

Академик А. А. БАЛАНДИН

О ПРИРОДЕ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДЕГИДРОГЕНИЗАЦИИ

Недавно были описаны ^(1, 2) две новые закономерности в дегидрогенизационном катализе. Интересно, каков их физический смысл? Этому вопросу посвящено настоящее исследование.

Согласно мультиплетной теории, каталитически активный центр — это атомная группа с определенной конфигурацией и с определенными энергетическими свойствами. Такой центр способен деформироваться под влиянием соседних атомов, их природы, числа и расположения, т. е. своего окружения. Деформированный центр имеет измененную связь с решеткой катализатора, его энергия сублимации меняется, меняется и способность притягивать и деформировать посторонние молекулы.

Первая из новых закономерностей говорит о том, что изменение окружения активного центра квази-однородной поверхности одинаково действует на притяжение разных молекул, отчего отношение их адсорбционных коэффициентов будет оставаться постоянным. Первая закономерность свободно находит свое место в существующей теории катализа.

Вторая закономерность ⁽²⁾ говорит о пропорциональности между каталитическим (E') и адсорбционным (A') перенапряжением с обратным знаком:

$$E' = -nA' \quad (1)$$

(обозначения см. ⁽¹⁾). Увеличение степени неопределенности активного центра действует в противоположных направлениях на его адсорбционную и на его каталитическую активность, увеличивая первую и уменьшая вторую (ср. уравнение (1)).

С точки зрения теории абсолютных скоростей реакций, уравнениям (6) ⁽²⁾ * и (7) ⁽²⁾, связанным со второй закономерностью, соответствует рис. 1; A направлено вниз, а E — вверх, как это видно из того, что

$$A = -RT \ln a_r; \quad a_r > 1; \quad A < 0; \quad (2)$$

$$E \approx \Delta F_{\ddagger} = -RT \ln K_{\ddagger}; \quad K_{\ddagger} < 1; \quad E > 0. \quad (3)$$

Внутренняя кривая — для реакций с меньшей ϕ , а внешняя — с большей ϕ .

Ниже дается сводка уравнений, связывающих ϕ с другими величинами, характеристическими для активного центра:

* Т. е. уравнение (6) из статьи ⁽²⁾, и аналогично дальше.

$$\Gamma = mbp_1 \ln \frac{1 + a_{r0} \omega / b}{1 + a_{r0} / b}; \quad (4)$$

$$A' = -RT \ln \omega; \quad (5)$$

$$A = A_0 + A'; \quad (6)$$

$$E = E_0 + E'; \quad (7)$$

$$E' = nRT \ln \omega; \quad (8)$$

$$k = k_0 e^{-(E_0 + nRT \ln \omega) / RT} = k_1 / \omega^n; \quad (9)$$

$$\frac{dx}{dt} = k'_d \int_1^\omega \omega^{h'(RT-1/h)-1} d\omega = k_2 [\omega^{h'(RT-1/h)} - 1]. \quad (10)$$

Уравнение (4) — это уравнение (4)⁽²⁾; (5) — (1)⁽²⁾; (6) — (6)⁽²⁾; (7) — (7)⁽²⁾; (8) — (1)⁽²⁾ и (14)⁽²⁾. Значение для dx/dt получено из уравнения (21)⁽²⁾ при совершенном заполнении; k , k_1 , k_d , k_2 не зависят от ω .

Важным результатом работ (1, 2) является установление двух границ для значений ω на данном катализаторе: $\omega_{\min} = 1$ и ω_{\max} . Это вытекает из того факта, что между этими пределами, а не между 0 и ∞ следует проводить интегрирование функций Φ , чтобы получить согласие с опытом. Из них особенно четок ω_{\max} (в изотерме адсорбции, в E , см. ниже). Возможность практического раздвижения этих пределов будет рассмотрена ниже.

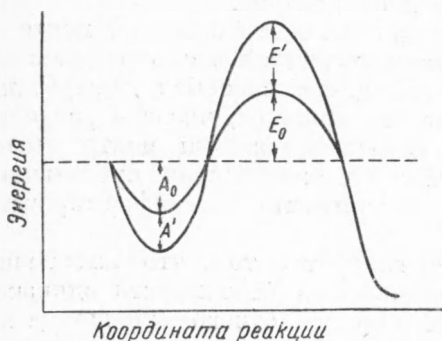


Рис. 1

На основании уравнений (4)–(10) составлена табл. 1, характеризующая два крайних типа активных центров, I и II.

В наших работах было найдено, что для дегидрогенизации шестичленных циклических углеводородов над разными препаратами Pt обычно E колеблется между 19,5 и 18,5 ккал/мол, лишь редко доходя до 14 ккал/мол. Для Ni на асбесте $E \approx 10$, а для Ni на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ $E \approx 13$ ккал/мол. Различия между крайними значениями для одного и того же катализатора, повидимому, меньше. Эти числа дают представление о величине обсуждаемого эффекта.

В наших работах было найдено, что для дегидрогенизации шестичленных циклических углеводородов над разными препаратами Pt обычно E колеблется между 19,5 и 18,5 ккал/мол, лишь редко доходя до 14 ккал/мол. Для Ni на асбесте $E \approx 10$, а для Ni на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ $E \approx 13$ ккал/мол. Различия между крайними значениями для одного и того же катализатора, повидимому, меньше. Эти числа дают представление о величине обсуждаемого эффекта.

Таблица 1

	ω	Γ	A' и A	E' и E	k	$\frac{dx}{dt}$
I	мин.	мин.	макс.	мин.	макс.	мин.
II	макс.	макс.	мин.	макс.	мин.	макс.

Мы знаем, что на металлах дегидрогенизация: 1) идет на октаэдрических срезках вершин углов кубов («пики»); 2) идет почти целиком на границе раздела твердых фаз («линии»).

Сопоставление этих данных с данными табл. 1 позволяет отождествить пики с центрами I типа, а линии — с центрами II типа, так как известно, что dx/dt максимальна на линиях (см. выше), а это соответствует центрам II типа табл. 1. Центры типа I — это нормальные активные центры в (1).

Отсюда вытекает следующая модель катализатора на носителе (см. рис. 2). На рис. 2 изображена частица Pt, состоящая из скопления кристаллов, на угле. Из различных элементов ограничения для дегид-

рогенизационного катализа важны только секстеты — части поверхности октаэдра. Наиболее изолированные секстеты на платине — это центры I типа (пики). У линии раздела Pt/C на угле лежат секстеты платины, подобно брызгам, вокруг основной частицы Pt. Это — особенно многочисленные центры типа II. Следует думать, что такие пограничные центры — это островки сравнительно устойчивого монослоя металла, содержащие от 6 до, может быть, 20 атомов, не успевшие разрастись и правильно ориентированные относительно грани носителя. Типичным примером может служить октаэдрическая грань (содержащая секстеты) Pt на базопинакоиде графита (см. рис. 3) или октаэдрическая грань (тоже содержащая секстеты) Ni на грани с наиболее плотной треугольной упаковкой атомов O в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (см. рис. 4). Параметры решеток это допускают. Для Cu — Cr_2O_3 модель аналогична рис. 4, так как структуры одинаковы и параметры почти те же. Атомы металла попадают в углубления между атомами носителя.

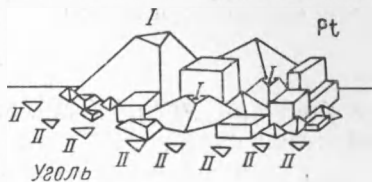


Рис. 2

В центрах типа I (ω_{\min}) монослой металла лежит на металле, в центрах типа II (ω_{\max}) — обычно на диэлектрике или полупроводнике. Когда слой металла имеет несколько атомов в толщину, это будут центры промежуточной активности. Так объясняется существование пределов ω на данном катализаторе, потому что не может быть слоя тоньше, чем в один атом, а начиная с некоторого числа слоев металла дальнейшее утолщение не будет сказываться.

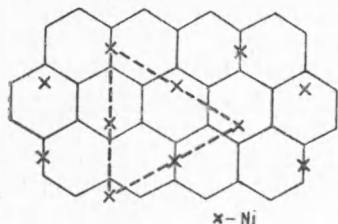


Рис. 3. По углам — центры атомов $\text{C}_1(\text{Pt}-\text{Pt})/(\text{C}-\text{C}) = 2,77\text{\AA}/1,45\text{\AA} = 1,91 \approx 2$

Секстеты являются центрами так называемой углеводородной поверхности дегидрогенизационного катализа, рядом с которой должны находиться центры так называемой водородной поверхности, что, однако, мы здесь не рассматриваем.

Из табл. 1 и рис. 2 видно, что каталитически самыми активными будут пики типа I, зато их число будет минимальным, а наименее каталитически активными будут особенно многочисленные центры типа II на линии раздела. Им принадлежит измеряемая на опыте энергия активации, которая, таким образом, соответствует E_{\max} , но недалеко от E_0 , так как E' мало (ср. уравнения (8) и (7)). Наоборот, наибольшая адсорбционная способность принадлежит пограничным центрам типа II на плоскости, а наименьшая — центрам типа I на выступах.

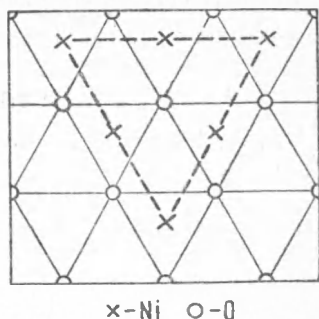


Рис. 4. $(\text{Ni}-\text{Ni})/(\text{O}-\text{O}) = 1,24\text{\AA}/1,32\text{\AA} = 0,94 \approx 1$

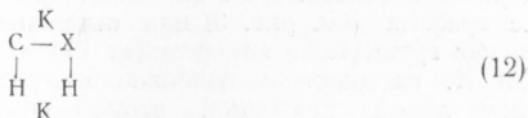
Следует подчеркнуть следующее обстоятельство. Этот вывод, полученный при изучении дегидрогенизационного катализа, резко противоречит распространенному взгляду, что адсорбция максимальна на выступающих частях поверхности.

Как мы видели, опыт приводит к тому, что энергия активации

содержит величину E , зависящую не от природы реакции, но лишь от степени неопределенности: $E = E_0 + E'$. С другой стороны, мультиплетная теория катализа показывает, что энергетический барьер реакции, приблизительно равный энергии активации, содержит в качестве слагаемого величину (в первом приближении), не зависящую от природы реагирующих веществ, но зависящую от степени неопределенности активных центров λ . Именно, теория дает

$$E = f(Q) + \lambda, \quad (11)$$

где $f(Q)$ при дегидрогенизации на катализаторе К, протекающей по дублетной схеме



равно (для первой стадии реакции):

$$f(Q) = -Q_{\text{С-Н}} - Q_{\text{Х-Н}} + 2Q_{\text{Н-К}} + Q_{\text{С-К}} + Q_{\text{Х-К}}. \quad (13)$$

Здесь Х обозначает атом С, N или O; величины $Q_{\text{С-Н}}$, $Q_{\text{Х-Н}}$ и т. д. — соответствующие энергии связи, а λ — величина, определяемая энергией сублимации данного центра. Чем центр активнее, тем λ меньше. Аналогичные выражения справедливы для секстетов.

Фактический материал заставляет отождествить между собой не зависящие от природы реагирующих веществ части — каталитическое перенапряжение и сублимационный член:

$$E' = \lambda, \quad (14)$$

так как других величин, постоянных при изменении природы взаимодействующих веществ, E не содержит. В этом выводе ничего не изменится, если E' будет более сложной функцией от A' (ср. уравнение (13) ⁽²⁾).

Полученный результат, выраженный в уравнении (14), является замечательным новым экспериментальным подтверждением мультиплетной теории.

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

Поступило
17 IX 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. А. Баландин, ДАН, **93**, № 1 (1953). ² А. А. Баландин, ДАН, **93**, № 2 (1953).