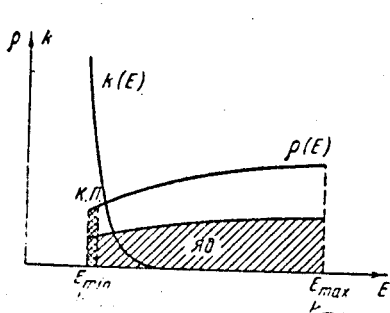


С. З. РОГИНСКИЙ

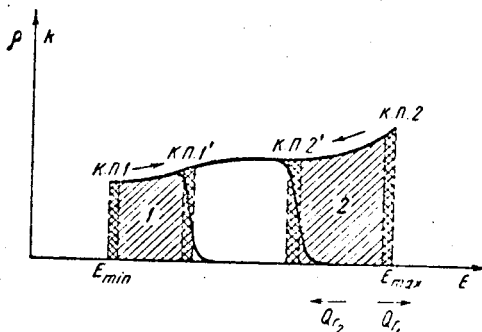
БАРИЧЕСКИЕ И КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ ИЗОТЕРМЫ ОТРАВЛЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ БЛОКИРОВКОЙ

Отправляясь от модели широко неоднородной поверхности, развитая статистическая теория зависимости активности контактов от равновесного давления яда в объеме при упорядоченном размещении яда по поверхности. Полученные уравнения для барических изотерм отравления при антибатности $E_{кор.}$ и Q_1 адс. яда не чувствительны к типу распределения, но весьма чувствительны к типу связи E с Q . При симбатности $E_{кор.}$ и $Q_{адс.}$ яда появляются области давления яда, в пределах которых происходит переход от практической независимости к резкой чувствительности к яду. Даны основные закономерности отравления при «подвешенной» контролирующей полосе.

В ряде работ последнего времени [1, 2, 3, 4], пользуясь упрощенным методом анализа процессов на неоднородных поверхностях [5], были развиты основы теории отравления контактов, характеризующихся широким набором участков по активности каталитического процесса и адсорбционными коэффициентам. При этом рассматривалась блокировка части активной поверхности контактными ядами. При таком рассмотрении, ограниченном предельным случаем сохранения неблокированной частью поверхности в неизменном виде ее свойств, удастся получить развернутую картину отравления блокировкой при разной последовательности заполнения ядом участков с разными активностями.



Фиг. 1. Некоррелированное (безразличное) распределение яда на графике $p(E)$. Часть распределения, занятая ядом, заштрихована



Фиг. 2. Коррелированное распределение яда на графике $p(E)$: 1—антибатность, 2—симбатность. Часть распределения, занятая ядом, заштрихована

Для размещения яда без соответствия с активностью участков (фиг. 1) в упомянутых работах основные новые результаты относились к барическим и концентрационным изотермам. Напротив, в теории коррелированного отравления (фиг. 2) были подробно рассмотрены толь-

ко весовые изотермы отравления, несомненно представляющие большой теоретический интерес, но значительно хуже исследованные экспериментально. Настоящее исследование посвящено барическим и концентрационным изотермам при коррелированном отравлении [6]. Оно завершает цикл наших теоретических работ по статистической теории отравления блокировкой в кинетической области. Последующие работы этой серии будут посвящены сопоставлению теории с опытными данными и отравлению в диффузионной области.

1. Барические и концентрационные изотермы отравления

Барические изотермы отравления имеют различный характер при некоррелированном и коррелированном поглощении яда. В последнем случае вместо системы уравнений, выведенных в одной из предыдущих работ [5], появляются две группы зависимостей: одна — для случая блокировки, начинающейся с наиболее активных участков, и другая — для блокировки, начинающейся с наименее активных участков.

В первом случае основной эффект сводится к повышению, по мере роста давления яда, пограничной энергии активации, которое начинается при поглощении первых же порций яда. Во втором случае, в более или менее широких пределах концентраций, отравления практически нет, хотя и происходит поглощение яда поверхностью. При дальнейшем повышении концентрации начинает сказываться отравление, следующее лэнгмюровским уравнением.

Обозначим каталитическую активность A и ее же для частично отравленного катализатора A_G , или, соответственно, A_π или $A_{G\pi}$ в зависимости от того, что принимается за независимую переменную, количество ли захваченного яда Γ или его концентрация c_Γ , либо, наконец, его парциальное давление p .

Начнем с отравления, поражающего наиболее активные участки. Для вывода концентрационных изотерм используем уравнение (1), полученное нами ранее [5]

$$A = A_0 e^{-\beta E_\Gamma / RT}. \quad (1)$$

В уравнении (1) A_0 — коэффициент, слабо зависящий от температуры, и E_Γ — энергия активации контакта, поглотившего количество яда Γ . Для всех распределений по E , кроме экспоненциального, $\beta \cong 1$. Для экспоненциального распределения

$$\beta = 1 - \alpha RT, \quad (1a)$$

где α — коэффициент неравномерности экспоненциального распределения участков по энергиям активации в уравнении

$$p(E) = H e^{\alpha E}.$$

Для того чтобы при обратимом отравлении блокировка могла начинаться с наиболее активных участков, энергия активации каталитической реакции E и теплоты адсорбции яда Q должны изменяться антибатно. Возьмем простейший случай антибатности:

$$E = E_{\max} - \gamma Q. \quad (2)$$

В рассматриваемом случае E из этого уравнения и будет E_Γ при замене Q на Q_Γ . В то же время для любых распределений (6)

$$Q = -RT \ln p/b_0. \quad (3)$$

Подставляя в (2), получаем

$$E_{\Gamma} = E_{\pi} = E_{\max} + \gamma RT \ln \pi / b_0, \quad (4)$$

где $\pi = p_{\Gamma}$ — парциальное давление яда.

Подставляя в уравнение (1), получаем общее выражение для барической изотермы отравления при линейно антибатной связи E каталитической реакции с Q (адсорбции яда

$$A(\pi) \approx A_0 e^{\frac{-\delta E_{\max}}{RT}} e^{-\delta \gamma RT \ln \pi / b_0} = A_0 \left(\frac{b_0}{\pi} \right)^{\delta \gamma} e^{\frac{-\delta E_{\max}}{RT}}. \quad (5)$$

Этому уравнению можно придать более удобный вид

$$A(\pi) \approx \frac{A_{0\Gamma}}{\pi^m} \quad (5a)$$

или

$$\log A(\pi) = C - m \log \pi, \quad (5b)$$

где, как правило, $m = \delta \gamma$ должно быть меньше единицы. Пока $T = \text{const}$ и m должно оставаться постоянным. С изменением T , в силу равенства (1a), m должно линейно уменьшаться

$$m = m_0 (1 - \alpha' T), \quad (6)$$

где $\alpha' = R\alpha$ и $m_0 = \gamma$.

Приведем полные выражения $A_{0\Gamma}$ для показательного распределения

$$A_{0\Gamma} = A_0 \exp \left[\frac{-\delta E_{\max}}{RT} \right] b_0^{\delta \gamma}, \quad (7)$$

где

$$A_0 = \frac{HRTk_0}{1 - \alpha RT} \quad (7a)$$

и

$$A_{0\Gamma} = HRTk_0 b_0^{n\delta} (1 - \alpha RT)^{-1} \exp [-\delta' E_{\max}] \quad (7b)$$

с $\delta' = \frac{1 - \alpha RT}{\alpha RT}$. Таким образом, $A_{0\Gamma}$ постоянно только при постоянстве температуры и довольно быстро растет с ростом последней. Сходным образом, для степенного распределения

$$A_{0\Gamma} = HRTk_0 [E_{\min}^{n+1} + \beta \Gamma]^{\frac{n}{n+1}} b_0^{\delta \gamma}, \quad (8)$$

или

$$A_{0\Gamma} \approx HRTk_0 [E_{\max} + \gamma RT \ln \pi / b_0]^n b_0^{\delta \gamma} \quad (8a)$$

Наконец, для равномерного распределения

$$A_{0\Gamma} = HRTk_0 b_0^{\delta \gamma}. \quad (9)$$

Поучительна полная независимость вида концентрационной изотермы от типа распределения при столь резкой зависимости весовых изотерм от $\nu(E)$. Это одновременно сильная и слабая сторона уравнения (5a). Сильная, поскольку при линейности связи Q_{Γ} с E это уравнение применимо к любым плавным широким распределениям, т. е. весьма универсально; слабая, поскольку это уравнение не может быть использовано для установления статистических характеристик поверхности. Все это справедливо, пока температура опыта постоянна; при изменении последней начинают сказываться отличия, которые в определенных условиях могут сделаться существенными. Экспоненциальное

распределение отличается от прочих распределений не вполне аррениусовской зависимостью A_T от температуры¹.

Подчеркнем еще две характерные особенности концентрационных изотерм отравления:

1) Показатель степени при π слабо зависит от температуры для всех распределений, кроме экспоненциального; у последнего $m = \delta\gamma = (1 - \alpha RT)\gamma = m_0(1 - \alpha T)$.

2) Экстраполяция к $\pi = 0$ дает неправильный результат $A = \infty$, что связано с необходимостью конечных и не слишком малых π для того, чтобы установилась

граница между отравленной и активной зоной. Это уже учтено в отправном уравнении (4), поэтому при $\pi = 0$ наше приближение теряет смысл.

Рассмотрим особенности изобар отравления. При $\pi = \text{const}$ в силу $m = \text{const}$

$$A_{\pi=\text{const}} = A_1 e^{-\delta E_{\max}/RT}. \quad (10)$$

Для всех разбирающихся типов распределений, кроме экспоненциальных, активность отравленного контакта растет экспоненциально с температурой, причем наблюдаемая энергия активации равна энергии активации наименее активных точек

$$E_{\text{набл.}} = E_{\max} \quad (11)$$

при систематически изменяющемся $E_{\text{погр.}}$ (фиг. 3).

Для экспоненциальных распределений в показатель входит не $E_{\max}$, а $E_{\max}(1 - \alpha RT)$, что должно приводить к систематическим отклонениям от аррениусовской зависимости в направлении снижения E расчетного. Отклонения от зависимости Аррениуса тем больше, чем выше T и чем больше α , т. е. чем сильнее неравномерность распределения.

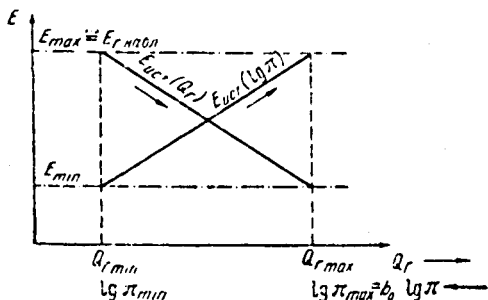
По уравнению (1) изостеры отравления, т. е.

$$A(T)_{\pi=\text{const}} = A(T)_{E=\text{const}},$$

также экспоненциальны для всех распределений, кроме показательного.

¹ Действительно, в этом случае температурная зависимость задается дробью $\exp \left[-\frac{\delta E_{\max}}{RT} \right] T$. При несложном преобразовании экспонента и при αRT , далеком

от единицы, в этой дроби существенно только $\exp \left(-\frac{E_{\max}}{RT} \right)$. При αRT , близком к единице, изменение $A(T)$ с температурой начинает обгонять экспоненциальное. Впрочем, при αRT , очень близком к единице, метод контролирующей полосы делается неприменимым.



Фиг. 3. Изменение наблюдаемой энергии активации и истинной энергии участков контролирующей полосы с ростом логарифма давления обратно блокирующего яда

В последнем случае следует учитывать наличие множителя δ при E_T

$$E_{\text{набл.}} = E_T = C_1 - C_2 T. \quad (12)$$

В связи с этим представляет особый интерес сравнение изобар и изостер отравления одним и тем же блокирующим ядом. Условием появления приведенных законов является линейная связь E с Q . При иных типах двух энергий связь картина не столь наглядна.

Так, например, уравнение $E = E_{\text{max}} - \gamma Q^2$ привело бы к

$$A(\pi) = A \exp \left[\frac{-\delta E_{\text{max}}}{RT} \right] \exp \left[\gamma \delta (RT) \left(\ln \frac{\pi}{\pi_0} \right)^2 \right].$$

Сходным образом уравнение $E = E_{\text{max}} - \gamma \exp(3Q)$ привело бы к

$$A(\pi) = A_0 \exp \left[\frac{-\delta E_{\text{max}}}{RT} \right] \exp \left[\frac{\gamma \delta \left(\frac{\pi}{\pi_0} \right)^{-3RT}}{-RT} \right] = A'_0 \exp \left[\alpha_1 \left(\frac{\pi_0}{\pi} \right)^{3RT} \right]. \quad (14)$$

Чем резче E падает с ростом Q , тем резче зависимость активности от π . Опытное изучение этой зависимости для обратимого отравления является тем самым методом изучения связи E с Q . Представляется весьма актуальным изыскание случаев аномально резкой и аномально слабой зависимости A от π , не совместимых с уравнениями (2) и (5). Это изучение следует вести при больших вариациях A , так как при небольших изменениях Q линейная зависимость E от Q является хорошим приближением для других видов функциональной связи.

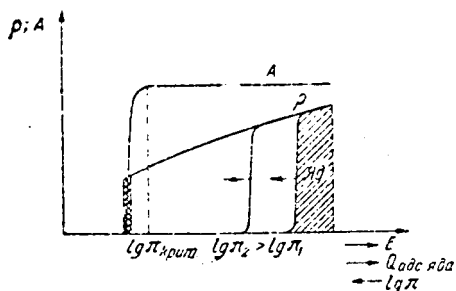
В какой мере распространены случаи применимости этой формулы в более широких пределах, может показать только опыт. Первые указания на существование линейной антибатной связи между энергией активации и тепловым эффектом процесса содержится в работах Бренстеда по механизму полного катализа в растворах [7]. Из качественных соображений о влиянии температур реакции на энергию активации Поляни пришел к линейной зависимости такого же типа для E и Q , реакций сходных молекул и реакций в растворах [8]. Тем самым перенес эту зависимость на поверхностные реакции [9]. Однако следует с осторожностью пользоваться выводами, полученными столь умозрительным путем, особенно, когда вопрос идет о таких сложных соотношениях, как энергия активации определенного процесса и теплота адсорбции некоторой посторонней молекулы.

Переходим к концентрационным изотермам при блокировке, начинающейся с наименее активных участков. В этом случае заполнение при росте давления будет распространяться зонально, двигаясь в направлении контролирующей полосы.

Когда эта полоса расположена неподвижно у противоположного края распределения, в большом интервале давлений контролирующая полоса будет оставаться пустой и в силу этого активность практически не будет уменьшаться (фиг. 4).

При экспоненциальном спаде k с ростом E увеличению на $2RT$ соответствует падение константы скорости в 7,3 раза; увеличению на $4RT$ соответствует падение той же константы в 53 раза. Приближенно контролирующей полосе можно приписать ширину в $3RT$ по E . Когда середина пограничной полосы, отделяющей занятые участки от пустых,

будет на таком же расстоянии от края, начнет чувствоваться отравление, которое делается значительным, когда $E_{гр.}$ будет на $1,5 RT$ отличаться от $E_{min.}$



Фиг. 4. Последовательные заполнения разных частей распределения по E и изменение активности с логарифмом давления обратимо адсорбируемого яда

литического процесса не интересны все участки, лежащие далеко от $E_{min.}$ и весь эффект отравления связан с блокировкой сравнительно узкой группы участков. Это — очередной пример имитации неоднородными поверхностями поведения однородных поверхностей.

Следующее приближение потребовало бы интегрирования в пределах нескольких RT выражения:

$$\frac{H_{E_0} e^{-E/RT}}{1 + a_0 \pi_e + Q/RT},$$

в котором $E = E(Q)$. Даже в простейшем случае

$$E = E_{min} + \gamma Q$$

это не приводит к квадратуре. Поэтому ограничимся указанием на то, что наличие широкого неактивного «хвоста» совершенно не чувствуется вначале, пока $a_{гр} \ll 1$, а в конце при $a_{гр} \gg 1$ «хвост» может приводить к небольшим отклонениям показателя при π от единицы.

По-иному обстоит дело при подвешенной границе (фиг. 5). В этом случае, сначала для некоторого π_{min} присутствие яда практически не чувствуется, а затем начинается обычное отравление по закону

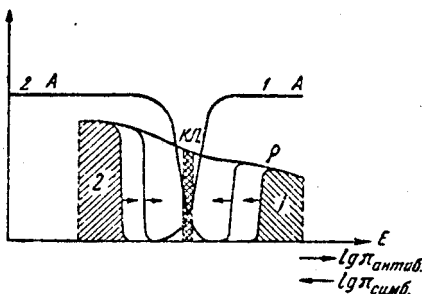
$$A = \frac{A}{\pi^m}.$$

Выводы

Выше описаны основные особенности барических изотерм отравления при упорядоченном размещении яда. В одном предельном случае отравления, начинающегося с блокировки наиболее активных уча-

с очень малым значением коэффициента $a_{гр}$. Уравнение (15) в целом должно не плохо передавать закон отравления, так как фактически для ката-

$$A_{гр} = \frac{A}{1 + a_{гр} \pi} \quad (15)$$



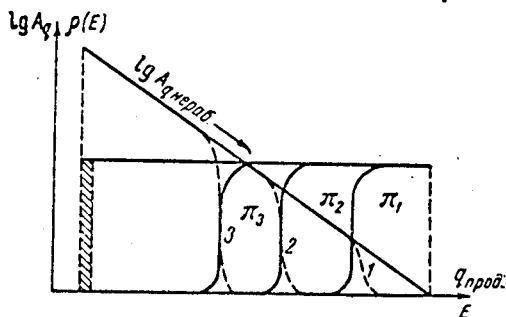
Фиг. 5. Последовательные заполнения разных частей распределения $p(E)$ при подвешенной контролирующей полосе и коррелированном распределении обратимо адсорбируемого яда и влияние этого поглощения на активность: 1 — блокировка начинается с максимальных E , т. е. E_k и Q — симбаты; 2 — блокировка начинается с минимальных E , т. е. E_k и Q — антибаты

стков, тип функции распределения оказывается несущественным и конкретный вид зависимости активности от парциального давления контактного яда определяется видом функциональной связи между изменением энергии активации контактного процесса при переходе от участка к участку и изменением теплоты адсорбции при этом переходе. Простейшей линейной зависимости E от Q соответствует обратная пропорциональность активности некоторой степени от π яда. Условием появления движущейся контролирующей полосы является $\gamma < 1$. Поэтому при поддержании всех остальных концентраций постоянными показатель степени при π не может превышать единицу. При более резкой зависимости E от Q делается более резкой и зависимость A от π . Тем самым точный вид функции $A(\pi)$ оказывается интересным индикатором энергетических взаимоотношений, имеющих место на поверхности.

Второй предельный случай отравления блокировкой, кончающейся на наиболее активных участках, характеризуется более или менее широкой областью π , не влияющих на A , и своеобразными критическими π , при которых отравление делается заметным, имитируя лангмюровское уравнение блокировки однородных поверхностей. Характерно, что такая блокировка, не влияющая прямо на величину активности, способна проявиться при некоторых условиях. В частности, для контактных процессов, идущих с самоотравлением, наличие на распределении зоны, занятой ядом, должно приводить к своеобразным перегибам кинетических кривых, вроде изображенных на фиг. 6. Вероятно, такого рода эффекты можно получать для низкотемпературного окисления окиси углерода на двуокиси марганца или на закиси никеля [10,11].

Третий тип коррелированной блокировки — это блокировка, начинающаяся с края неоднородной поверхности, на которой при каждом значении концентрационного произведения π_i работает определенная контролирующая полоса, меняющая свое положение при изменениях π_i и температуры. В этом случае до определенного значения π имеет место скрытое отравление, требующее для своего проявления изменения внешних условий. По достижении определенного диапазона π , тем более низкого, чем ниже температура, начинается отравление по законам, типичным для блокировки, поражающей наиболее активные центры, причем изменяется кинетика и общий характер процесса. Все сказанное выше о барических изотермах отравления полностью применимо и к концентрационным изотермам.

К трем охарактеризованным выше типам барических (концентрационных) изотерм отравления блокировкой следует добавить серию кон-



Фиг. 6. Зависимость активности контакта от количества яда в логарифмической шкале для равномерного распределения. Сплошная прямая относится к отравлению свежего контакта, пунктирные ветви 1, 2, 3 изображают круто спадающую часть весовой изотермы отравления, начинающуюся с момента вхождения контролирующей полосы в область распределения, занятую ядом, оставшимся от предыдущей работы контакта

$$G_2 > G_3 > G_1$$

центрационных изотерм для не коррелированной блокировки, которые, в противоположность весовым изотермам, для блокировки этого типа чувствительны к типу функции распределения по Q .

Таким образом, барические (концентрационные) изотермы отравления в некоторых отношениях противоположны весовым и характер каждой из этих двух изотерм определяется разными факторами. В связи с этим особенно перспективно сопоставление весовых и концентрационных изотерм для одних и тех же систем, и следовало бы принять за правило при обратимом отравлении параллельно и независимо измерять количество поглощенного яда и его равновесное давление. При уровне современного физико-химического эксперимента это не представляет серьезных трудностей, а такие работы, несомненно, сильно продвинули бы наше понимание процессов, происходящих при отравлении блокировкой.

Институт физической химии
АН СССР

Поступило
28. VIII. 1947

ЛИТЕРАТУРА

1. С. З. Рогинский, Изв. АН СССР, ОХН (1944).
2. С. З. Рогинский, ДАН 47, 497 (1945).
3. С. З. Рогинский, ЖФХ 22, 7 (1948).
4. С. З. Рогинский, Изв. АН СССР, ОХН (1948).
5. С. З. Рогинский, ЖФХ 19 (1945); Изв. АН СССР ОХН 14 (1945); ДАН 45, 65, 206 (1944).
6. С. З. Рогинский, ДАН 47, 679 (1945).
7. I. N. Brønstedt, Z. phys. Chem. 102, 169 (1922); I. N. Brønstedt, K. I. Pedersen, Z. phys. Chem. 108, 185 (1924); S. Glasstone, K. Laidler, H. Eyring, The Theory of Rate Processes.
8. M. G. Evans and M. Polanyi, Trans Far. Soc. 34, 11 (1938).
9. М. И. Темкин, ЖФХ 15, 296 (1941).
10. С. З. Рогинский и Я. Б. Зельдович, Acta Phys.-Chem. 1, 545—595; С. Ю. Елович, С. З. Рогинский, ЖФХ 677 (1937).
11. С. З. Рогинский и Т. Ф. Целинская, ЖФХ 18, 477 (1944); Т. Ф. Целинская, Ин-т хим. физ. Диссертация, 1944.