схема [50] с одним промежуточным веществом (уравнения (I)–(III)):



где Z – центр, I – поверхностный интермедиат, A_1, A_2 – реагенты, B_1, B_2 – продукты, получила довольно широкое распространение, в том числе из-за ее популяризации проф. М. Бударом [51]. Довольно простое кинетическое уравнение (8) для двухстадийной схемы:

$$r = \frac{k_1 P_{A_1} k_2 P_{A_2} - k_{-1} P_{B_1} k_{-2} P_{B_2}}{k_1 P_{A_1} + k_2 P_{A_2} + k_{-1} P_{B_1} + k_{-2} P_{B_2}}, \quad (9)$$

применялось Михаилом Исааковичем для анализа оптимального катализатора [52] и принципов мультиплетной теории Баландина [53].

Позже двухстадийная схема использовалась для анализа влияния структурной чувствительности [54], влияния растворителя [55] и максимума в зависимостях типа Гаммета [56].

Одним из недавних примеров применения теории многомаршрутных стационарных реакций может служить термодинамический анализ пустых маршрутов для реакции парциального окисления метана [57].

Разработка теории сложных многомаршрутных реакций и необходимость моделирования кинетических данных с использованием численных методов способствовали созданию компьютерных программ для моделирования сотрудниками НИФХИ [58]. Применение теории сложных реакций к описанию кинетики и соответственно механизма реакции на основе понимания ее химизма с неизбежностью приводило и к применению теории переходного состояния для расчета констант скорости [58]. Позже такой подход был использован и широко популяризирован проф. Д. Думесиком [59], учеником М. Будара. Следует обратить внимание, что исследование кинетики гетерогенно-каталитических реакций в Советском Союзе и в Европе в 1960-70 гг. проводилось, в первую очередь, специалистами в области физической химии в сотрудничестве с математиками и инженерами-технологами. В США гетерогенный катализ в основном изучался на факультетах химической инженерии, где, начиная с 1940-х гг., в течение десятилетий доминировал чисто инженерный подход Хоугена–Уотсона. В этом смысле работы проф. Д. Думесика существенно изменили ситуацию не только в США, но и во всем мире, поскольку так называемое микро-

кинетическое моделирование с широким вовлечением теории и квантово-химических расчетов стало довольно популярным для количественного описания каталитических реакций [59–62]. Для большой группы процессов гетерогенно-гомогенного характера этот подход является, по сути, единственно возможным [63–65].

Такое творческое развитие теории сложных реакций для решения практических задач требует применения многих методов исследования поверхности, недоступных во времена активной деятельности проф. М.И. Темкина. Следует все же отметить очень интересный цикл работ, выполненный в этом направлении в НИФХИ еще в 1960-х гг., по изучению теплот адсорбции калориметрическими методами [66, 67].

Из остальных публикаций Михаила Исаковича по кинетике каталитических реакций хочется еще упомянуть первое, вероятно, использование мембранного катализа для определения возможного цепного характера каталитических реакций [68, 69], а также применение теории графов для визуализации сложных реакций [70].

Дальнейшее развитие такие графические методы получили благодаря проф. О.Н. Темкину, однофамильцу Михаила Исаковича [71], тогда как другие аспекты кинетики гетерогенно-каталитических реакций развиваются нынешними сотрудниками НИФХИ под руководством А.К. Аветисова [72–76], бессменно возглавляющего лабораторию химической кинетики с того момента, когда проф. М.И. Темкин оставил руководство ею, а также в трудах еще одного продолжателя славных традиций советской школы кинетики каталитических процессов – проф. Г.С. Яблонского [77].

Настоящая статья посвящена в основном исследованиям проф. М.И. Темкина в области кинетики гетерогенного катализа в широком смысле, т.е. включающем вопросы термодинамики, фазового равновесия и массопереноса. В заключение хочется сказать несколько слов о работах Михаил Исаковича в сфере, совершенно не связанной с катализом.

В послевоенные годы проф. М.И. Темкин читал лекции на кафедре физической химии Московского института стали и сотрудничал с доцентом (впоследствии профессором) Л.А. Шварцманом, с которым и был развит упомянутый в начале представленной статьи метод Темкина–Шварцмана [78]. Это сотрудничество касалось в основном некоторых проблем теоретической металлургии, а именно описания термодинамических свойств шлаковых систем. М.И. Темкин сформулировал основные положения теории оксидных расплавов, заключавшиеся в том, что такие расплавы (шлаки) представляют собой ионные системы. Работа [79] до сих пор считается основополагающей для термодинамического рассмотрения шлаков и ионных солей [80]. Автор этих строк ощутил это на своем опыте, когда, читая много лет на-

зад лекции по химической кинетике в Университете Або Академи, получил необычную просьбу от финского аспиранта Д. Линдберга, ныне профессора, занимающегося термодинамикой расплавов, сделать копию этой статьи М.И. Темкина, пусть и на русском языке.

В другой основополагающей работе М.И. Темкина и Л.А. Шварцмана того периода [81] был сформулирован принцип термодинамического описания растворов углерода в железе, положивший начало целому направлению приложения термодинамики к проблемам металловедения.

Закончить эту небольшую статью, которую можно рассматривать не только как анализ научного наследия Михаила Исаковича, но и как воспоминание об учителе, хочется упоминанием о сотрудничестве М.И. Темкина с проф. Л.А. Блюменфельдом, основателем крупнейшей школы биофизиков. Ими был рассмотрен возможный механизм образования аденозинтрифосфорной кислоты в ходе окислительного фосфорилирования [82]. Л.А. Блюменфельд был в свое время сотрудником Карповского института и учеником известного теоретика Я.К. Сыркина. Проф. Л.А. Блюменфельд посвятил Михаилу Исаковичу следующие дружеские строки:

Пусть нам завидуют потомки:

Сам Михаил Исакович Темкин

В аспирантуре нас учил

И *Cherry brandy* с нами пил!

Хочется полностью подписаться под этими строками.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шуб Ф.С., Кулькова Н.В., Кучаев В.Л., Мурзин Д.Ю. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. С. 586.
2. Мурзин Д.Ю., Кулькова Н.В. // Кинетика и катализ. 1995. Т. 36. С. 3.
3. Murzin D. Yu. // J. Mol. Catal. A.: Chem. 2010. V. 315. P. 105.
4. Краткий справочник физико-химических величин. Под ред. Мищенко К.П. и Равделя А.А. Л.: Химия, 1974. 200 с.
5. Murzin D. Yu. // Langmuir. 2010. V. 26. P. 4854.
6. Boudart M. // Top. Catal. 1994. V. 1. P. 405.
7. Кобозев Н.И., Темкин М., Фрайберг С. // Журн. общей химии. 1933. Т. 3. С. 534.
8. Гетерогенный катализ в химической промышленности. М.: Госхимиздат, 1955. 471 с.
9. Темкин М.И., Бах А.Н. // Журн. физ. химии. 1934. Т. 5. С. 809.
10. Темкин М.И., Фрумкин А.Н. // Журн. физ. химии. 1955. Т. 29. С. 1513.
11. Фрумкин А.Н., Шлыгин А.И. // ДАН СССР. 1934. Т. 2. С. 173.
12. Темкин М.И. // Журн. физ. химии. 1941. Т. 15. С. 296.
13. Ross J. Contemporary catalysis, Elsevier, 2018. 386 p.
14. Temkin M.I. // Adv. Catal. 1979. V. 28. P. 173.
15. Снаговский Ю.С., Аветисов А.К. // ДАН СССР. 1971. Т. 196. С. 878.

16. *Murzin D.Yu.* // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1995. V. 34. P. 1208.
17. *Murzin D.Yu., Avetisov A.K.* // *Chem. Eng. Sci.* 1998. V. 53. P. 2469.
18. *Temkin M.* // *Acta Physicochimica URSS.* 1938. V. 8. P. 141.
19. *Temkin M.I.* // *Acta Physicochimica URSS.* 1940. V. 13. P. 733.
20. *Темкин М., Пыжжев В.* // *Журн. физ. химии.* 1939. Т. 13. С. 851.
21. *Temkin M.* // *Acta Physicochimica URSS.* 1944. V. 19. P. 163.
22. *Темкин М.* // *Журн. физ. химии.* 1943. Т. 17. С. 269.
23. *Темкин М.* // *Журн. физ. химии.* 1943. Т. 17. С. 414.
24. *Temkin M.* // *Acta Physicochimica URSS.* 1945. Т. 20. С. 713.
25. *Темкин М.И.* // *Хим. пром-сть.* 1991. С. 610.
26. *Темкин М.И.* // *Хим. пром-сть.* 1990. С. 292.
27. *Кучаев В.Л., Шапатина Е.Н., Шуб Ф.С., Темкин М.И.* // *Кинетика и катализ.* 1991. Т. 32. С. 1107.
28. *Кучаев В.Л., Шапатина Е.Н., Зыскин А.Г., Темкин М.И.* // *Кинетика и катализ.* 1991. Т. 32. С. 1098.
29. *Темкин М.И.* // *Хим. наука и пром-ть. ЖВХО.* 1957. Т. 2. С. 219.
30. *Темкин М.И., Киперман С.Л., Лукьянова Л.И.* // *ДАН СССР.* 1950. Т. 74. С. 763.
31. *Темкин М.И., Кулькова Н.В.* // *Кинетика и катализ.* 1969. Т. 10. С. 461.
32. *Götz D., Kuhn M., Claus P.* // *Chem. Eng. Res. Des.* 2015. V. 94. P. 594.
33. <http://www.wraconferences.com/wp-content/uploads/2016/11/ILS-ERTC-Presentation-V3b-2.pdf>.
34. *Чередниченко В.М., Темкин М.И.* // *Журн. физ. химии.* 1957. Т. 31. С. 157.
35. *Темкин М.И.* // *Кинетика и катализ.* 1981. Т. 22. С. 1365.
36. *Темкин М.И., Шуб Ф.С.* // *Кинетика и катализ.* 1990. Т. 31. С. 1458.
37. *Хоменко А.А., Шуб Ф.С., Темкин М.И.* // *Кинетика и катализ.* 1990. Т. 31. С. 1467.
38. *Темкин М.И.* // *Кинетика и катализ.* 1983. Т. 24. С. 1270.
39. *Темкин М.И.* // *Кинетика и катализ.* 1984. Т. 25. С. 478.
40. *Темкин М.И.* // *Кинетика и катализ.* 1977. Т. 18. С. 493.
41. *Темкин М.И., Кулькова Н.В.* // *Хим. пром-сть.* 1989. С. 862.
42. *Salmi T., Russo V.* // *Chem. Eng. J.* 2019. V. 356. P. 445.
43. *Мурзин Д.Ю., Конюхов В.Ю., Кулькова Н.В., Темкин М.И.* // *Кинетика и катализ.* 1992. Т. 33. С. 728.
44. *Слинько М.Г.* // *Кинетика и катализ.* 1969. Т. 10. С. 957.
45. *Saliccioli M., Stamatakis M., Caratzoulas S., Vlachos D.G.* // *Chem. Eng. Sci.* 2011. V. 66. P. 4319.
46. *Reuter K.* // *Catal. Lett.* 2016. V. 146. P. 541.
47. *Темкин М.И.* // *ДАН СССР.* 1963. Т. 152. С. 156.
48. *Temkin M.I.* // *J. Res. Instit. Catal. Hokkaido University.* 1968. V. 16. P. 355.
49. *Murzin D.Yu., Salmi T.* *Catalytic Kinetics*, Amsterdam: Elsevier, 2016. 572 p.
50. *Темкин М.И.* // *ДАН СССР.* 1965. Т. 161. С. 160.
51. *Boudart M., Djega-Mariadassou G.* *Kinetics of Heterogeneous Catalytic Reactions*, Princeton: Princeton University Press, 1984. 242 p.
52. *Темкин М.И.* // *Кинетика и катализ.* 1984. Т. 25. С. 299.
53. *Темкин М.И.* // *Кинетика и катализ.* 1986. Т. 27. С. 533.
54. *Murzin D.Yu.* // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2010. V. 315. P. 226.
55. *Murzin D.Yu.* // *Catal. Sci. Technol.* 2016. V. 6. P. 5700.
56. *Murzin D.Yu.* // *Mol. Catal.* 2017. V. 433. P. 321.
57. *Avetisov A.K., Kuchaev V.L., Murzin D.Yu.* // *AIChE J.* 2006. V. 52. P. 4273.
58. *Ostrovkii G.M., Zyskin A.G., Snagovkii Yu.S.* // *Intern. Chem. Eng.* 1989. V. 29. P. 435.
59. *Dumesic J.A., Rudd D.F., Aparicio L.M., Rekoske J.E., Treviño A.A.* *The Microkinetics of Heterogeneous Catalysis*, ACS, Washington, 1993.
60. *Gu G.H., Wittreich G.R., Vlachos D.G.* // *Chem. Eng. Sci.* 2019. V. 197. P. 415.
61. *Rellán-Pineiro M., Lopez N.* // *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2018. V. 6. P. 16169.
62. *Chen Z., Wang H., Su N.Q., Duan S., Shen T., Xin X.* // *ACS Catal.* 2018. V. 8. P. 5816.
63. *Alexiadis V.I., Thybaut J.W., Kechagiopoulos P.N., Chaar M., van Veen A.C., Muhler M., Marin G.B.* // *Appl. Catal. B: Environ.* 2014. V. 150–151. P. 496.
64. *Deutschmann O.* // *Catal. Lett.* 2015. V. 145. P. 272.
65. *Sinev M.Yu.* // *Russ. J. Phys. Chem. B.* 2007. V. 1. P. 412.
66. *Островский В.Е., Карпович И.Р., Кулькова Н.В., Темкин М.И.* // *Журн. физ. химии.* 1963. Т. 37. С. 2596.
67. *Островский В.Е., Темкин М.И.* // *Кинетика и катализ.* 1966. Т. 7. С. 529.
68. *Темкин М.И., Апельбаум Л.О.* // *Проблемы физ. химии.* 1958. Т. 1. С. 4.
69. *Темкин М.И., Апельбаум Л.О.* // *Проблемы кинетики и катализа.* 1960. Т. 10. С. 392.
70. *Темкин М.И.* // *ДАН СССР.* 1965. Т. 165. С. 615.
71. *Зейгарник А.В., Темкин О.Н.* // *Кинетика и катализ.* 1999. Т. 40. С. 484.
72. *Zyskin A.G., Avetisov A.K., Christiansen L.* // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2002. V. 36. P. 461.
73. *Кучаев В.Л., Шапатина Е.Н., Зыскин А.Г., Христиансен Л., Аветисов А.К.* // *Кинетика и катализ.* 2003. Т. 44. С. 827.
74. *Зыскин А.Г., Аветисов А.К.* // *Электрохимия.* 2009. Т. 45. С. 996.
75. *Аветисов А.К., Зыскин А.Г.* // *Журн. физ. химии.* 2018. Т. 92. С. 1107.
76. *Avetisov A.K., Rostrup-Nielsen J.R., Kuchaev V.L., Bak Hansen J.-H., Zyskin A.G., Shapatina E.N.* // *J. Mol. Catal. A: Chemical.* 2010. V. 315. P. 155.
77. *Marin G.B., Yablonsky G.S., Constaes D.* *Kinetics of Chemical Reactions: Decoding Complexity*, 2 ed., Wiley-VCH, 2019.
78. *Темкин М.И., Шварцман Л.А.* // *Успехи химии.* 1948. Т. 17. С. 259.
79. *Temkin M.* // *Acta Physicochimica URSS.* 1945. V. 20. P. 411.
80. *Pelton A.D.* // *Mineral Processing and Extractive Metallurgy, Transactions of the Institutions of Mining and Metallurgy: Section C.* 2005. V. 114. P. 172.
81. *Темкин М.И., Шварцман Л.А.* // *Журн. физ. химии.* 1949. Т. 23. С. 755.
82. *Бломенфельд Л.А., Темкин М.И.* // *Биофизика.* 1962. Т. 7. С. 731.