

Академик А. А. БАЛАНДИН

### КАТАЛИЗ И АДСОРБЦИЯ ПРИ ДЕГИДРОГЕНИЗАЦИИ

Ниже рассматривается соотношение между катализом и адсорбцией на квазиоднородных дегидрирующих каталитических поверхностях.

Адсорбционное перенапряжение. Согласно <sup>(1)</sup> избыток (отрицательной) молярной свободной энергии адсорбционного комплекса данного активного центра по сравнению с нормальным \*

$$A' = \Delta F(\text{непред.}) = \Delta F(\text{адс.}) - \Delta F(\text{адс. норм.}) = -RT \ln \omega \quad (1)$$

в первом приближении зависит только от неопределенности активного центра  $\omega$ , но не от природы молекул. Можно назвать  $A'$  адсорбционным перенапряжением, так как это избыток термодинамического потенциала; чтобы удалить молекулу, адсорбированную на более активном центре, нужно затратить больше энергии, чем на нормальном активном центре.

Вид функции распределения  $\Phi(A')$  и адсорбция. По аналогии с формулой (21) <sup>(1)</sup> принимаем, что

$$\Phi(A') = -\beta e^{-h'A'} = -\beta + \beta h'A' + \dots \quad (2)$$

Когда  $h'A' \ll 1$ , ограничиваемся первым членом разложения, и из уравнений (1) и (2) находим, что элемент поверхности

$$ds = \Phi(A') dA' = -\beta dA' = \beta RT d\omega/\omega. \quad (3)$$

Тогда адсорбция первого вещества из смеси

$$\Gamma = bp_1 \int_1^{\omega} \frac{a_{10}\omega}{b + a_{10}\omega} ds = mbp_1 \ln \frac{1 + a_{10}\omega/b}{1 + a_{10}/b}. \quad (4)$$

Получается логарифмическая изотерма, но для смеси газов, что является новым. Для одного газа она переходит в уже известную изотерму. Опыт дает, что  $\Gamma$  растет с  $p_1$ , откуда обязательно следует, что  $\omega > 1$ . Логарифмическая изотерма соответствует постоянной функции распределения  $\Phi(A')$ .

Мы находим очень важный результат, что на квазиоднородных поверхностях при любом виде функции распределения  $\Phi(A')$  адсорбция  $\Gamma_{\infty}$  при больших заполнениях ( $b \ll a_{10}\omega$ ) как функция парциальных давлений имеет тот же вид, что и  $\Gamma_{\infty}$  на гладкой поверхности.

\* Обозначения см. <sup>(1)</sup>; формула (1) <sup>(1)</sup> — это формула (1) статьи <sup>(1)</sup> и т. п.

Действительно, тогда в первой дроби уравнения (4) величина  $a_{10}^0$  сокращается, и

$$\Gamma = bp_1s = s \frac{a_1p_1}{a_1p_1 + a_2p_2 + \dots + a_r p_r}, \quad (5)$$

где  $s$  не зависит от давлений  $p$ . То же, ясно, относится и к катализу.

Связь между функциями распределения по адсорбционному перенапряжению и по энергии активации. Мы исходим из того, что

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

где  $A_0 = \Delta F$  (адс. норм.),  $A = \Delta F$  (адс.) и

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

где  $E'$  — изменение энергии активации на активных центрах пониженной каталитической активности, если  $E' > 0$ . Знак перед  $A'$  положен на основании уравнения (1).  $E$  зависит как от природы реагирующих веществ и катализатора, так и от неоднородности последнего. Эти два влияния рассматриваются ниже как аддитивные по аналогии с  $A$ .

Так как по нашему методу определения относительных адсорбционных коэффициентов адсорбция и катализ измеряются на одних и тех же активных центрах, то

$$ds = \Phi(E') dE' = \Phi(A') dA'. \quad (8)$$

Отсюда и из уравнений (21) (1), (7) и (2)

$$\alpha e^{hE'} dE' = -\beta e^{-h'A'} dA'. \quad (9)$$

Приравнявая соответственно экспоненциальные и предэкспоненциальные выражения в правой и левой частях уравнения (9), находим:

$$hE' = -h'A', \quad (10)$$

$$\alpha dE' = -\beta dA'. \quad (11)$$

Уравнение (10) и дает искомую связь. Обозначим через  $n$  величину

$$h'/h = n. \quad (12)$$

Если не пользоваться приближенными методами, то связь между  $A'$  и  $E'$  находится из уравнения

$$ds = -\beta dA' = \alpha e^{hE'} dE'. \quad (13)$$

Вторая новая закономерность в дегидрогенизационном катализе. Из уравнения (10) вытекает вторая закономерность (первая — см. (1)):

$$E' = -nA', \quad (14)$$

или, словами, каталитическое перенапряжение пропорционально адсорбционному перенапряжению с обратным знаком.

Кроме уравнения (14), получается, что

$$\beta = n\alpha. \quad (15)$$

В уравнениях (14) и (15) соблюдается правило знаков: 1)  $\beta > 0$ ; 2) при  $A' < 0$   $E' > 0$ . Заметим, что уравнение (14) относится к  $A'$  и  $E'$ , но не к  $A$  и  $E$ .

Термодинамика и теория абсолютных скоростей реакции дают:

$$A' = \Delta H' \text{ (адс.)} - T\Delta S' \text{ (адс.)}, \quad E' = \Delta H'_+; \quad (16)$$

$$\begin{aligned} \Delta H'_+ &= -n\Delta H' \text{ (адс.)} + nT\Delta S' \text{ (адс.)} = \\ &= -n'\Delta H' \text{ (адс.)} (1 - T\Delta S' \text{ (адс.)}/\Delta H' \text{ (адс.)}). \end{aligned} \quad (17)$$

Поэтому уравнение (14) означает, что:

$$1) \text{ либо } T\Delta S' \text{ (адс.)} \ll \Delta H' \text{ (адс.)}, \quad (18)$$

$$2) \text{ либо } \Delta S' \text{ (адс.)}/\Delta H' \text{ (адс.)} \approx \text{const.} \quad (19)$$

Второе более вероятно. Поэтому вместо уравнения (14) точнее было бы

$$\Delta H'_+ = -n'\Delta H' \text{ (адс.)}. \quad (20)$$

В более общем виде вторая закономерность гласит, что  $E'$  и  $A'$  изменяются антибатно.

Кинетическое уравнение реакции дегидрогенизации во всем интервале давлений, от 0 до заполнения монослоя. Из уравнений (7), (16) (1), (14) и (1) получаем искомое уравнение

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= k_0 \alpha b p_1 \int \frac{a_1 \omega}{b + a_{10} \omega} e^{-(E_0 + E')/RT} e^{h(E_0 + E')} dE' = \\ &= k_0 \alpha b p_1 e^{(h-1/RT)E_0} \int \frac{\omega}{\omega + b/a_{10}} e^{(h-1/RT)E'} dE' = \\ &= k_0 \alpha n R T b p_1 e^{(h-1/RT)E_0} \int \frac{\omega}{\omega + b/a_{10}} e^{n(h-1/RT) \ln \omega} \frac{d\omega}{\omega} = \\ &= \underbrace{k_0 \alpha n R T b p_1}_{k_d} e^{(h-1/RT)E_0} \int_1^\omega \frac{\omega^{h'(RT-1/h)}}{\omega + b/a_{10}} d\omega. \end{aligned} \quad (21)$$

Согласно нашим работам по дегидрогенизации, на металлах  $h \approx 1/(1700 \times 0,4343) = 1/750$ . В точке инверсии  $1/h = RT$ , и в уравнении (21) исчезает  $E$ :

$$dx/dt = k_d p_1 b \ln [(1 + a_1/b) / (1 + a_{10}/b)]. \quad (22)$$

Таким образом, из опытов при пониженных давлениях можно определить адсорбционные коэффициенты. При этом достаточно при низких давлениях определить только одно  $a_1$ , а другие  $a_r$  согласно уравнению (5) (1) можно получить умножением  $a_1$  на  $z_r$ , которые находятся при атмосферном давлении или, вообще, при насыщении.

Доказательство второй закономерности и правила знаков. Выше было высказано предположение о виде функции распределения при адсорбции и знаков в ней (уравнение (2)). Оно имеет определенный физический смысл. Пользуясь уравнениями (2) и (7), мы вывели вторую закономерность. Докажем ее теперь независимым путем, а тем самым докажем и справедливость уравнений (2) и (7), по крайней мере в определенных пределах.

Опыт дает (см. выше):

$$ds = \alpha (\exp hE) dE, \quad (23)$$

$$ds = -\beta dA', \quad (3')$$

$$A' = -RT \ln \omega < 0, \quad \text{так как } \omega > 1, \quad (1')$$

$$E > 0, \quad E_0 > 0, \quad (24)$$

так как  $E$  входит в уравнение Аррениуса с отрицательным знаком и  $E_0$  составляет ее наибольшую часть. Требуется найти  $E'$  как функцию  $A'$  и знак перед  $E'$  в уравнении (7), введенном выше.

Подставив в уравнение (23)  $E$  из уравнения (7), приравняем друг другу уравнения (23) и (3') и интегрируем, имея в виду, что на нижнем пределе  $E' = A' = 0$ . Получаем

$$\alpha (\exp hE_0) [(\exp hE') - 1]/h = -\beta A', \quad (25)$$

откуда

$$E' = \ln \{1 - [\beta h A'] [\exp (-hE_0)]/\alpha\}/h. \quad (26)$$

Так как  $A'$  может быть сделано сколь угодно мало отличающимся от нуля, то второй член может быть сделан сколь угодно малым; тогда, разлагая в ряд согласно  $\ln(1+x) = x + \dots$ , имеем, что

$$E' = -\beta A' [\exp (-hE_0)]/\alpha \quad (27)$$

или, вводя обозначение  $n = \beta [\exp (-hE_0)]/\alpha$ , находим, что

$$E' = -nA'. \quad (14)$$

Так как  $A' < 0$ , то  $E'$  должно быть  $> 0$ , и, подставляя это в уравнение (7), видим, что последнее сохраняется.

Если бы в уравнении (7) знак перед  $E'$  был отрицателен,

$$E = E_0 - E', \quad (28)$$

то, подставляя  $E$  из уравнения (28) в уравнение (23) и повторяя все предыдущие операции, мы пришли бы к тому, что

$$E' = nA', \quad (29)$$

и что, следовательно,  $E' < 0$ . Но подставляя  $E'$  из уравнения (29) в уравнение (28), мы увидели бы, что последнее не сохраняется, переходя в уравнение (7), и, следовательно, уравнения (28) и (29) несовместимы друг с другом при  $\omega > 1$ . Таким образом, эта единственная другая возможность (уравнения (28) и (29)) отпадает, и остаются только уравнения (7) и (14), что и доказывает требуемое. При больших  $\omega$  и абсолютных значениях  $A'$  уравнение (26) тоже дает антибатность между  $A'$  и  $E'$ . Таким образом, вторая закономерность и уравнение (7) находят свое однозначное доказательство, основанное на опыте.

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

Поступило  
17 IX 1953

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. А. Баландин, ДАН, 93, № 1 (1953).