

К ВОПРОСУ О СТАДИЙНОМ КАТАЛИЗЕ

Б. Ш. Брунс

I

В основе любого механизма, предлагаемого для гетерогенно-каталитического процесса, лежит представление об адсорбции как первичной стадии, определяющей переход реагирующей молекулы в активное состояние. При этом почти всегда предполагается, как само собой разумеющееся, что активное состояние адсорбированной молекулы сохраняется неограниченно долгое время и может быть нарушено в результате либо десорбции с поверхности катализатора, либо ее химического превращения.

Вполне законным следствием этого представления является возможность осуществить каталитическую реакцию в две стадии: адсорбции реагирующего соединения на поверхности катализатора и последующей химической реакции. Проведение каталитической реакции в две отдаленные во времени одна от другой стадии мы будем в дальнейшем для краткости называть „стадийным катализом“*.

Первые сомнения в возможности длительного существования адсорбированной молекулы (или атома) в активном состоянии было высказано Пизом и Тейлором [2]. Изучая реакцию соединения водорода с кислородом на металлической меди, они обнаружили резкое падение скорости образования воды по мере протекания реакции. Одновременно с этим наблюдалось накопление кислорода на поверхности катализатора. Для объяснения этого явления ими была выдвинута следующая гипотеза.

Молекула кислорода, адсорбируясь на поверхности катализатора, испытывает деформацию и приобретает способность реагировать с ударяющейся о нее молекулой водорода. Это реакционноспособное состояние кислорода имеет определенный период жизни и нарушается переходом в окись меди, которая теряет способность реагировать с водородом или реагирует с ним со значительно меньшей скоростью. Таким образом, реакция образования воды идет на металлической поверхности с большой скоростью до тех пор, пока поверхность металла не покроется пленкой окиси. Эти исследования были продолжены Ларсоном и Смитом [3] на меди и никеле и привели к тем же результатам.

Взгляды Пиза и Тейлора не обратили в то время на себя внимания. В 1934 г. на физико-химической конференции в Москве вопрос о длительности существования активного состояния адсорбированной молекулы был снова подвергнут обсуждению.

Бурштейн [4], изучая паро-орто-превращение водорода на активном угле, показала, что эта реакция не может протекать через стадию активированной адсорбции водорода, так как активированно-адсорбированный водород травит поверхность катализатора.

* Первые попытки воспользоваться стадийным катализом для раскрытия механизма каталитического процесса встречаются еще у Деберейнера [1], который, изучая открытое им окисление водорода в присутствии платиновой черни, нашел, что „заряжение ее кислородом и последующая обработка водородом приводят к образованию воды“.

Брунс и Аблезова [5], исследуя гидрогенизацию этилена в присутствии платины, нашли, что водород, адсорбированный платиновой чернью, теряет способность реагировать с этиленом.

Ими были выдвинуты два возможных объяснения этого явления. Первое объяснение — аналогичное выдвинутому Пизом и Тейлором для синтеза воды на меди, и второе, заключающееся в том, что водород сорбируется в первую очередь на тех участках платины, которые связывают его наиболее прочно и тем лишают реакционной способности. Гидрогенизация же осуществляется на участках средней активности с меньшей энергией адсорбции.

Рогинский и Зельдович [6], исследуя скорости двух предполагаемых стадий каталитической реакции окисления СО на двуокиси марганца — восстановление поверхности двуокиси марганца и последующее ее окисление, нашли, что последняя стадия протекает со скоростью, в несколько сот раз меньшей, чем каталитическая реакция, и, следовательно, не может ее обеспечить.

Для объяснения этого совершенно неожиданного результата авторы предложили механизм, очень сходный с механизмом окисления водорода на металлической меди, выдвинутым Пизом и Тейлором [2].

Молекула окиси углерода, сорбируясь поверхностью двуокиси марганца, переходит в активное состояние и способна реагировать с ударяющейся о нее из газовой фазы молекулой кислорода.

Если этот удар не наступает в течение некоторого определенного времени после адсорбции, то молекула окиси углерода реагирует с активным участком двуокиси марганца, образуя угольную кислоту. Обратное присоединение кислорода протекает со значительно меньшей скоростью, так что такой процесс выводит активный участок из строя. Следовательно, каталитический процесс должен сопровождаться постепенной потерей активности катализатора, что и наблюдается на опыте.

Эта схема была в дальнейшем разработана Рогинским и его школой, распространена на сходные процессы и позволила сделать ряд интересных выводов, оправдавшихся на практике [7]. Выдвинутые ими положения сводятся к отрицанию возможности длительного существования активного состояния адсорбированной молекулы и к трактовке активированной адсорбции как конечного состояния, приводящего молекулу в неактивное состояние.

Если продолжить эту мысль, то мы приходим к выводу, что каталитический процесс, к которому применима приведенная выше схема, должен либо совсем прекратиться через некоторое время, либо скорость его будет определяться значительно более медленным процессом взаимодействия активированно-адсорбированных молекул. В частности, для системы окись углерода — кислород на двуокиси марганца следовало ожидать, что скорость каталитического процесса будет определяться скоростью окисления катализатора, что, как уже сказано выше, в несколько сот раз меньше скорости реакции на свежем катализаторе.

С целью проверки этих выводов Шурмовской и Брунсом [8] были поставлены опыты, показавшие, что при длительном проведении реакции на одном образце катализатора конечная скорость составляет около $\frac{1}{10}$ от начальной и, следовательно, в несколько десятков раз больше ожидавшейся. На таком стабилизированном катализаторе реакция протекает по тем же законам, что и на свежем, т. е. по первому порядку по окиси углерода и по нулевому — по кислороду.

Специально поставленные опыты по стадийному катализу на катализаторе, доведенном до устойчивого состояния, показали, что скорость поглощения кислорода во много раз больше скорости его снятия окисью углерода, которая, в свою очередь, совпадает со скоростью суммарного каталитического процесса.

Таким образом, на одном и том же катализаторе можно наблюдать в первый период его работы, сопровождающийся падением активности, протекание процесса через неустойчивое, а после стабилизации через устойчивое состояние активированно-адсорбированных молекул.

II

Чтобы ясно представить себе процессы, сопровождающие переход катализатора из неустойчивого в устойчивое состояние, следует разоб- рать несколько подробнее причины, вызывающие этот переход.

В литературе очень часто встречаются попытки представить механизм ряда окислительных каталитических реакций как попеременное окис- ление и восстановление катализатора. Такой механизм выдвигался, например, Нейманом и его сотрудниками для окисления сернистого ангидрида [9] и окиси углерода [10] на окисных катализаторах, причем под попеременным окислением и восстановлением понималось образо- вание определенной новой фазы (окисла и металла или высшего и низ- шего окислов). Эти представления были подвергнуты основательной критике в работе Вагнера и Хауфе [11]. Названные авторы применили к работающему катализатору те же рассуждения, которые были испол- зованы Лангмюром [12] при кинетической трактовке правила фаз.

Вагнер и Хауфе показали, что, в случае протекания каталитиче- ской реакции как попеременного окисления и восстановления металла, один из этих процессов будет превалировать. Процесс неизбежно дол- жен идти на границе раздела двух фаз. Допустим, что протекает каталитическое окисление окиси углерода. Обозначив константу скорости восстановления на единицу поверхности раздела фаз металл — окись через k_1 , а константу скорости окисления через k_2 , мы будем иметь либо $k_1 P_{CO} > k_2 P_{O_2}$, и реакция будет протекать на металле, либо $k_1 P_{CO} < k_2 P_{O_2}$, и тогда реакция будет идти на окисле.

Таким образом, стационарно работающий катализатор будет состоять из одной фазы. Попеременное же окисление и восстановление при те- чении каталитического процесса будет ограничиваться только поверх- ностным слоем. Следовательно, определенная фаза будет устойчива только в определенных пределах соотношения реагирующих компонентов. Правильность этих положений была доказана Боресковым [13] в случае окисления сернистого ангидрида на окислах железа и ванадия.

Развивая дальше взгляды Вагнера и Хауфе, можно сделать неко- торые выводы, представляющие интерес для разбираемого нами вопроса. Если в качестве катализатора взять вещество (металл или окись), не устойчивое при соотношении реагирующих компонентов, то наряду с каталитическими процессами будет протекать и реакция взаимодей- ствия катализатора с газовой смесью и переход его в новую устойчи- вую фазу.

Если реагирующие газы были взяты в неэквивалентном количестве, то по мере протекания процесса их соотношение должно нарушаться, и с некоторого момента устойчивой окажется уже не та фаза, на ко- торой протекала до тех пор реакция, а другая. Следовательно, при проведении реакции в динамических условиях на входе газа может быть одна катализирующая фаза и на выходе другая.

Столь же резкий переход от одной фазы к другой может происхо- дить, если изменять температуру реакции, сохраняя постоянным со- отношением между реагирующими газами.

Напишем скорости перехода из одной фазы в другую, как функции температуры:

$$V_1 = k_0' e^{-\frac{E_1}{RT}} P_{O_2} \quad \text{и} \quad V_2 = k_0'' e^{-\frac{E_2}{RT}} P_{CO}.$$

Если в некоторой области температур $V_1 > V_2$, а в другой области $V_2 > V_1$, то температура, при которой $V_1 = V_2$, определится

$$T = \frac{E_1 - E_2}{R \cdot \ln \frac{k_0 P_{O_2}}{k''_0 P_{CO}}},$$

т. е. переход из обычной фазы в другую должен произойти при одной определенной температуре. Необходимо, конечно, отметить, что подобный переход возможен не при любых значениях k'_0 , k''_0 , E_1 и E_2 и, следовательно, не для любого процесса.

В цитированных работах Пиза и Тейлора [2] и Ларсона и Смита [3] при синтезе воды на металлической меди авторы отмечают, что падение активности после некоторого периода работы сопровождается резким изменением цвета, указывающим на образование окисной пленки значительной толщины.

Бентон и Белл [14], исследуя окисление окиси углерода на серебре, наблюдали при переходе от газовых смесей, содержащих избыток СО, к газовым смесям, содержащим недостаток СО, увеличение константы скорости в 4 раза. Вероятно, мы имели здесь также случай перехода из металлической фазы в окисную.

Джонес и Тейлор [15], изучая процесс каталитического окисления окиси углерода на металлической меди, показали, что реакция при небольшом отношении $O_2 : CO$ может протекать при 25—40° С неограниченно долгое время. Если же медь подвергнуть действию одного кислорода при той же температуре, то она практически совершенно теряет свою активность. Чтобы вернуть меди ее прежнюю активность, требуется обработка водородом при значительно более высокой температуре (180° С). Последующий пуск той же смеси СО и O_2 снова приводит к устойчивому состоянию каталитического процесса. Очевидно, в данном случае мы имеем опять дело с переходом металлической фазы катализатора в окисную, обладающую значительно меньшей активностью.

Аналогичные явления, надо полагать, наблюдаются и при реакции каталитического окисления окиси углерода на двуокиси марганца.

При пуске смеси окиси углерода и кислорода на свежий препарат MnO_2 , наряду с чисто каталитическим процессом, протекает восстановление двуокиси в низший окисел (вероятно, Mn_2O_3), обладающий значительно меньшей каталитической активностью, чем исходная двуокись. В этот период механизм каталитического процесса протекает по схеме, предложенной в работах Пиза и Тейлора [2] и Рогинского и Зельдовича [6].

Процесс перехода двуокиси в низший окисел может не распространиться на всю массу катализатора и ограничиться только более или менее глубоким проникновением в глубь отдельных кристалликов MnO_2 , подобно тому, как окисление меди и никеля в опытах, приведенных выше—[2] и [3], не сопровождается полным переходом металла в окись. Полнота перехода в новую фазу будет в обоих случаях, естественно, зависеть от длительности протекания процесса и проницаемости вновь образующейся фазы для реагирующего газа. Каталитические же свойства катализатора будут определяться уже образовавшимся новым соединением. Образовавшаяся новая фаза (Mn_2O_3) является теперь устойчивой при тех соотношениях $CO : O_2$, которые применялись при изучении каталитической реакции, и механизм процесса заключается в попеременном окислении и восстановлении поверхности кристалликов Mn_2O_3 , как это следует из данных Шурмовской и Брунса [8].

В подтверждение того, что при взаимодействии MnO_2 с окисью углерода процесс не ограничивается одной поверхностью кристалликов двуокиси, можно привести следующие данные. Если обработать свежий

препарат MnO_2 окисью углерода до практически полного прекращения реакции и оставить препарат на некоторое время в вакууме, то при последующем пуске CO опять наблюдается взаимодействие со значительной скоростью. Этот опыт можно повторить несколько раз, причем скорость взаимодействия падает при каждом следующем пуске CO . Эти данные показывают, что после взаимодействия MnO_2 с CO продолжается процесс в твердом теле, который, вероятнее всего, сводится к дифференциации фаз MnO_2 и Mn_2O_3 , в результате чего лежащие ниже слои решетки MnO_2 становятся доступными для взаимодействия с CO .

К аналогичным выводам пришли Гернер и Ворд [16], изучая тепловые эффекты при взаимодействии MnO_2 с CO . Они наблюдали выделение тепла длительный срок после того, как реакция между CO и MnO_2 уже закончилась. Авторы объясняют это явление процессом кристаллизации вновь образующихся низших окислов марганца.

Надо полагать, что наблюдавшееся Зельдовичем и Рогинским (6) медленное поглощение кислорода является переходом фазы низшего окисла (Mn_2O_3) обратно в MnO_2 .

Явления, аналогичные наблюдаемым при катализе на двуокиси марганца, описаны в работе Эккеля [17], исследовавшего кинетику окисления CO на окиси железа. Реакция протекает, как и на двуокиси марганца, по первому порядку по окиси углерода и по нулевому по кислороду. Проведение реакции в две стадии показывает, что после взаимодействия образца Fe_2O_3 с окисью углерода в последующем процессе окисления его кислородом следует различать два периода, резко отличающиеся между собой по скорости. Скорость восстановления Fe_2O_3 окисью углерода, как следует из данных Эккеля, больше скорости обратного поглощения кислорода (за исключением небольшого количества, поглощаемого в первый момент). Следовательно, для системы $Fe_2O_3 - CO - O_2$, как и для $MnO_2 - CO - O_2$, $k_1 P_{CO} > k_2 P_{O_2}$, и высший окисел в процессе реакции будет неизбежно переходить в низший. При очень малых отношениях $CO : O_2$, при которых $k_1 P_{CO} < k_2 P_{O_2}$, будет наблюдаться обратный процесс окисления низшего окисла в процессе реакции в высший, и реакция будет устойчиво протекать на его поверхности. Эккель считает, что при взаимодействии CO с Fe_2O_3 последняя переходит в низший окисел (Fe_3O_4). Надо полагать, что первые количества очень быстро поглощаемого кислорода связываются поверхностью Fe_3O_4 , а дальнейшее медленное поглощение обусловлено переходом Fe_3O_4 в Fe_2O_3 . Первые количества кислорода поглощаются со скоростью значительно большей, чем скорость каталитического процесса, и; следовательно, вполне его обеспечивают. Последующие количества поглощаются медленнее и не могут обеспечить каталитический процесс.

Мы показали, что в ряде каталитических процессов чисто каталитическая реакция сопровождается химическим переходом катализатора из одного соединения в другое. В период такого перехода повышенная активность катализатора может быть обусловлена неупорядоченными кристаллическими решетками на границе двух фаз. Известны примеры повышенной активности катализатора в период его формирования. Лачинов [18] наблюдал высокую активность железа в процессе его образования при восстановлении магнетита азото-водородной смесью. Хюттиг [19] показал, что окись цинка значительно активнее при ее образовании из карбоната, чем после полной диссоциации последнего.

Если высказанные положения правильны, то естественно, что нельзя провести каталитический процесс в две стадии на катализаторе, претерпевающим переход из одной фазы в другую, так как активность границы раздела будет поддерживаться до тех пор, пока идет превращение одного соединения в другое. Только по окончании этого превращения можно ожидать появления возможности осуществления стадийного катализа.

III

В литературе описаны случаи, когда исследователям не удалось осуществить каталитический процесс в две стадии, — адсорбции одного компонента и последующей реакции со вторым, и в то же время не может быть речи о переходе катализатора в новую фазу. Эти явления следует рассмотреть отдельно. Как уже указывалось в начале этой статьи, Брунс и Аблезова [15] нашли, что водород, адсорбированный платиновой чернью, не гидрирует этилен, а Елович и Жаброва [20] показали, что этилен, адсорбированный никелем, не реагирует затем с водородом. В обоих случаях, если на катализатор дать смесь этилена и водорода, реакция гидрирования протекает нормально.

В работе Эккеля [21] было показано, что при последовательном проведении реакции гидрирования на одном и том же образце никеля его активность падает до определенного предела, после чего устанавливается уже не меняющаяся от опыта к опыту постоянная скорость реакции. Если катализатор затем подвергнуть откачке в вакууме при 100°C , то восстанавливается первоначальная активность. Автор объясняет это явление блокировкой (отравлением) части поверхности адсорбированным этиленом, легко удаляющимся при тренировке в вакууме. Однако эта блокировка наступает не сразу, и участки никеля, под конец выходящие из строя, некоторое время катализируют реакцию гидрирования. Если на катализатор, насыщенный этиленом, пустить смесь $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$, то реакция гидрирования протекает, как показали опыты Еловича и Жабровой [20], нормально. Следовательно, блокировка, вследствие адсорбции этилена, выводит из строя только часть очень активных в адсорбционном отношении участков катализатора, а остающиеся функционируют нормально и обеспечивают активность стационарно работающего катализатора.

Таким образом, явления, наблюдаемые при гидрировании этилена на металлической поверхности, хорошо объясняются наличием двух типов участков, из которых первые функционируют только некоторый период и постепенно выходят из строя в процессе реакции, а вторые продолжают функционировать нормально и обеспечивают постоянную активность катализатора. На первых, следовательно, нельзя осуществить стадийный катализ, и к ним вполне приложима схема промежуточных адсорбционных состояний, выдвигаемая школой Рогинского. Вторые, не выходящие из строя при протекании реакции, не способны переводить адсорбированные молекулы в неактивное состояние и, надо думать, позволяют осуществить каталитический процесс в две стадии.

Явления, очень сходные с наблюдаемыми при гидрировании этилена, обнаружены нами при окислении молекулярным кислородом некоторых соединений на поверхности активного угля. Из ряда работ [22] известно, что интенсивность адсорбции кислорода на угле в значительной степени зависит от количества поглощенного кислорода. Первые порции адсорбируются необратимо с большим тепловым эффектом. Дальнейшая адсорбция значительно слабее и обратима. Мы обнаружили, что если адсорбировать на угле кислород, а затем впустить реагирующий с ним газ, то реакция протекает только с той частью кислорода, которая легко отдается при откачке в вакууме. Следовательно, активным является только тот кислород, который менее прочно связан с углем, прочно же связанный кислород совершенно не реакционноспособен.

Из приведенных данных видно, что для ряда каталитических процессов можно ожидать осуществления стадийного катализа только после насыщения части поверхности катализатора реагирующим газом.

IV

Из изложенного следует, что каталитический процесс не может быть проведен в две отдельные стадии — адсорбции и последующего взаимодействия адсорбированного соединения в двух случаях: во-первых, если наряду с каталитическим процессом происходит перестройка катализатора с образованием новой фазы; во-вторых, когда часть поверхности катализатора способна настолько сильно связывать один из компонентов реакции, что последний теряет свою реакционную способность. К тому периоду протекания каталитического процесса, который сопровождается перестройкой катализатора или необратимой блокировкой части его поверхности, лучше всего подходит объяснение, выдвинутое Тейлором и Пизом [2], Ларсеном и Смитом [3] и детально развитое затем Рогинским и его школой [6, 7]. По окончании процессов формирования катализатора или блокировки части его поверхности проведение процесса в две стадии становится возможным.

В связи со сказанным нам представляется существенным обратить внимание на возможные серьезные осложнения при сопоставлении свойств катализатора с кинетикой протекающей на нем реакции. Кроме ряда приведенных в этой статье реакций, в процессе протекания которых наблюдается падение активности катализатора, можно привести примеры, когда реакция приводит к активизации катализатора. Так, Темкин и Пыжов [23] показали, что на железном катализаторе, полученном восстановлением окислов железа водородом, протекание реакции синтеза аммиака сопровождается ростом каталитической активности. В очень подробном исследовании Еловича и Розинга [24] было изучено активирующее действие реакции соединения кислорода с водородом на металлическом палладии. Хорошо известен рост активности платиновых сеток при окислении на них аммиака. В недавно появившейся работе Дикинсона [25] обнаружены значительные изменения состава окиси хрома при реакции гидрирования и дегидрирования углеводородов. Таких примеров можно привести еще целый ряд. Они показывают, что во многих каталитических процессах протекание реакции сопровождается установлением определенного динамического равновесия между реагирующими компонентами и твердым катализатором. Последний способен при этом претерпевать не только значительные изменения поверхности, но и, как это было нами показано, состава твердой фазы. Недоучет этих явлений может во многих случаях привести к неверным выводам исследователей, пытающихся установить связь между строением катализатора и его каталитическими свойствами.

Государственный институт
азотной промышленности
Лаборатория катализа
Москва

Поступила
7. V. 1945

ЛИТЕРАТУРА

1. Döbereiner, Liebig's Annalen, XIV, 40, 1835.
2. R. N. Pease and H. S. Taylor, Journ. Amer. Chem. Soc., 44, 1637, 1922.
3. A. T. Larson and F. E. Smith, Journ. Amer. Chem. Soc., 47, 346, 1926.
4. Р. Бурштейн и П. Каштанов, Журн. физ. химии, 6, 243, 1935.
5. В. Брунс und К. Ablesowa, Acta Physicochimica URSS, 1, 90, 1934.
6. S. Roginsky und J. Seldowitsch, Acta Physicochimica URSS, 1, 544, 595, 1934.
7. F. Charachorin, S. Elowitz und S. Roginsky, Acta Physicochimica URSS, 3, 503, 1935; S. Elowitz und Roginsky, ibid., 7, 293, 1937; С. Елович и Л. Качур, Журн. общ. химии, 9, 714, 1939; F. Charachorin und S. Elowitz, Acta Physicochimica URSS, 5, 365, 1936; С. Елович и В. Коридорф, Журн. общ. химии, 9, 673, 1939.
8. П. Шурмовская и Б. Брунс, Журн. физ. химии 14, 1183, 1940; 14, 1183, 1940.
9. В. Neumann und G. Heintke Zeitschr. für Elektrochemie, 43, 246, 1937.
10. В. Neumann, С. Kröger und R. Iwanowsky, Zeitschr. für Elektrochemie, 37, 121, 1931.
11. С. Wagner und К. Hauffe, Zeitschr. für Elektrochemie, 44, 172, 1938.
12. J. Langmuir, Journ. Amer. Chem. Soc., 38, 2267, 1916.
13. Г. Боресков, Журн. физ. химии, 14, 1337, 1940.
14. A. Ventan and R. Bell, Jour. Amer. Chem. Soc., 56, 504, 1934.
15. K. A. Jones and H. S. Taylor. Journ. Phys. Chem., 27, 623, 1923.
16. W. Garner and T. Ward., Jour. Chem. Soc. (London), 857, 1939.
17. J. Eckell, Zeitschr. für Elektrochemie, 39, 433, 1933.
18. С. Лачинов, Журн. физ. химии, 14, 1260, 1940.
19. G. Hüttig, Zeitschr. für Elektrochemie, 39, 362, 1933.
20. С. Елович и Г. Жаброва, Журн. физ. химии, 13, 1761, 1774, 1939.
21. J. Eckell, Zeitschr. für Elektrochemie, 39, 807, 1933.
22. E. A. Blauch and W. Garner, Journ. Chem. Soc. (London), 125, 1288, 1924; F. G. Keyes and M. I. Marchall, Journ. Amer. Chem. Soc., 49, 156, 1927; H. N. Lowry and G. A. Hullett, Journ. Amer. Chem. Soc., 42, 1408, 1920.
23. М. Темкин и В. Пыжов, Журн. физ. химии, 13, 851, 1939.
24. С. Елович и В. Розинг, Проблемы кинетики и катализа, ОНТИ, Химтеоретизд., Ленинград, 1937, стр. 449.
25. E. Dickinson, Trans. Faraday Soc., 40, 70, 1944.