

Академик А. А. БАЛАНДИН

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АДСОРБЦИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ В ГЕТЕРОГЕННОМ КАТАЛИЗЕ

Поверхности адсорбентов очень неоднородны, однако достаточно однородны малые части их, составляющие каталитически активные центры в случае катализаторов дегидрогенизации и дегидратации. Измерять адсорбцию на этих центрах нельзя обычными адсорбционными методами, но можно кинетическим методом — по уменьшению скорости реакции от прибавления к реагирующему веществу постороннего вещества, вытесняющего его частично с поверхности (1).

Для кинетики мономолекулярных гетерогенно-каталитических реакций в присутствии любого числа посторонних веществ в проточной системе автором выведено уравнение (2):

$$\left[\left(\sum A_r + A_1 \sum \nu_r \right) + P \left(\sum a_r A_r + A_1 \sum a_r \nu_r \right) \right] \ln \frac{A_1}{A_1 - m} - \left(\sum \nu_r + P \sum a_r \nu_r \right) m = Pa_1 ksl. \quad (1)$$

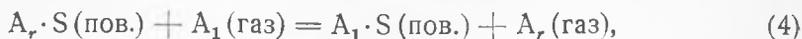
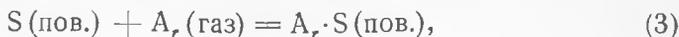
Здесь A_r — постоянная скорость пуска r -го вещества, ν_r — стехиометрический коэффициент (для исходного вещества $r = 1$, $\nu = -1$, для посторонних веществ $\nu = 0$), a_r — адсорбционные коэффициенты лэнгмюровской изотермы, $\nu_r m$ — скорость выхода из трубки продукта реакции, P — давление, k — константа скорости реакции, s — сечение трубки, l — длина слоя катализатора. В частных случаях уравнение (1) сильно упрощается.

Уравнение (1) позволяет находить из опыта адсорбционные коэффициенты молекул на активных центрах a_r , или же относительные адсорбционные коэффициенты $z_r = a_r / a_1$. Последние находятся также по вытекающей из (1) простой приближенной формуле (3):

$$z_r = \frac{\frac{m_0}{m} - 1}{\frac{100}{P} - 1}, \quad (2)$$

для чего при постоянной температуре с эквимолекулярной скоростью пропускаются бинарные смеси A_1 с A_r , содержащие $p\%$ вещества A_1 при давлении $P \approx 1$ ат. Здесь m_0 означает скорость выхода из трубки продукта реакции при пропускании чистого A_1 .

Можно видеть, что a_r являются константами адсорбционного равновесия (3), а z_r — константами равновесия адсорбционного вытеснения (4) (кинетически протекающего в две стадии типа (3)):



$$a_r = \frac{[A_r \cdot S]}{[S][A_r]}, \quad (5)$$

$$z_r = \frac{[A_1 \cdot S][A_r]}{[A_r \cdot S][A_1]}, \quad (6)$$

причем величины $[S]$, $[A_1 \cdot S]$, $[A_r \cdot S]$ означают поверхностные концентрации (активности) соответственно незанятых активных центров, адсорбционных комплексов S с A_1 и S с A_2 .

Поскольку a_r и z_r — константы равновесия, то, зная их, на основании химической термодинамики можно найти изменения молярной стандартной свободной энергии при постоянном давлении (3), тепло-содержания и энтропии, которые сопровождают образование адсорбционного комплекса из газовой молекулы A_r и каталитически активного центра S (уравнение (3)):

$$\Delta F^0(A_r) = -RT \ln a_r, \quad (7)$$

$$\Delta H^0(A_r) = -R \frac{d \ln a_r}{d(1/T)}, \quad (8)$$

$$\Delta S^0(A_r) = -\frac{d\Delta F^0(A_r)}{dT} \quad (9)$$

и аналогично для адсорбционного вытеснения (уравнение (4)):

$$\Delta F^0(A_r, A_1) = -RT \ln z_r, \quad (10)$$

$$\Delta H^0(A_r, A_1) = -R \frac{d \ln z_r}{d(1/T)}, \quad (11)$$

$$\Delta S^0(A_r, A_1) = -\frac{d\Delta F^0(A_r, A_1)}{dT}. \quad (12)$$

Поскольку z_r — величина безразмерная (ср. уравнение (6)), ее значение не зависит от принятой системы единиц.

Приведем примеры применения выведенных формул (7) — (12).

1. В наших работах по кинетике дегидрогенизации шестичленных циклических углеводородов над Pt, Pd и Ni было найдено (4), что адсорбционные коэффициенты дегидрируемого вещества (a_1), продукта дегидрогенизации (a_2) и водорода (a_3) подчиняются условию

$$a_1 = a_2; \quad a_3 \approx 0 \quad (13)$$

и притом при разных температурах (200—300°С).

Применяя формулы (7) — (9), находим, что изменения свободной энергии, теплоты десорбции и энтропии молекул при адсорбции на активных центрах должны быть одинаковы, например, для циклогексана (A_1) и для бензола (A_2) в данном температурном интервале:

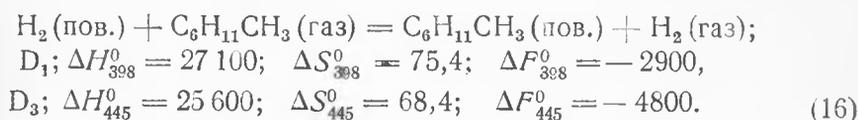
$$\left. \begin{aligned} \Delta F^0(A_1) &= \Delta F^0(A_2), \\ \Delta H^0(A_1) &= \Delta H^0(A_2), \\ \Delta S^0(A_1) &= \Delta S^0(A_2). \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

Что же касается адсорбционного вытеснения бензола циклогексаном, то для этого процесса

$$\Delta F^0(A_2, A_1) = \Delta H^0(A_2, A_1) = \Delta S^0(A_2, A_1) = 0. \quad (15)$$

Аналогичные соотношения должны иметь место для гомологов циклогексана и соответствующих ароматических продуктов их дегидрогенизации над Pt, Pd и Ni.

2. Из исследования по гидрогенизации А. В. Лозового и М. К. Дьяковой⁽⁵⁾ и из нашего пересчета их данных⁽⁶⁾ можно найти величины z'_3 , приблизительно пропорциональные относительным адсорбционным коэффициентам z_3 , т. е. константам равновесия вытеснения водорода метилциклогексаном на Ni; $1/z'_3 = 15$ при 120° и $1/z'_3 = 36$ при 130° С для катализатора D₁; $1/z'_3 = 52,7$ при 150° и $1/z'_3 = 934$ при 194° С для катализатора D₃. Отсюда для каждого катализатора по уравнению (11) находим $\Delta H^0(A_3, A_1)$, а по уравнению (10) — также $\Delta F(A_3, A_1)$. Последняя величина здесь содержит аддитивную постоянную С, происходящую оттого, что ΔF найдено не из z , а из величины z' , пропорциональной z . Поэтому, не останавливаясь на этом результате, находим из него дальше $\Delta S^0(A_3, A_1)$ по уравнению (12), причем С исчезает. Теперь, пользуясь уравнением $\Delta F = \Delta H - T\Delta S$, можно найти и стандартную $\Delta F^0(A_3, A_1)$. Найденные таким образом ΔH^0 и ΔF^0 даны ниже в кал./мол., а ΔS^0 — в кал./мол. град.



Мы видим, что при повышении температуры ΔH^0 и ΔS^0 остаются приблизительно постоянными, а ΔF^0 меняется значительно, оставаясь отрицательным; итак, повышение температуры должно способствовать вытеснению водорода циклогексаном, которое является самопроизвольным процессом. Большое значение изменения энтропии, найденное выше, объясняет, почему при данных температурах метилциклогексан вытесняет водород с активных центров, хотя водород и адсорбируется на них со значительным выделением энергии. Существенно, далее, что $\Delta H^0(\text{H}_2, \text{C}_6\text{H}_{11}\text{CH}_3)$ практически совпадает со значением 26 650 кал./мол., определенным совсем другим путем, из энергии активации⁽⁶⁾. Все рассуждения в настоящей статье касаются одних и тех же активных центров, активирующих углеводород⁽⁶⁾.

3. В работах А. Х. Борка⁽⁷⁾, начатых совместно с нами, показано, что при дегидрогенизации различных спиртов на меди тоже справедливы уравнения (13) и, более того,

$$a_1 = a_2 = a'_1 = a'_2 \quad (17)$$

при разных температурах (240 — 275° С). Это следует из сравнения с адсорбцией воды, служившей эталоном. Адсорбция воды измерялась тоже кинетическим методом. В уравнении (17) a и a' — константы адсорбционного равновесия для двух различных спиртов A_1 и A'_1 , а a_2 и a'_2 — для двух соответствующих им альдегидов или кетонов A_2 и A'_2 . Отсюда по уравнениям (7) — (9) находим:

$$\Delta F^0(A_1) = \Delta F^0(A_2) = \Delta F^0(A'_1) = \Delta F^0(A'_2), \quad (18)$$

$$\Delta H^0(A_1) = \Delta H^0(A_2) = \Delta H^0(A'_1) = \Delta H^0(A'_2), \quad (19)$$

$$\Delta S^0(A_1) = \Delta S^0(A_2) = \Delta S^0(A'_1) = \Delta S^0(A'_2). \quad (20)$$

Последняя строка означает следующее. При образовании адсорбционного комплекса из газовой молекулы и каталитически активного центра дегидрогенизации на поверхности меди энтропия изменяется на одну и ту же величину для разных спиртов, альдегидов и кетонов.

4. При дегидрогенизации над окисными катализаторами механизм другой, и соотношение (13) уже не имеет места. При дегидрогенизации бутилена над хромовым катализатором нами, О. К. Богдановой и А. П. Щегловой⁽³⁾ было найдено, что для бутадиена $z_2 = 9,5$, а для водорода $z_3 = 0,82$ (при 560°C). Отсюда по формуле (10) находятся свободные энергии адсорбционного вытеснения

$$\left. \begin{aligned} \Delta F_{833}^0(\text{C}_4\text{H}_6, \text{C}_4\text{H}_8) &= -3700 \text{ кал./мол.} \\ \Delta F_{833}^0(\text{H}_2, \text{C}_4\text{H}_8) &= 300 \text{ кал./мол.} \end{aligned} \right\} \quad (21)$$

Таким образом, рассматриваемый метод дает возможность экспериментально определять важные для катализа термодинамические свойства адсорбционных комплексов, характеризующих устойчивость последних, — свободную энергию и теплоту образования комплексов из газовой молекулы и каталитически активного центра поверхности, а также изменение энтропии, сопровождающее этот процесс.

Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило
9 IX 1948

и
Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. А. Баландин, ЖРХО, 61, 909 (1929). ² А. А. Баландин, ЖОХ, 12, 150, 160 (1942). ³ А. А. Баландин, О. К. Богданова и А. П. Щеглова, Изв. АН СССР, ОХН, № 5, 494 (1946); ⁴ А. А. Баландин, Обзоры: Усп. хим., 4, 1049 (1935); ЖФХ, 14, 1160 (1940). ⁵ А. В. Лозовой и М. К. Дьякова, ЖОХ, 7, 2964 (9137); 8, 105 (1938). ⁶ А. А. Баландин, Изв. АН СССР, ОХН, № 4, 339 (1945), табл. 4. ⁷ А. Х. Борк, ЖФХ, 13, 421 (1939).