

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Б. П. БРУНС

О ВЛИЯНИИ РЕАКЦИИ НА КАТАЛИЗАТОР

(Представлено академиком А. Н. Фрумкинм 5 I 1951)

1. Одной из основных проблем в области гетерогенного катализа является установление зависимости между строением катализатора и его каталитической активностью. Многими работами последнего времени установлено, что поверхность твердых катализаторов, как правило, неоднородна. Последнее привело к возникновению понятия об «активных участках», которые в большинстве случаев трактуются либо как дефекты или напряжения кристаллической решетки катализатора, либо как аморфные группировки атомов или молекул на его поверхности. При этом, как само собой разумеющееся, предполагается, что эти «активные участки», возникшие в процессе формирования катализатора, сохраняются при перемене условий его работы, т. е. при изменении концентраций реагирующих компонентов, давления и температуры, если она не превышает определенного предела. Однако в литературе все чаще приводятся случаи, показывающие, что во многих каталитических процессах изменение условий работы катализатора сопровождается значительными изменениями его. Для ряда каталитических процессов, как мы уже отмечали⁽¹⁾, существует определенное динамическое равновесие между катализатором и компонентами протекающей на нем реакции. Изменения, претерпеваемые катализатором под действием реакции, могут касаться как состава твердой фазы, так и ее строения. В настоящее время описан уже ряд примеров таких обратимых изменений состава твердой фазы катализатора⁽¹⁻⁵⁾ и механизм этих явлений во многих случаях достаточно освещен. Менее изучено действие реакции на строение катализатора.

Настоящая статья является попыткой найти причины изменения строения катализаторов под действием протекающей на них реакции.

2. Значительное изменение массивных металлических катализаторов в процессе их работы уже отмечалось неоднократно⁽⁶⁻⁸⁾, однако механизм этого явления не был изучен. В последнее время С. З. Рогинским и А. Б. Шехтер с помощью электронного микроскопа были получены интересные данные по действию реакции на катализатор. Эти исследования показали, что при окислении водорода на полированной пластинке палладия последняя становится неровной и на ней отчетливо видно образование граней⁽⁹⁻¹¹⁾. Аналогичные явления образования граней с определенными кристаллографическими индексами наблюдались при окислении водорода на шариках из монокристаллов меди⁽¹²⁾. В последнем случае было ясно показано, что перестройка поверхности ведет к образованию граней октаэдров (111). Следовательно, при протекании указанных каталитических процессов атомы металла приобретают подвижность, что приводит к образованию граней,

которые, надо полагать, более устойчивы, чем случайная шероховатость поверхности, вызванная полировкой.

Кристалл металла, атомы которого приобрели подвижность, должен стремиться к равновесной форме, определяемой положением Гиббса⁽¹³⁾, согласно которому общая поверхностная энергия кристалла

$$F = \sum_1^N \sigma_i S_i \quad (1)$$

(где σ_i — удельная поверхностная энергия граней с определенными индексами, а S_i — величина их поверхностей) должна быть минимальной при данном объеме кристалла. Форма (габитус) кристалла любого соединения, как известно, не является неизменной и зависит от окружающей его среды^(13–15). Это вызвано тем, что σ_i для различных граней меняется неодинаково с изменением окружающей среды. Последнее согласно уравнению (1) приводит к изменению величин S_i . При определенных соотношениях между σ_i различных граней некоторые из них могут полностью исчезнуть, что совершенно изменит форму кристалла.

Наиболее полно изучено влияние окружающей среды на форму кристаллов при образовании их из растворов. В настоящее время известно много примеров изменения формы кристаллов различных соединений в зависимости от растворителя, из которого они выделяются, или от добавок посторонних веществ при кристаллизации из одного и того же растворителя. В одной из приведенных выше работ⁽¹⁵⁾ подробно разобраны условия перехода одной формы кристалла в другую на примере куба и октаэдра.

3. В ряде работ последнего времени доказано, что каталитические активности различных граней кристалла сильно отличаются друг от друга. Так, было установлено⁽¹²⁾, что при окислении водорода на меди грани октаэдра (111) обладают активностью, в несколько раз превышающей активность граней куба (100). При другом каталитическом процессе (разложении окиси углерода на никеле $2\text{CO} = \text{C} + \text{CO}_2$) активны только грани (111), а остальные грани (100), (110) и др. практически не ускоряют эту реакцию⁽¹⁶⁾. Относительная активность граней зависит от катализируемой реакции. При восстановлении хлористого кобальта муравьинокислым калием на меди грани (111) обладают наименьшей активностью, а грани (210), (310), (321) и (320) — наибольшей⁽¹⁷⁾.

Эти данные дают право рассматривать поверхность катализатора не как набор большого количества типов активных участков, подчиняющихся статистическим законам, а как сумму элементов поверхности микрокристаллов, обладающих определенными значениями активности. В таком случае активность катализатора можно выразить как сумму активностей его граней:

$$A = \sum_1^N a_i S_i, \quad (2)$$

где a_i — активность единицы поверхности грани определенного индекса, S_i — величина поверхности этих граней.

Следовательно, при небольшом числе граней, обычно наблюдаемом в кристалле, поверхность катализатора должна обладать незначительным числом типов активных участков⁽¹⁸⁾.

4. Изложенные данные позволяют сделать некоторые выводы о работе твердого катализатора, которые относятся в первую очередь к процессам, вызывающим подвижность его атомов во время реакции.

В этих условиях кристалл должен приобрести форму, удовлетворяющую положению Гиббса (13). Естественно, что эта форма должна зависеть от окружающей кристалл газовой фазы, так как адсорбция ее компонентов при стационарном течении процесса будет неодинакова на различных его гранях. Изменение условий протекания реакции вызовет изменение соотношения между σ_i граней, что приведет к изменению формы кристалла, а следовательно, и его активности, определяемой величинами поверхностей различных граней. Энергия активации и предэкспоненциальный фактор, полученные из опытных данных, которыми обычно характеризуют каталитический процесс, также могут сильно отличаться от истинных значений.

При таком протекании каталитического процесса понятие о постоянно присущих катализатору «активных участках» лишено смысла. Поэтому теории, стремящиеся объяснить активность катализатора нарушениями решетки катализатора или группировками атомов на его поверхности, не применимы к описанным нами случаям.

Следует отметить одну отличительную черту некоторых систем кристалл металла — газ по сравнению с системами кристалл — насыщенный раствор. В последнем случае кристалл приобретает равновесную форму только при росте. Кристалл неравновесной формы, помещенный в насыщенный раствор при постоянной температуре, не меняет своей формы, т. е. не происходит роста одних граней за счет других. Этот факт объясняют тем, что рост кристалла происходит послойно и для начала образования нового слоя требуется дополнительная энергия (14).

В металлических кристаллах при протекании на них каталитической реакции в определенных условиях имеет место рост одних граней за счет других. Перестройка формы кристалла не связана обязательно с протеканием на нем реакции, а может происходить в присутствии одного газа, обладающего большой адсорбируемостью на данном металле. Так, на серебре в присутствии кислорода и при повышенной температуре наблюдается образование граней (111) за счет других граней. В атмосфере азота описанное явление не имеет места (21). Следовательно, наличие одного кислорода уже сообщает подвижность атомам серебра.

Столь различное поведение кристаллов в насыщенном растворе и металлов в присутствии некоторых газов вызвано, вероятно, следующей причиной. Первичной стадией каталитического окисления водорода на большинстве металлов является активированная адсорбция кислорода, с которым затем реагирует молекула водорода при прямом ударе из газовой фазы. Если бы адсорбция кислорода происходила без нарушения поверхностных слоев кристаллической решетки металла, было бы очень трудно понять возникновение подвижности атомов металла. Однако эта подвижность становится понятной, если допустить, как это делает ряд авторов, изучавших различными методами поверхностные слои металлов при адсорбции на них кислорода (19, 20), что некоторое количество атомов последнего «подползает» под поверхностные атомы кристалла и таким образом отделяет их от основной массы металла. При последующей десорбции кислорода отделившиеся атомы металла не обязательно сядут на свое прежнее место, что и может обеспечить их миграцию по поверхности.

Весьма вероятно, что явление перестройки формы кристалла, отмеченное при некоторых каталитических процессах на металлах, будет обнаружено и на других катализаторах, с иными типами кристаллических решеток. С другой стороны, возможно, что в ряде гетерогенных каталитических процессов такие изменения катализатора вовсе не имеют места или протекают крайне медленно. В последнем случае они сказываются только по истечении длительного срока в виде «утомления» или «разработки» катализатора, нередко наблюдаемых на

практике. В настоящее время еще трудно сказать, насколько это явление широко распространено в гетерогенном катализе.

Приведенный материал показывает, что нельзя рассматривать оторванно катализатор от протекающей на нем реакции. Недочет этого может привести к неверным выводам при установлении зависимости между строением катализатора и его активностью.

Поступило
4 I 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. П. Брунс, ЖФХ, 21, 1011 (1947). ² C. Wagner u. Hauffe, Zs. f. Elektrochemie, 44, 172 (1938). ³ Г. К. Боресков, ЖФХ, 14, 1337 (1940). ⁴ Н. А. Шурмовская и Б. П. Брунс, ЖФХ, 14, 1183 (1940). ⁵ Л. М. Глуховская и Б. П. Брунс, ЖФХ, 28, 794 (1948). ⁶ W. A. Bone and R. V. Wheeler, Phil. Trans. Roy. Soc. London, A, 206, 1 (1906). ⁷ С. Ю. Елович и В. Розинг, Проблемы кинетики и катализа, в. 3, 449 (1937). ⁸ F. Fischer u. Bahr, Gesam. Abhandl. zur Kenntniss der Kohle, 8, 255 (1924—1927). ⁹ А. Б. Шехтер, Проблемы кинетики и катализа, в. 6, 137 (1949). ¹⁰ С. З. Рогинский, И. И. Третьяков и А. Б. Шехтер, ЖФХ, 23, 50, 1150 (1949). ¹¹ А. Б. Шехтер и И. И. Третьяков, ДАН, 72, 551 (1950). ¹² H. Leidheiser and A. Gwathmey, Journ. Am. Chem. Soc., 70, 1200 (1948). ¹³ А. Е. Шубников, Б. Б. Флинт и Г. Б. Бокий, Основы кристаллографии, изд. АН СССР, 1940, стр. 47. ¹⁴ А. В. Шубников, Образование кристаллов, изд. АН СССР, 1947, стр. 50. ¹⁵ A. F. Wells, Phil. Mag., (7) 37, 184, 217, 605 (1946). ¹⁶ H. Leidheiser and A. Gwathmey, Journ. Am. Chem. Soc., 70, 1206 (1948). ¹⁷ H. Leidheiser and R. Milkheim, *ibid.*, 71, 1122 (1949). ¹⁸ Б. П. Брунс, Проблемы кинетики и катализа, в. 7, 436 (1949). ¹⁹ Р. Х. Бурштейн, М. Д. Сурова и И. А. Зайденман, ЖФХ, 24, 214 (1950). ²⁰ П. Д. Данков, Проблемы кинетики и катализа, в. 6, 142 (1949). ²¹ B. Charlmers, R. King and R. Shuttleworth, Proc. Roy. Soc., A, 193, 465 (1948).