

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Н. М. ЧИРКОВ и И. В. ВЕРЕЩИНСКИЙ

**ОБ ИОННОМ МЕХАНИЗМЕ ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛИЗА
В ОБЛАСТИ МОНОМОЛЕКУЛЯРНОЙ АДСОРБЦИИ**

**ДЕПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПАРАЛЬДЕГИДА В ПАРОВОЙ ФАЗЕ
ПОД ДЕЙСТВИЕМ КИСЛОТ**

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 17 V 1949)

Возможность ионного механизма гетерогенного катализа в области полимолекулярной адсорбции была показана на примере реакции этерификации (1). Поэтому можно было ожидать, что и в области мономолекулярной адсорбции весьма вероятен ионный механизм каталитических реакций.

Для исследования механизма действия кислот, нанесенных на инертных носителях, в гетерогенных процессах нами была выбрана сравнительно простая реакция—деполимеризация паральдегида. Известно, что деполимеризацию паральдегида в жидкой фазе более или менее катализируют все кислоты (3, 4). В паровой фазе паральдегид также распадается в присутствии многих кислот по гетерогенному механизму (5, 6). Идея экспериментов, проведенных для выяснения вопроса, в каком виде кислоты действуют как катализаторы, заключалась в изучении зависимости скорости реакции от адсорбции посторонних для реакции веществ, обладающих большой диэлектрической постоянной (спирт, вода). Есть основания считать, что адсорбированная на поверхности кислота в некоторой степени диссоциирована (2) (соответственно диэлектрической постоянной подкладки). Если подкладка обладает малой диэлектрической постоянной и, следовательно, диссоциация кислоты мала, то нанесение на поверхность всякого вещества с большой диэлектрической постоянной (вода, спирт и т. п.) должно повышать степень диссоциации кислоты и, следовательно, увеличивать скорость реакции.

В настоящей работе в качестве катализаторов были использованы фосфорная и серная кислоты, хлористый водород и бромистый водород.

Экспериментальная часть. Изучение деполимеризации паральдегида в паровой фазе производилось на установке, аналогичной использованной при изучении реакции этерификации (7). Инертной подкладкой для катализатора служили кусочки прозрачного кварца с геометрической поверхностью 2200 см². Катализатор наносился на поверхность либо из раствора кислоты (серной или фосфорной), либо путем адсорбции из паровой фазы (хлористый и бромистый водород).

Прежде всего были изучены основные закономерности и динамические константы реакции. Деполимеризация во всем интервале температур (от 45 до 85°) и давлений (от 5 до 80 мм) происходит нацело, с образованием ацетальдегида. Реакция всюду первого порядка, протекает исключительно на поверхности и в отсутствие кислот не наблюдается.

В случае хлористого и бромистого водорода скорость деполимеризации пропорциональна давлению паров катализатора в паровой фазе. Отсюда эффективная энергия активации, вычисленная для одинаковых давлений катализатора и паральдегида (при условии адсорбции паральдегида также в области Генри), представляет разность между истинным значением энергии активации и суммой теплот адсорбции катализатора и паральдегида.

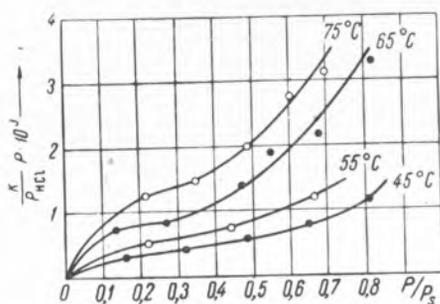


Рис. 1

Для нахождения истинной энергии активации нами изучалась реакция в широком диапазоне давлений паров паральдегида. На рис. 1 нанесена зависимость начальной скорости деполимеризации, отнесенной к единице давления (1 мм) безводного хлористого водорода, от давления паральдегида. Упругость паральдегида выражена в относительных единицах, т. е. как отношение абсолютной упругости P к насыщающей при данной температуре P_s .

Серия кривых относится к различным температурам. Функциональная зависимость скорости от P/P_s типична для всех применявшихся катализаторов. Кривые воспроизводят изотерму адсорбции паральдегида.

Резкий рост скорости при $P/P_s > 0,4$, очевидно, обязан полимолекулярной адсорбции; примерно при $P/P_s = 0,2$ для всех исследованных температур заканчивается мономолекулярная адсорбция. Для вычисления энергии активации сравнивались скорости при одинаковых значениях P/P_s в интервале $P/P_s = 0,2-0,4$, т. е. в области, где закончилась мономолекулярная адсорбция, а полимолекулярная не достигла сколько-нибудь заметной величины. Вычисленная таким образом эффективная энергия активации для катализаторов (газообразных хлористого и бромистого водорода) оказалась, соответственно, равной 9700 кал/моль и 6500 кал/моль. В данном случае $E_{эф}$ представляет разность между истинной энергией активации и теплотой адсорбции соответствующей кислоты, так как сравниваемые скорости берутся не при одинаковой степени заполнения поверхности катализатором, а при одинаковом давлении его паров.

Истинную энергию активации можно было бы определить, используя в качестве катализатора нелетучие кислоты — фосфорную, серную. Скорость деполимеризации, идущей на поверхности, обработанной серной кислотой, уменьшалась от опыта к опыту (очевидно, вследствие улетучивания кислоты). На поверхности же, обработанной фосфорной кислотой, скорость деполимеризации была весьма устойчива. Энергия активации процесса на фосфорной кислоте — истинное ее значение — оказалась равной 21 000 кал/моль.

Таким образом, если предположить, что кислота не оказывает специфического действия, а катализатором являются ионы водорода, то теплоты адсорбции хлористого водорода и бромистого водорода на поверхности плавленого кварца будут, соответственно, 11 300 и 14 500 кал/моль. Хотя эти величины и являются вполне вероятными, однако они не могут еще служить окончательным аргументом в пользу неспецифического каталитического действия кислот в указанной реакции до тех пор, пока их правильность не будет подтверждена прямыми адсорбционными измерениями.

Наиболее убедительными доказательствами в пользу ионного механизма каталитического действия кислот являются опыты с добав-

ками паров воды. Для количественного изучения эффекта добавок воды опыты проводились следующим образом. Перед каждым опытом в реакционный сосуд вводились пары безводного бромистого водорода, которые затем вымораживались в ловушке. Реактор откачивался в течение 5 мин. до высокого вакуума, после чего впускались пары чистого паральдегида, а затем через вполне определенное время впускалось то или иное количество паров воды. При этом непрерывно велись наблюдения за ходом превращения по изменению давления.

Во всех опытах скорость реакции до прибавления воды хорошо повторялась, содержание катализатора, следовательно, было всегда

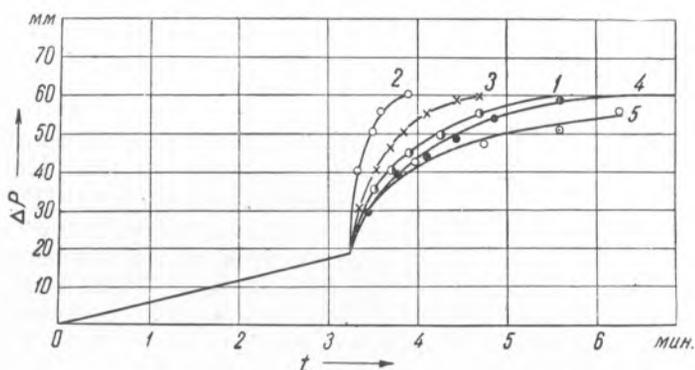


Рис. 2

одно и то же, поэтому опыты были вполне сопоставимы для выяснения зависимости скорости от величины добавки паров воды.

На рис. 2 представлены кинетические кривые, полученные при 65° , постоянном давлении паральдегида $P = 30$ мм и различных добавках паров воды (1,5; 4; 15; 46 и 53 мм — соотв. кривые 1, 2, 3, 4, 5). Впуск воды всюду производился через 3 мин. 15 сек. после начала реакции. Из графика рис. 2 видно, что пары воды исключительно резко увеличивают скорость, имея притом оптимум действия. Количественная зависимость скорости от упругости паров воды видна из рис. 3 (точки). Эту зависимость можно получить теоретически, вводя представление об ионной активации процесса.

Если данное количество адсорбированных молекул бромистого водорода способно усиливать свое катализирующее действие при введении воды, следовательно, только некоторая доля из них активна. Принимая во внимание, что эта доля активных форм возрастает от присутствия адсорбированных молекул воды, обладающих большим дипольным моментом, вполне естественно предположить, что активной формой являются H^+ , или Bg^- , или, наконец, H^+Bg^- .

Предполагая, что вода, адсорбированная по соседству с бромистым водородом, вызывает диссоциацию или ионизацию молекулы катализатора и, следовательно, делает ее каталитически активной, полагая, далее, что адсорбция воды происходит с одной и той же энергией на всех местах, можно считать, что скорость реакции будет пропорциональна степени заполнения поверхности парами воды, а для области Генри пропорциональна упругости — P_{H_2O} . На первый взгляд этому противоречит тот факт, что с увеличением парциального давления P_{H_2O} скорость реакции возрастает до известного предела, после которого начинает уменьшаться. Но это вполне объяснимо, если учесть, что уменьшение концентрации реагирующего вещества на поверхности, вследствие вытеснения молекулами воды, в конце кон-

пов должно приводить к замедлению процесса. Итак, принимая, что скорость реакции при данном количестве катализатора пропорциональна произведению количества адсорбированных молекул воды a_2 и паральдегида a_1 , пренебрегая скоростью в отсутствие паров воды, получим на основании уравнения совместной адсорбции паров двух веществ следующее выражение для скорости:

$$W = Aa_1a_2 = A \frac{z^2 \omega_1 c_1 \omega_2 c_2}{(1 + \omega_1 c_1 + \omega_2 c_2)^2} \quad (1)$$

Здесь z — полное число активных мест, на которых происходит адсорбция; c_1 и c_2 — соответственно, объемные концентрации паральдегида и воды; $\omega_1 = v_1 e^{\varphi_1/RT}$; $\omega_2 = v_2 e^{\varphi_2/RT}$, где v_1 и v_2 — эффективные объемы паральдегида и воды в адсорбированном состоянии, а φ_1 и φ_2 — адсорбционные потенциалы их (обозначения взяты из книги М. М. Дубинина⁽⁸⁾). Пренебрегая единицей в уравнении (1), так как по условиям эксперимента поверхность всегда имела заполненный монослой, разделив числитель и знаменатель на $(\omega_1 c_1)^2$, получим после замены c на P :

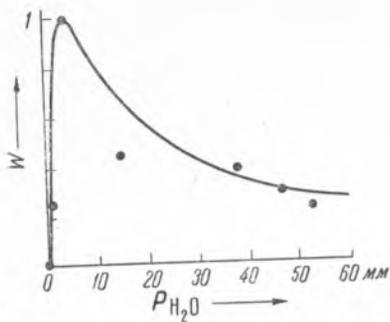


Рис. 3

$$W_1 = \frac{W}{Az^2} = \frac{\omega_2 P_2 / \omega_1 P_1}{\left(1 + \frac{\omega_2 P_2}{\omega_1 P_1}\right)^2} = \frac{k P_{H_2O}}{(1 + k P_{H_2O})^2} \quad (2)$$

где $k = \omega_2 / \omega_1 P_1$. Функция $W_1 = f(P_{H_2O})$ имеет максимум при $k P_{H_2O} = 1$. Из опыта следует, что W_1 принимает максимальное значение при $P_1 = P_{\text{пар}} = 30$ мм. $P_2 = P_{H_2O} = 4$ мм, следовательно, $\omega_2 / \omega_1 = \frac{30}{4} = 7,5$.

Так как $v_2 < v_1$, следовательно, $\varphi_2 \gg \varphi_1$.

Для сопоставления теоретической функциональной зависимости $W_1 = f(P_{H_2O})$ с экспериментальной совместим точки, отвечающие максимальным скоростям, приняв максимальное значение экспериментально найденной скорости за 1. Тогда уравнение (2) выразится в виде уравнения (3), если P_{H_2O} выражать в миллиметрах.

$$W_1 = \frac{4 \cdot \frac{1}{4} P_{H_2O}}{\left(1 + \frac{1}{4} P_{H_2O}\right)^2} = \frac{P_{H_2O}}{\left(1 + \frac{1}{4} P_{H_2O}\right)^2} \quad (3)$$

На рис. 3 сплошной линией нанесена кривая, построенная по уравнению (3). Удовлетворительное согласие теоретической кривой и экспериментальных точек подтверждает справедливость исходных предположений об ионном механизме активации в данной гетерогенной реакции в области мономолекулярной адсорбции.

Поступило
14 IV 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. И. Гольданский, Н. Н. Семенов и Н. М. Чирков, ДАН, 52, 783 (1946). ² Н. М. Чирков, ЖФХ, 21, 1303 (1947). ³ Дм. Турбаба, Из области катализа, Томск, 1901. ⁴ R. P. Bell, A. M. Lidwell and M. W. Vaughan-Jackson, Journ. Chem. Soc., 1792 (1936). ⁵ R. P. Bell and R. le G. Burnett, Trans. Farad. Soc., 33, 355 (1937). ⁶ Н. М. Чирков и Н. И. Винник, ДАН, 53, 1697 (1947). ⁷ В. И. Гольданский и Н. М. Чирков, ЖФХ, 20, 1333 (1946). ⁸ М. М. Дубинин, Физико-химические основы сорбционной техники, М., 1935.