

КРИТИКА И БИБЛИОГРАФИЯ

П. Д. ДАНКОВ и А. В. ФРОСТ

О РАБОТАХ В ОБЛАСТИ ТЕОРИИ АКТИВНОСТИ КАТАЛИЗАТОРОВ С. З. РОГИНСКОГО [1]

В течение последних шести лет в советской химической печати появились ряд статей С. З. Рогинского, затрагивающих актуальные вопросы теории активности катализаторов. Ввиду того, что эти статьи предназначены автором служить в качестве теоретического руководства для практиков, разрабатывающих технику приготовления катализаторов (см. статьи в ИХХ), но вместе с тем содержат неправильные установки и ошибки, мы считаем своевременным сделать о них некоторые замечания в печати.

Основной недостаток рассматриваемых работ [1] — в отсутствии собственной или заимствованной точки зрения их автора на реальную структуру активной поверхности. Отсюда мистически звучащее утверждение его об «общей задаче создания пересыщенной системы неизвестного типа...» [2]; отсюда же выдвигенные ошибочного и противоречащего собственным наблюдениям автора обобщения о пересыщенности катализаторов, как признаке их активности; той же причиной определяются высказывания мало дающего объяснения изменения активности катализатора — при добавке примесей — изменением теплоты активации и т. д. На протяжении 28 страниц статьи «Активные контакты» [3] автор старается уклониться от определения строения активной поверхности, а в другой статье — «Теории приготовления катализаторов» [4] даже пишет: «При существующем уровне теории активной поверхности желательно возможно меньше связывать теорию приготовления катализаторов с конкретной моделью активной поверхности...» [5]. В этой фразе, как и во многих разделах цитированных статей, видна попытка возродить старый уже отживший — и, кстати сказать, принесший большой вред — феноменологический метод исследования, отвержением которого был, например, Оствальд. Правда, автор с некоторой долей иронии допускает, что «... почти каждый самостоятельный исследователь, занимающийся катализом, имеет свою модель активной поверхности и, в зависимости от тех или иных приводящих обстоятельств, отдает предпочтение ребрам и вершинам микрокристалликов, образующих поликристаллический агрегат, границам срастания кристалликов, щелям, нарушениям нормальной структуры решеток, атомам, не уложившимся в решетку и торчащим на последней или адсорбированным на манер своеобразного газа и т. д.» [6]. Предоставляя самостоятельным исследователям пользоваться безвредными игрушками — моделями, автор идет другим «рациональным» путем — без моделей, который в результате оказывается неудовлетворительным.

В истории развития науки метод гипотез и моделей сыграл выдающуюся роль. Отмечая значение гипотезы в процессе установления нового закона природы, Ф. Энгельс пишет: «Если бы мы захотели ждать, пока очистится материал для закона, то пришлось бы до того момента отложить теоретическое исследование, и уже по одному этому мы не получили бы никакого закона». («Диалектика природы», ГИЗ, 1930, стр. 5).

Не увеличивая числа цитат из высказываний создателей современной науки, укажем только на то, что в тех случаях, когда творческие деятели науки делали попытку анализа путей научного творчества, они всегда уделяли основное внимание научным моделям и конкретным гипотезам.

Неправильная основа, на которую опирается С. З. Рогинский в своих статьях об активной поверхности и о приготовлении катализаторов, приводит его к целому ряду ошибочных заключений.

Начнем с высказываний С. З. Рогинского по вопросу о роли дисперсности, катализатора в явлениях максимума каталитической активности. Роль дисперсности он пытается [7], [8] свести к нулю неподкрепленными фактами, замечаниями, пренебрегая большим количественным материалом, накопленным различными исследователями [9], [10], [11]. Не пытаясь раскрыть внутреннюю связь между дисперсностью и структурой катализатора, С. З. Рогинский утверждает: «... при увеличении средней дисперсности за счет пересыщения реакции в наиболее простом случае должна расти не только общая, но и удельная активность поверхности за счет параллельного роста основного типа нарушений в смысле влияния на активность» [12]. Как видно из цитаты, здесь С. З. Рогинский вуалирует конкретную модель активной поверхности, ограничиваясь упоминанием о некоем таинственном «основном типе нарушений в смысле влияния на активность».

Исходя из модели активного комплекса, которая была предложена А. А. Баландиным в его мультиплетной теории катализа [13], можно найти [14] определенные основания для существования максимума каталитической активности по дисперсности: на мелких кристаллах активный комплекс не может быть реализован ввиду малой поверхности граней. Поэтому до некоторой предельной дисперсности суммарная активность кристалликов, например, 1 г катализатора, как легко понять, будет расти вместе с дисперсностью. В области же очень малых размеров кристалликов, несмотря на продолжающийся рост общей поверхности, возможность для реализации активных комплексов на малых гранях будет резко уменьшаться и в пределе приведет к полному исчезновению активности. Как будто эта точка зрения, а также ее модификация, просто приводит к выводу, что дело не в монотонном росте поверхности катализатора, а в качественных возможностях для расположения активного комплекса на гранях кристалликов. Несмотря на простоту этих соображений, С. З. Рогинский их не принимает и продолжает доказывать, что дисперсность, хотя и растет с пересыщением, как и «основной тип нарушений в смысле влияния на активность», но никакого влияния на качественные изменения катализатора не имеет; при этом он не видит того, что изменение дисперсности есть явление сложное, приводящее сначала к количественному изменению отношения активных мест, а в случае предельных значений дисперсности — к качественным сдвигам.

Непонимание роли дисперсности в количественных и качественных особенностях катализатора, проявленное С. З. Рогинским, частично связано с его данными и данными его сотрудников [15] о максимуме каталитической активности металлических слоев в зависимости от количества газовых включений (O_2 , N_2 , H_2), предварительно вводимых в слои. Для С. З. Рогинского единственным объяснением роли газовых включений является слово: «протравливание». Понятно, что частое употребление этого слова не дает сдвига в теории катализаторов. Больше того, сами опыты дают только дополнительный материал к эмпирическим наблюдениям Вильштеттера [16] об активирующем действии малых газовых примесей, а также к данным Бредига и Аллионо [17] о дезактивирующем влиянии большого количества примесей газов. Из совокупности наблюдений только что упомянутых авторов непосредственно вытекает понятие о максимуме активности в зависимости от примеси. Этого же нужно было ожидать также из общего материала о смешанных катализаторах. Опыты С. З. Рогинского, вероятно, могут быть приняты во внимание наряду со многими другими, относящимися к смешанным катализаторам. Вопросы дисперсности в них совсем не затронуты, и роль дисперсности они не могут осветить. Мы не можем согласиться с тем, что данные об активности тонких слоев металлов с примесями газов являются крупным вкладом в теорию катализа или в теорию приготовления катализаторов, так как они, так же как и другие данные о смешанных катализаторах, продолжают выдвигать задачу о роли активаторов или промоторов, но не решают ее. Нельзя же считать за решение задачи предположения С. З. Рогинского о том, что примесь понижает теплоту активации. Это предположение почти равносильно утверждению о том, что активность катализатора возрастает ввиду возрастания его активных свойств. Такого же типа объяснение С. З. Рогинского для максимума каталитической активности в зависимости от примеси: оказывается, можно *предположить*, что теплота активации вдруг начинает возрастать, а поэтому активность падает. Чтобы сделать такое объяснение более похожим на объяснение, С. З. Рогинский *предполагает*, что реакции многостадийны, и затем что в точке максимума начинает преобладать стадия с большой теплотой активации. Все эти предположения С. З. Рогинский заключает фразой: «Таковы кинетические предпосылки появления резкого максимума активности по γ^* » [18], полагая, что нагромождение предположений об изменении активации приближает его к пониманию природы максимума активности в зависимости от содержания примесей.

После указанных рассуждений о «непосредственном влиянии промотирующих включений на теплоту адсорбции и активации» [19] С. З. Рогинский признается,

* γ^* — доля примен.

что им ничего не объяснено: «Остается открытым вопрос о механизме, обеспечивающем такое влияние примесей на энергетические характеристики адсорбционного процесса» [20]. Впрочем, вслед за этим заявлением автор излагает «догадки» о механизме явления, хотя и не может ни одну из них уверенно обосновать и принять даже в виде своей рабочей гипотезы. Простейшие модельные представления о росте числа наиболее активных элементов кристаллической поверхности, которого следует ожидать в случае чужеродных добавок к кристаллизующемуся веществу катализатора, ошибочно отвергаются С. З. Рогинским на том основании, что «Простое увеличение числа активных участков, пропорциональное γ , привело бы к увеличению предэкспоненциального множителя без изменения энергии активации. Активность возрастала бы лишь линейно или еще более медленно с увеличением γ » [21]. В таком рафинированном виде указанная цитата вообще не требует обоснования. И еще заранее выдвинута ошибочная предпосылка, которую без всякого труда автору удается осудить. Однако вместе с этой предпосылкой С. З. Рогинский между строк думает осудить и идею об относительном росте числа активных мест вместе с дисперсностью. Если бы он имел свою собственную точку зрения на структуру катализатора и не удалился бы от действительности в области ошибочных обобщений или безрезультатных предположений, то он не просмотрел бы фундаментального факта о повышении общей дисперсности частиц при добавке чужеродных частиц к основному веществу катализатора и, в особенности, факта повышения при этом устойчивости как его дисперсности, так и активности. С другой стороны, С. З. Рогинский не должен был упускать из виду, что поверхность каждого из многих кристаллов, составляющих катализатор, является принципиально гетерогенной и может содержать широко упоминаемое число активных элементов без изменения своей геометрической величины [22]. Элементарный подсчет показывает возможность быстрого роста числа более активных элементов кристалла при условии лишь рельефа его поверхности без значительного или совсем без изменения ее величины.

Однако повышение общей или поверхностной дисперсности приводит не только к увеличению числа более активных мест, при этом резко возрастает и отношение числа более активных мест к числу слабо активных элементов поверхности. Понятно, что изменение указанного отношения будет приводить и к изменению экспериментально измеряемой теплоты активации¹.

Приведенные выше соображения о максимуме каталитической активности в зависимости от степени дисперсности целиком могут быть отнесены к явлению максимума активности в зависимости от поглощенного катализатором газа. Достижение предельной общей или поверхностной дисперсности, возникающей за счет прекращения роста кристаллов под влиянием примесей, приводит к тому, что на мельчайших структурных элементах поверхности кристалла невозможна реализация активного комплекса. Это и вызывает резкое снижение каталитической активности.

Известно, что в сложном явлении катализа могут раскрываться и другие стороны воздействия активатора на качество активной поверхности, тем не менее при построении реальной теории обойтись без описанных соотношений невозможно, в силу этого безаппелляционное осуждение С. З. Рогинским геометрических и дисперсных соотношений, конечно, является в основе своей неудовлетворительным.

Обратим внимание на более второстепенные недостатки статьи С. З. Рогинского «Активные контакты...» [3]. На стр. 1 имеется обобщение «...Общепринятые теории связывают активность катализатора с различными видами отклонений структуры твердого тела от идеального состояния...». Такое обобщение в общем правильно, если предполагать под идеальным состоянием твердого тела ту по необходимости искусственную структуру, которая приписывается твердому телу современными (незаконченными) теориями кристаллической решетки. Но далее (стр. 2) С. З. Рогинский говорит: «Продолжая ту же классификацию, мы химическими нарушениями будем называть структуры, у которых химический состав твердой фазы в целом отличается от термодинамически наиболее устойчивого, каковыми в большинстве случаев является состав соответствующий стехиометрии». Отсюда необходимо сделать заключение, что под идеальной структурой твердого тела автор разумеет термодинамически устойчивое состояние и тогда приходится возражать против вышеуказанного обобщения, так как его справедливость оказывается относительной и требует великий раз конкретного анализа.

¹ Вопрос об изменении энергии активации с изменением распределения активных мест на поверхности катализатора имеет общее значение и требует специального анализа. Однако уже предварительное рассмотрение показывает, что экспериментально измеряемая энергия активации оказывается сложной величиной, определяемой также и отношением чисел активных мест разного рода. Ее численное значение представляет величину, лежащую между значениями энергий активации наиболее и наименее активных мест.

Активность катализатора прежде всего определяется специфичностью его атомно-молекулярной природы. Это вытекает из обширного материала, добытого с помощью эксперимента и конкретно определяется современной теорией гетерогенного катализа [13, 23]. Существование указанной специфичности не является признаком, определяющим необходимость термодинамических отклонений от состояния равновесия структуры катализатора. Более того, установление специфичности представляет собой обобщение, выведенное из наблюдений специфичных свойств, не зависящих от входящих условий, в которых находится твердое тело—катализатор. Поэтому утверждение необходимости отклонений в этом смысле оказывается неверным, так как изменение природы катализатора может привести к потере его специфической активности. Противоречие выявляется и при применении определения С. З. Рогинского к явлению максимума каталитической активности как в зависимости от степени дисперсности, так и в зависимости от количества примеси. В области высокой степени дисперсности или при некотором предельном количестве примеси имеет место максимум активности. Из этого факта вытекают два заключения: 1) отклонение структуры катализатора от термодинамически равновесной повышает каталитическую активность и 2) еще большее отклонение снижает ее. Как это согласовать с обобщением С. З. Рогинского?

В приведенной цитате [3] (со стр. 2) заключается еще одна принципиальная ошибка. Там говорится о «химических нарушениях», очевидно, являющихся носителями активных свойств катализатора, и «внешних состав», отличающийся от состава термодинамически устойчивой твердой фазы. Неверность подобного утверждения хорошо видна на примере активирования металлического катализатора кислородом. В большинстве случаев примесь кислорода, в условиях работы катализатора, состоит в химической связи с небольшой частью металла, и смесь металла и оксида будет находиться в состоянии, обычно отвечающем термодинамическому равновесию.

На той же стр. 2 [3] С. З. Рогинский, неосмысливший очевидную возможность прямого исследования структуры катализатора, решил заменить исследование подлинной структуры под придуманные им «условия»: 1) существовании «вообще» данной структуры (или даже хотя бы ее правдоподобности), 2) возможности появления данной структуры в условиях образования катализатора, 3) установление наличия для этой структуры каталитических свойств и 4) достаточной ее устойчивости. К этим условиям мы могли бы добавить еще много таких же, не менее «фундаментальных» звучавших и вместе с тем в условиях научного анализа мало полезных. Однако все они могут быть заменены абсолютно достоверным условием: предполагаемая структура не должна противоречить здравому смыслу. Несмотря на то, что С. З. Рогинский в своих «условиях», в сущности говоря, апеллировал к здравому смыслу, тем не менее в результате применения условий он пришел к неудовлетворительным заключениям. Так, путем необоснованных рассуждений о неодоказуемости выполнения третьего условия «нарушений физического типа» и выполнения его для химических неоднородностей он приходит к выводу, что стоит говорить только о химических неоднородностях как носителях активных свойств катализатора. Читатель не должен думать, что С. З. Рогинский показал с необходимой четкостью свою модель химической неоднородности. Он ограничился указанием на общезвестный факт: некоторые примеси к основному материалу катализатора увеличивают его активность. Физической картины он не дает, и ему не удается также «получить нарушения определенного типа в чистом виде», чтобы их спокойно и основательно рассмотреть, подобно тому как не удается ему рассмотреть нарушений физического типа. Почему же С. З. Рогинский так настойчиво, на протяжении многих страниц, проводит мысль о реальности, правдоподобности «химических нарушений», как носителей каталитических свойств, и почему старается избежать «физические нарушения» на степень второстепенного фактора, играющего малую роль в катализе? Конечно, это является результатом простого недоразумения. С. З. Рогинский не мог остановиться—повидимому, из осторожности—на какой-либо конкретной модели катализатора. Решившиеся анализировать вопрос без модели, он сделал из своих наблюдений [15] то безупречное заключение, что качество катализатора измеримо меняется с изменением добавки примеси чужеродного вещества. Это заключение, которое легко можно вывести из данно проведенных опытов со смешанными катализаторами, представляет собой эмпирический факт, из которого без дополнительных гипотез модели не получается. Однако С. З. Рогинский, назвав смешанный катализатор «химической неоднородностью» (парушением), решил, что задача по построению модели уже решена и несложно с помощью микроскопа или какого-либо другого прибора «физические нарушения» не только измерить, но и рассмотреть, вельзи, а количество примеси измерить нетрудно, то правдоподобными и реальными оказывается «химические неоднородности». Недоразумение очевидно: С. З. Рогинский пользуется для установления реальности «химической неоднородности» одной меркой, а для «физических нарушений»—другой. Так как мерки выбирались им самим, то и получился нужный для него результат. Однако нетрудно раскрыть смысл этого неправильного утверждения.

В действительности дело обстоит так: ни физических, ни химических элементов активного комплекса, так же как атомов и молекул, мы пока еще видеть не можем. Однако как в отношении атомов и молекул, которые для нас теперь являются совершенно очевидными реальностями, так и в отношении активных мест мы составили определенный комплекс представлений, оправдываемых опытами. Правда, активные места изучены с меньшим совершенством, различные стороны их поведения не получили того обобщения, которым характеризуется современное учение об атомах и молекулах. Но каждая из выдвинутых в настоящее время моделей активных мест представляет собой описание какой-либо стороны свойств активного комплекса, и потому все они и каждая в отдельности не могут быть отвергнуты по методу С. З. Рогинского. Нам совершенно ясно, что и физическая и химическая стороны строения активного места находится в полной гармонии с основным его свойством вызывать превращение вступающих с ним во взаимодействие частей. Не оставляет сомнения также то, что всякое химическое соотношение в строении активного места имеет свое физическое выражение, как, например, для любого химического индивидуума в твердом состоянии имеет свои кристаллическая форма. Только в этом смысле можно трактовать строение катализатора, а механическое разделение активных мест на «физические» и «химические» неоднородности» приводит только к противоречиям и путанице, как это и можно видеть на примере статей С. З. Рогинского. Никакой новой модели С. З. Рогинский не разработал, ему удалось совместно с сотрудниками подтвердить тот факт, на котором настаивали уже давно Вильштеттер [16], что небольшие примеси чужеродных веществ активируют металлический катализатор. Это обстоятельство неожиданно позволило С. З. Рогинскому признать valide модели активного места неточными, хотя легко показать [22], что без изменения общей поверхности катализатора можно увеличить число активных мест за счет «физического» усложнения рельефа поверхности с помощью частей активатора (промотора). Учитывая подобную возможность, приходится отказаться от неопределенного, но категорического утверждения С. З. Рогинского о несовместимости физических моделей активных мест с данными опыта. Наоборот, следует внимательней рассмотреть эти модели, так же как химические модели, которые нашли себе отражение как в общей теории катализа [24], так и в конкретных случаях, и пойти в их синтезе обобщенную структурную модель активного комплекса. Строение активного комплекса нельзя обозреть каким-либо простым путем, мы не можем увидеть отдельные элементы—носители его физических и химических свойств. Косвенными путями можно с большей или меньшей точностью описать и измерить количество этих элементов для характеристики физических свойств активного комплекса (например, число углов, периметр ребер, величина поверхности), мы можем измерить общую дисперсность катализатора. Однако в результате получаются неточные данные о количестве и качестве физических элементов кристалликов. Для характеристики химических свойств активного комплекса можно измерить количество вводимой в основной материал катализатора примеси. Но и здесь приходится иметь дело с неточностью данных о количестве и качестве элементов активного комплекса, так как химическая примесь будет неравномерно распределяться между объемом и поверхностью кристалликов, часть химической примеси будет затрачена на ограничение роста кристалликов или их граней, часть займет место в самом активном комплексе. Поскольку распределение примеси по указанным элементам твердого тела неизвестно, то и здесь приходится довольствоваться только приближенными характеристиками. Таким образом, количество чужеродной примеси характеризует активный комплекс так же приблизительно и неточно, как и степень дисперсности. Как видно, используя аналогичные по своему характеру мерки, характеризующие активный комплекс катализатора, нам не удастся пойти «критерий» для опорочивания ни «физических», ни «химических» моделей. С сожалением приходится констатировать, что наши методы пока не позволяют нарисовать полной картины активного комплекса, однако теоретический анализ в соединении с опытным материалом все же позволяют, вопреки утверждениям статьи С. З. Рогинского, найти реально возможные пути исследования катализаторов.

Выводы

1. В работах С. З. Рогинского по теории активности катализаторов недооценивается роль модельных представлений, являющихся важнейшим способом материалистического анализа явлений природы и основой для установления физико-химических законов.

2. В этих работах имеется ряд неверных утверждений, из которых следует особо отметить: а) необоснованное истолкование макенума зависимости каталитической активности от дисперсности и содержания примесей, б) механическое разделение активных мест катализатора на «физические» и «химические» без учета их комплексной сущности, в) неоправданная переоценка роли химических свойств по сравнению с физическими свойствами катализатора.

ЛИТЕРАТУРА

1. ЖФХ 15, № 1, 1, 1944; 15, 6, 708 (1944).
2. ЖФХ 15, № 6, 714 (1944).
3. ЖФХ 15, № 1, 1—28 (1944).
4. ЖФХ 15, № 6, 808—729 (1944).
5. ЖФХ. 15, № 6, 710 (1944).
6. ЖФХ 15, № 6, 708 (1944).
7. ЖФХ 15, № 1, 13 (1944).
8. ЖФХ 15, 6, 708 (1944).
9. Н. Д. Даников, ЖФХ 4, № 3, 326 (1933). Каталитическая активность и структура тонких слоев металлов (1936) Ин-т физики АН СССР.
10. Н. Д. Даников и А. А. Кочетков, ДАН (1934) 11, 6, 359—361.
11. А. А. Рубинштейн, Изв. АН СССР, Серия хим. (1938), стр. 815.
12. ЖФХ 15, № 6, 715 (1944).
13. А. А. Баландин, ЖРФХО 61, 909 (1929).
14. Н. Д. Даников, ДАН СССР (1935), III (VIII), № 6, 253—256.
15. ЖФХ 15, № 1, 14—22 (1944).
16. Ber. 1918, 51, 767 и др., Ber. 54, 113 (1921).
17. Z. phys. Chem. 126, 41 (1927).
18. ЖФХ 15, № 1, 24 (1944).
19. ЖФХ 15, № 1, 24 (1944).
20. ЖФХ 15, № 1, 25 (1944).
21. ЖФХ. 15, 25 (1944).
22. Н. Д. Даников, Успехи физ. наук 14, № 1, 63 (1934).
23. Н. Н. Кобозев, ЖФХ 19, № 1—2, 48—71 (1945).
24. См. любые книги по катализу.

Н. Д. ДАНИКОВ и А. В. ФРОСТ

О РАБОТАХ В ОБЛАСТИ ТЕОРИИ ПРИГОТОВЛЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ С. З. РОГИНСКОГО (2)

В современном учении о катализе все более и более расширяется область исследования катализаторов и методов их приготовления. Вместе с тем значительно возросла актуальность задачи по разработке правильной теории приготовления катализаторов, как основы рациональной методики их производства. Прогрессивное развитие элементов этой теории можно обнаружить во многих опубликованных экспериментальных и теоретических исследованиях, часто не посвященных специально вопросам приготовления катализаторов. Нельзя того же сказать о работах С. З. Рогинского, опубликовавшего ряд статей по вопросам теории приготовления катализаторов [1]. Их роль едва ли можно назвать прогрессивной, скорее они запутывают и без этого сложный вопрос. Рассмотрим сперва основную из статей, опубликованную под названием «Теория приготовления катализаторов» [2].

Не следует думать, что в этой статье дано изложение общих теоретических принципов приготовления катализаторов, действительно могущее найти применение. Она могла бы быть полезной как обзорная статья, содержащая общеизвестные данные и обобщения. Что же касается того, представляет ли эта статья шаг вперед в области теории и практики приготовления катализаторов, то приходится сделать отрицательное заключение.

В самом конце статьи С. З. Рогинский делает признание: «Теория (приготовления катализаторов) не охватывает проблемы приготовления катализаторов во всей ее сложности» [3]. Кроме этого, он высказывает ряд других оговорок, делающих честь скромности автора, но не опровергающие нескромности названия статьи.

Мы делаем более широкое дополнение: «Теория» С. З. Рогинского не охватывает даже и того вопроса в области приготовления катализаторов, который он пытался безуспешно разрешить, а именно вопроса о степени активности в зависимости от величин свободной энергии катализатора.

Безусловно, степень активности катализатора зависит от величины его свободной энергии в той мере, в какой она определяет развитие свободной поверхности и ее элементов. Это обстоятельство используется в практике получения высокоактивных катализаторов путем соответствующего подбора материалов и условий приготовления. Теоретически роль свободной энергии катализатора выдвигается уже в первых набросках теории «активных центров» Тэйлора и хорошо подчеркнута в работе Альмквиста и Блэка [4]. Указанные авторы подчеркивают значение свободной энергии катали-