

Академик А. А. БАЛАНДИН

### СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ АДСОРБЦИИ ПРИ ДЕГИДРОГЕНИЗАЦИИ И НЕОДНОРОДНОСТЬ ПОВЕРХНОСТИ

Все известные в настоящее время данные по кинетике реакций дегидрогенизации углеводородов, спиртов и аминов над твердыми катализаторами, из которых многие имеют большое практическое значение, оказывается возможным объединить уравнением

$$\frac{dx}{dt} = k_a e^{(h-1/RT)E} \frac{p_1}{\sum z_r p_r}, \quad (1)$$

справедливым для неслишком низких давлений. Уравнению (1), которое в общем виде дается здесь впервые, следует кинетика дегидрогенизации всех систем, в числе полусотни, полностью или частично, изученных в лаборатории автора, — бинарных смесей (во всем интервале составов) циклогексана с бензолом, толуолом, *m*-ксилолом, этилбензолом, пиненом, диаллилом, *n*-гептаном, *n*-октаном, изооктаном и водородом; метилциклогексана с толуолом и водородом; диметилциклогексанов с ксилолами и водородом; декалина и тетралина с нафталином и водородом; 2-метил-6, 7, 8, 9-тетрагидронафталина с  $\beta$ -метилнафталином и водородом; этилбензола с бензолом, толуолом, стиролом и  $\text{CO}_2$ ; бутилена с бутадиеном, этиленом, пропиленом, водородом и водой; спиртов этилового, пропилового, бутилового и амилового соответственно с уксусным, пропионовым, масляным и валериановым альдегидами; изопропилового спирта с ацетоном; циклогексанола с циклогексанолом; циклогексанона с фенолом — при одинаковых и различных температурах; далее, этана, бутана, *o*-, *m*- и *n*-диэтилбензолов, симм. триэтилбензола, кумола, втор. бутилбензола, *o*- и *n*-втор. дибутылбензолов, несимм. дифенилэтана, циклогексана, дигидронафталина, циклопентана, пиперидина, пиперазина, 1-диэтиламино-4-аминопентана и др. при разных температурах; в числе катализаторов были платина, палладий на угле и на асбесте, никель на окиси алюминия и на окиси титана, медь, окись хрома, смешанные хромовые катализаторы и среди них меднохромовые, окись цинка, закись марганца. В этом обширном материале еще, разумеется, возможны отдельные уточнения. Из него находились величины  $E$ ,  $h$ ,  $z$  и ориентация реагирующих молекул относительно поверхности катализаторов.

Известное противоречие в катализе — однородность или неоднородность поверхности — сказывается и в уравнении (1): последняя дробь говорит об однородности, показательный множитель — о неоднородности поверхности. Такие поверхности — квази-однородные. В настоящей работе указанное противоречие находит разъяснение.

Теоретически в общем случае скорость мономолекулярной реакции

$$\begin{aligned} dx/dt &= \int k d\Gamma = \\ &= \iiint \dots \int k_0 e^{-E/RT} \frac{a_1 p_1}{1 + \sum a_r p_r} \Phi(a_1, a_2, \dots, a_r) da_1 da_2 \dots da_r, \quad (2) \end{aligned}$$

где

$$\Phi(a_1, a_2, \dots, a_r) da_1 da_2 \dots da_r = ds. \quad (3)$$

Введем обозначения

$$b = 1 / \sum z_r p_r, \quad (4)$$

$$z_r = a_r / a_1. \quad (5)$$

Для приведения в соответствие уравнений (1) и (2) требуется, чтобы можно было вынести  $b$  за знак интеграла, так чтобы получилось

$$\frac{dx}{dt} = k_0 b p_1 \int \frac{a_1}{b + a_1} e^{-E/RT} ds. \quad (6)$$

Необходимое условие для этого, очевидно, есть

$$db / ds = 0. \quad (7)$$

Согласно уравнению (4) это равносильно

$$p_1 \frac{d}{ds} \frac{a_1}{a_1} + p_2 \frac{d}{ds} \frac{a_2}{a_1} + \dots + p_r \frac{d}{ds} \frac{a_r}{a_1} = 0. \quad (8)$$

Так как  $p_r$  — независимые переменные, то (при  $r = 1, 2, \dots, r$ ):

$$\frac{d}{ds} \frac{a_r}{a_1} = 0, \quad (9)$$

т. е.

$$\frac{1}{a_1} \frac{da_r}{ds} - \frac{a_r}{a_1^2} \frac{da_1}{ds} = 0. \quad (10)$$

Тривиальное решение уравнения (10), для однородной активной поверхности, будет

$$da_1 / ds = 0, \quad (11)$$

$$da_r / ds = 0. \quad (12)$$

Но, поскольку  $a_1 \neq 0$ ,  $ds \neq 0$ , то, сокращая, можно получить из уравнения (10):

$$da_r = \frac{a_r}{a_1} da_1, \quad (13)$$

и из уравнения (13) найти решение для неоднородной поверхности. Интеграл уравнения (13) есть

$$\ln a_r = \ln a_1 + C, \quad (14)$$

где  $C$  — константа интегрирования. Отсюда следует, что

$$a_r / a_1 = z_r = \text{const} \quad (15)$$

и не зависит от  $s$ . Таково искомое условие.

Но все  $a_r$  зависят от  $s$ , поэтому у всех  $a_r$  должен быть общий множитель  $\omega$  — степень неопределенности, зависящий от  $s$ , который в  $z_r$  сокращается:

$$a_r = a_{r0} \omega, \quad (16)$$

$$z_r = \frac{a_r}{a_1} = \frac{a_{r0} \omega}{a_{10} \omega} = \frac{a_{r0}}{a_{10}}. \quad (17)$$

Уравнение (17) есть условие квази-однородности поверхности. Словами это условие можно выразить так:

1) отношение адсорбционных коэффициентов двух разных адсорбируемых веществ остается постоянным на различных каталитически активных центрах данной поверхности;

2) отношение адсорбционных коэффициентов данного адсорбируемого вещества на разных каталитически-активных центрах поверхности будет таким же, как аналогичное отношение для другого адсорбируемого вещества на тех же активных центрах.

Из уравнения (16) следует, что на катализаторе дегидрогенизации функции распределения  $\Phi$  для всех веществ должны удовлетворять равенству

$$\Phi(a_r) da_r = a_{r_0} \Phi(a_{r_0} \omega) d\omega = \Phi(\omega) d\omega = ds, \quad (18)$$

так как  $a_{r_0}$  не зависит от  $\omega$ . Поэтому

$$\frac{dx}{dt} = k_0 b p_1 \int \frac{a_1}{b + a_1} e^{-E/RT} \Phi(\omega) d\omega. \quad (19)$$

Вследствие того, что по нашему методу определения адсорбционных коэффициентов адсорбция и катализ измеряются на одних и тех же активных центрах, то

$$ds = \Phi(\omega) d\omega = \Phi(E) dE. \quad (20)$$

Известно, что

$$\Phi(E) = \alpha e^{hE}. \quad (21)$$

Поэтому

$$\frac{dx}{dt} = k_0 \alpha b p_1 \int \frac{a_1}{b + a_1} e^{-E/RT} e^{hE} dE. \quad (22)$$

При больших заполнениях

$$b \ll a_1, \quad (23)$$

уравнение (22) дает

$$\frac{dx}{dt} = k_0 \alpha b p_1 \int e^{(h-1/RT)E} dE = \frac{k_0 \alpha b p_1}{h-1/RT} [e^{(h-1/RT)E_{\max}} - e^{(h-1/RT)E_0}]. \quad (24)$$

Если пренебречь вторым членом ввиду того, что для дегидрогенизационного катализа  $h > 1/RT$ , и того, что  $E_{\max} > E_0$ , и обозначить

$$k_0 \alpha / (h - 1/RT) = k_d, \quad (25)$$

то получается найденное на опыте уравнение (1). Так, противоречие, касающееся однородности и неоднородности поверхности катализатора, разъясняется — уравнение (1) выводится из уравнений (2) и (16).

Свободная энергия адсорбции — молярное изменение свободной энергии (при постоянном давлении), происходящее при адсорбции и отнесенное к молю активных центров данного типа, определяется уравнением (28). Из уравнений (28) и (16) следует, что

$$\Delta F(\text{адс.}) = \Delta F(\text{адс. норм.}) + \Delta F(\text{непред.}), \quad (26)$$

$$-RT \ln a_r = -RT \ln a_{r_0} - RT \ln \omega. \quad (27)$$

Мы получаем новую закономерность в дегидрогенизационном катализе: свободная энергия адсорбции складывается из двух частей, из которых (в первом приближении) одна зависит только от природы вещества, а другая — только от степени неопределенности центров катализатора. Нечто подобное наблюдается для молекулярной рефракции, аддитивно складывающейся из атомных рефракций и из инкрементов неопределенных связей.

В свободную энергию адсорбционного вытеснения величина  $\Delta F$  (непред.) не входит, так как исчезает при вычитании. Аналогично уравнениям (26) и (27) для  $\Delta F(\text{адс.})$ , на основании уравнения (16)

распадаются на две части уравнения для теплоты  $\Delta H$  и для энтропии  $\Delta S$  адсорбции

$$\Delta F(\text{адс.}) = -RT \ln a_r, \quad (28)$$

$$\Delta H(\text{адс.}) = RT^2 d \ln a_r / dT, \quad (29)$$

$$\Delta S(\text{адс.}) = RT \left( \frac{\ln a_r}{T} + \frac{d \ln a_r}{dT} \right). \quad (30)$$

Средняя свободная энергия адсорбции — молярное изменение свободной энергии при адсорбции, отнесенное к молю средних активных центров, будет

$$\overline{\Delta F}(\text{адс.}) = \int \Delta F(\text{адс.}) \Phi(\omega) d\omega / \int \Phi(\omega) d\omega, \quad (31)$$

где  $\Delta F(\text{адс.})$  должно быть взято из уравнения (28), и аналогично для  $\Delta H$  и  $\Delta S$ . Все эти величины оказываются состоящими из двух слагаемых, подобно правой части уравнения (26). Химическая природа влияет на первую, а генезис катализатора — на вторую часть\*.

Институт органической химии  
им. Н. Д. Зелинского  
Академии наук СССР

Поступило  
17 IX 1953

\* Обозначения: 1, 2, ..., r — номера веществ, 1 — исходного;  $a_1, a_2, \dots, a_r$  — адсорбционные коэффициенты — константы адсорбционного равновесия на активных центрах данного сорта;  $a_{10}, a_{20}, \dots, a_{r0}$  — адс. коэффициенты нормального активного центра, — множитель в адс. коэффициенте, не зависящий от  $\omega$  (см.  $\omega$ );  $A_0 = A_{\min}$  — минимальная свободная энергия адсорбции;  $A'$  — адсорбционное перенапряжение;  $b$  — см. уравнение (4);  $dx/dt$  — скорость реакции дегидрогенизации на всей активной поверхности;  $E$  — энергия активации дегидрогенизации;  $E_0$  — часть  $E$ , не зависящая от  $\omega$ , энергия активации на каталитически наиболее активных центрах;  $E_{\max}$  — максимальная энергия активации — на каталитически наименее активных центрах;  $E'$  — каталитическое перенапряжение;  $h$  — параметр рассеяния, постоянная в  $\Phi(E)$ ;  $h'$  — то же для  $\Phi(A)$ ;  $k$  — константа скорости реакции на моле активных центров данного вида;  $k_0$  — константа действия  $k_1, k_2, k_d, k'_d$  — константы;  $k_{\neq}$  — константа равновесия между активным комплексом и исходным веществом в реакции дегидрогенизации;  $m$  — константа;  $n = h'/h$ , константа;  $n'$  — константа при постоянной  $T$ ;  $N$  — сокращенное обозначение,  $N = k_0 \alpha \beta p_1 \exp(h - 1/RT) E_0$ ;  $p_1, p_2, \dots, p_r$  — парциальные давления веществ 1, 2, ..., r в парах;  $R$  — газовая постоянная;  $s$  — активная поверхность, число активных центров;  $s_0$  — активная поверхность при  $\omega = 1$ ;  $T$  — температура в °K;  $u$  — константа;  $z_1, z_2, \dots, z_r$  — относительные адсорбционные коэффициенты;  $\alpha$  — коэффициент в функции распределения  $\Phi(E)$ ;  $\beta$  — то же в  $\Phi(A)$ ;  $\Gamma$  — адсорбция,  $\Gamma_{\infty}$  — с заполнением монослоя (при насыщении);  $\Delta F(\text{адс.}) = A$  — мол. свободная энергия адсорбции при постоянном давлении на моле центров данной активности;  $\Delta F(\text{адс. норм.})$  — то же для нормальных активных центров;  $\Delta F(\text{непр.}) = \Delta F' = A'$  — адсорбционное перенапряжение;  $\Delta F_{\neq}$  — мол. изменение свободной энергии при образовании активного комплекса реакции дегидрогенизации;  $\overline{\Delta F}$  — то же, что и предыдущие, но средние величины, см. уравнение (31);  $\Delta H(\text{адс.})$ ,  $\Delta H'(\text{адс.})$ ,  $\Delta H_{\neq}$ ,  $\overline{\Delta H}$  — молярные изменения теплосодержания при адсорбции, теплота адсорбции с обратным знаком в условиях, которые подробно рассмотрены для  $\Delta F$  (см. выше)  $\Delta S(\text{адс.})$ ,  $\Delta S(\text{адс. норм.})$ ,  $\Delta S'(\text{адс.})$ ,  $\Delta S$  — энтропия адсорбции в условиях, рассмотренных для  $\Delta F$  (см. выше);  $\lambda$  — сублимационный член в  $E$  согласно мультиплетной теории;  $\sigma = s - s_0$  — дополнительная площадь, обязанная неоднородности;  $\Phi(a)$ ,  $\Phi(A)$ ,  $\Phi(A')$ ,  $\Phi(E)$ ,  $\Phi(E')$ ,  $\Phi(\omega)$  — функции распределения активных центров, соответственно, по  $a$ ,  $A$ ,  $A'$ ,  $E$ ,  $E'$ ,  $\omega$ ;  $\omega$  — степень неопределенности активного центра, см. уравнение (16);  $\omega_{\max}$  — значение  $\omega$  для центров максимальной адсорбционной способности на данном катализаторе.