

В. В. САДОВНИКОВ

**ОБ АССОЦИАТИВНОМ ЗАМЕЩЕНИИ ПРОДУКТА ИСХОДНЫМ
ВЕЩЕСТВОМ В ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ**

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 21 III 1974)

При рассмотрении гетерогенных каталитических реакций считается, что вначале исходное вещество должно адсорбироваться на поверхности катализатора, затем должен произойти поверхностный акт реакции и, наконец, продукты реакции должны десорбироваться. Однако такая простая схема не всегда реализуется. Например, анализируя данные работы (1), можно показать, что скорость десорбции продуктов реакции в условиях катализа неизмеримо мала, много меньше, чем скорость замещения молекулой исходного вещества молекулы продукта реакции. И поскольку в этом процессе образование связи между молекулой исходного вещества и промежуточным поверхностным соединением предшествует разрыву связи между этим поверхностным соединением и продуктами реакции, такой процесс, по аналогии с гомогенными реакциями (2), можно квалифицировать как ассоциативный механизм замещения.

Поэтому целью настоящей работы является подробное обоснование ассоциативного механизма замещения, а также сопоставление формы концентрационных зависимостей в уравнениях, вывод которых основан на принципе стационарности для различных механизмов замещения. Рассмотрим реакцию дегидрирования циклогексана в бензол на катализаторе Pt/ γ -Al₂O₃, используя данные (1), где показано, что если в поток газаносителя, проходящего через свежую порцию катализатора при 135°С, ввести циклогексан (меченный ¹⁴C), то на выходе из реактора не наблюдается ни циклогексана, ни бензола, т. е. «все вещество хемосорбируется» (рис. 47 в (1)). Сопоставим верхний предел скорости десорбции продукта реакции $W_{\text{ср. д}}$ со скоростью лимитирующей стадии $W_{\text{ср. лим}}$, определяемой как скорость реакции в проточном реакторе в идентичных условиях (табл. 4 (1)). $W_{\text{ср. д}} = \Delta B(l, t) / \theta m \Delta t$; $W_{\text{ср. лим}} = \Delta B(l) / m \Delta t$, здесь m — навеска катализатора, г; Δt — время, сек; $\Delta B(l, t)$ — концентрация бензола на выходе из импульсного реактора, которая ниже, чем чувствительность ионизационного детектора, т. е. $\Delta B(l, t) < 2 \cdot 10^{-10}$ моль · см⁻³ ((1), стр. 63); $\Delta B(l)$ — концентрация бензола на выходе из проточного реактора; θ — степень заполнения поверхности, $\theta \sim 0,67 - 0,75$ (подробнее рассчитана ниже). Как можно вычислить из данных, приведенных в табл. 4 (1), при 145°С $W_{\text{ср. лим}}$ изменяется от $3,2 \cdot 10^{-8} / m \Delta t$ до $3,2 \cdot 10^{-7} / m \Delta t$ мол · см⁻³ · г⁻¹ · сек⁻¹ при изменении концентрации циклогексана на входе в реактор от $1,25 \cdot 10^{-7}$ до $2,91 \cdot 10^{-6}$ мол · см⁻³, а скорость десорбции $W_{\text{ср. д}} < 3 \cdot 10^{-10} / m \Delta t$ мол · см⁻³ · г⁻¹ · сек⁻¹ в идентичных условиях.

Далее рассмотрим следующий опыт. Если после адсорбции циклогексана, меченного ¹⁴C в предыдущем опыте, ввести пробу немеченного циклогексана, то в продуктах реакции наблюдается меченый бензол, причем удельная радиоактивность его максимальная ((1), рис. 47), такая, как в случае, когда регулярно вводится меченый циклогексан; водород в газовую фазу переходит одновременно с бензолом и в стехиометрических с ним количествах ((1), стр. 100—104). Таким образом, в импульсном режиме

основной и, вероятно, единственной реакцией, по которой получают бензол и водород, является реакция замещения этих продуктов молекулой циклогексана.

Сравним константы скоростей замещения молекул в комплексе (определяемые по количеству бензола, образующегося в импульсных условиях) с константами скорости лимитирующей стадии (определяемыми по количеству бензола, образующегося в проточном реакторе). Сравнение проводилось на одной и той же порции катализатора в идентичных условиях (см. табл. 4 и 7 в (1)). Выход бензола в одинаковых условиях в импульсном и проточном реакторах практически совпадает при всех температурах, поэтому можно предположить, что стадия замещения и является лимитирующей стадией реакции.

По приблизительным расчетам количество меченого бензола, замещаемого немеченым циклогексаном, составляет $(2,9-3,3) \cdot 10^{18}$ молекул; в первом импульсе было введено $2,2 \cdot 10^{18}$ молекул циклогексана ((1), стр. 100), остальное количество $(0,8-1,1) \cdot 10^{18}$ молекул поглощается из второго импульса, а количество атомов платины, на которых хемосорбируется водород, составляет около $1,08 \cdot 10^{20}$ ((1), стр. 139), поэтому один поверхностный комплекс приходится примерно на 30-37 атомов Pt, а после первой порции циклогексана степень заполнения поверхности θ составляет 0,67-0,75.

Все перечисленные факты в работе (1) практически не комментируются, основное внимание в ней уделяется разделению C_6H_{12} , C_6H_6 и H_2 на слое катализатора за счет обратимой физической адсорбции.

Рассмотрим подробнее формально-кинетические схемы, учитывающие различные механизмы замещения, прибегая к формальной аналогии с механизмом реакций замещения в молекулах органических веществ и комплексных соединений (2). Запишем возможную стадийную кинетическую схему для реакции $A \rightleftharpoons B$ в следующем виде:



где k_1 , k_{-1} , k_d и k'_a — константы скоростей реакций первого порядка, сек^{-1} ; k'_d , k_a , k_2 , k_{-2} — константы скоростей реакций второго порядка, $\text{см}^3 \cdot \text{мол}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$. В этой схеме стадия (1) — поверхностный акт реакции; стадиями (1) и (2) исчерпывается обычная кинетическая схема: адсорбция → поверхностный акт → десорбция. В гомогенных реакциях механизм, аналогичный стадии (2), в котором связь между уходящей молекулой (или группой) и центром замещения разрывается раньше, чем образуется связь между центром и входящей молекулой, называется диссоциативным замещением (предельный случай) и обозначается D , $S_N1 \text{ lim}$ или $S_E1 \text{ lim}$ (в зависимости от того, принимает ли центр замещения электроны от входящей молекулы или отдает). Стадии (1) и (3) образуют замкнутый цикл с согласованным замещением А на В. В гомогенных реакциях механизм согласованного замещения считается общим случаем и подразделяется на механизмы с ассоциативной и диссоциативной активацией реакции (J_a , J_d или S_N2 , S_N1 , S_E2 , S_E1) в зависимости от влияния вступающей молекулы на изменение энергии активации замещения. Но очень

важно подчеркнуть, что именно одновременность изменения связи между входящей, уходящей молекулами и активным центром является решающим фактором, снижающим энергетический барьер. И, наконец, стадиями (1) и (4) описывается каталитический цикл с ассоциативным замещением (другой предельный случай, требующий существования кинетически устойчивого соединения типа ABZ, символы A, S_N2 lim, S_E2 lim). Типичные энергетические профили стадий (2)–(4) представлены на рис. 1. Очевидно, что замещение бензола циклогексаном протекает по стадиям (3) или (4), но не (2).

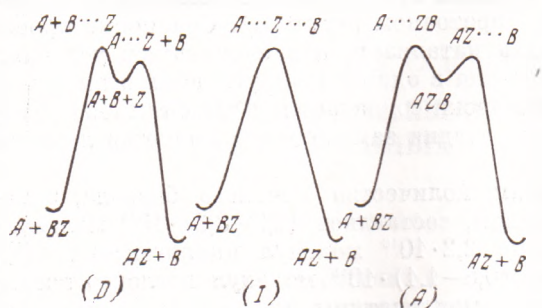


Рис. 1. Энергетические профили для диссоциативного, согласованного и ассоциативного механизмов замещения

Так, для стадий (1), (2) выражение для скорости реакции $W_{\pi} = dB/dt = k_{\pi}BZ - k'_{\pi}B \cdot Z$, а условия стационарности и материального баланса: $dAZ/dt = 0$; $dBZ/dt = 0$; $AZ + BZ + Z = Z_0$; соответственно для стадий (1), (3): $W_J = dB/dt = k_2A \cdot BZ - k'_{-2}AZ \cdot B$; $dAZ/dt = 0$; $AZ + BZ = Z_0$.

Решения уравнений будут следующие:

$$W_{\pi} = Z_0 \frac{\frac{k_1 k_a k_{\pi}}{k'_a k_{-1} + k'_a k_{\pi} + k_1 k_{\pi}} A - \frac{k'_a k'_{\pi} k_{-1}}{k'_a k_{-1} + k'_a k_{\pi} + k_1 k_{\pi}} B}{1 + \frac{k_a k_{-1} + k_a k_{\pi} + k_a k_1}{k'_a k_1 + k'_a k_{\pi} + k_1 k_{\pi}} A + \frac{k'_a k'_{\pi} + k_1 k_{\pi} + k_{-1} k'_a}{k'_a k_1 + k'_a k_{\pi} + k_1 k_{\pi}} B}, \quad (5)$$

$$W_J = Z_0 \frac{\frac{k_1 k_2}{k_1 + k_{-1}} A - \frac{k_{-1} k_{-2}}{k_1 + k_{-1}} B}{1 + \frac{k_2}{k_1 + k_1} A + \frac{k_{-2}}{k_1 + k_{-1}} B}. \quad (6)$$

Из уравнений (5) и (6) видно, что по форме концентрационных зависимостей они аналогичны, различие заключается лишь в комбинации элементарных констант, входящих в коэффициенты перед концентрациями. На конкретных примерах можно показать, что для любой кинетической схемы, включающей стадии заполнения и освобождения активных центров, можно подобрать схему, не включающую эти стадии, такую, что конечные уравнения, основанные на принципах стационарности концентраций, будут аналогичны по форме концентрационных зависимостей.

Следует отметить, что результаты многочисленных исследований реакции дегидрирования циклогексана в бензол, объединенные в обзор (3), согласуются с предложенной схемой ассоциативного замещения. Как бензол и водород, так и циклогексан хемосорбируются необратимо и с большой скоростью. Продукты реакции — бензол и водород, будучи адсорбированными, не десорбируются в газовую фазу при тех температурах, при которых протекает реакция дегидрирования циклогексана (1, 3) и, следовательно, в процессе реакции наиболее вероятный путь перехода их в газовую фазу — ассоциативное замещение; кинетические уравнения выведены из данных, полученных в условиях стационарных концентраций и

поэтому не чувствительны к схемам, отражающим различные механизмы замещения; изотопные кинетические эффекты и изотопный обмен водорода на дейтерий могут быть легко объяснены при детализации ассоциативного замещения.

Необратимая хемосорбция реагирующих веществ в условиях катализа характерна для очень многих органических соединений. Так, например, хемосорбция изопропилового спирта (меченного ^{14}C) необратима на ZnO , Al_2O_3 , MgO (⁶), но если затем в газовую фазу ввести немеченный спирт, то продукты реакции образуются почти полностью из необратимо хемосорбированного (т. е. меченого) спирта, а вообще спирты в значительных количествах необратимо хемосорбируются почти на всех окислах переходных элементов (⁵). Пропилен в условиях каталитического окисления хемосорбируется необратимо на всех из 20 окислов, которые были изучены, причем на одну молекулу C_3H_6 приходится площадка от 190 \AA^2 для ZnO до 19 \AA^2 для Co_3O_4 (⁴). Эти и многочисленные другие примеры могут быть косвенным аргументом в пользу того, что продукты реакции при протекании гетерогенной каталитической реакции замещаются исходным веществом по ассоциативному механизму.

В заключение считаю своим долгом выразить благодарность О. В. Крылову за обсуждение и активную поддержку представлений, развиваемых в настоящей работе, М. У. Кислюку за существенную помощь в подготовке работы и А. М. Гефтер за математическую обработку многих кинетических схем.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
7 III 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Г. А. Газиев, Кандидатская диссертация, М., 1965. ² К. Ингольд, Теоретические основы органической химии, М., 1973; К. Ленгфорд, Г. Грей, Процессы замещения лигандов, М., 1969. ³ С. Л. Киперман, В. С. Гудков, Н. Е. Злотина, Сборн. Проблемы кинетики и катализа, т. 15, 1973, стр. 110; Д. В. Сокольский, А. М. Сокольская, Металлы — катализаторы гидрогенизации, Алма-Ата, 1970. ⁴ В. М. Белоусов, А. В. Гершингорина, IV Международный конгресс по катализу, М., 1968, Доклад № 23. ⁵ О. В. Крылов, Е. А. Фокина, там же, доклад № 64. ⁶ О. В. Крылов, Е. А. Фокина, Кинетика и катализ, т. 1, 542 (1960); т. 1, 421 (1960).