

ДИСКУССИЯ

К ВОПРОСУ О РОЛИ НОСИТЕЛЯ В ГЕТЕРОГЕННОМ КАТАЛИЗЕ

Д. В. Сокольский и К. И. Стендер

Одним из основных вопросов теории катализа в настоящее время является установление природы и структуры активных центров катализатора, т. е. тех участков катализатора, на которых происходит каталитическая реакция. Большинство авторов считает, что активной является кристаллическая фаза, например, группа особо активных атомов, расположенных на поверхности катализатора и входящих в состав недостроенной или искаженной решетки.

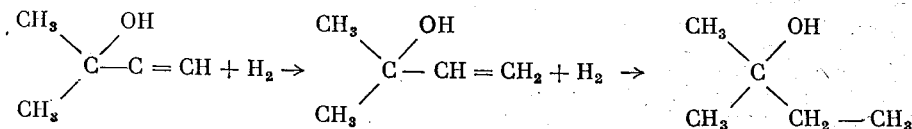
В 1939 г. была опубликована теория активных ансамблей Н. И. Кобозева [1], согласно которой носителем каталитической активности является аморфная фаза в виде атомных ансамблей, состоящих из некоторого определенного числа атомов. Атомные группы, содержащие большее или меньшее число атомов, не активны для данной реакции. Так, гидрирование этиленовой связи требует ансамбля из двух атомов, синтез аммиака — трех атомов. При нанесении активной фазы на инертный носитель образование активных ансамблей подчиняется закону флуктуации Смолюховского. К таким выводам Н. И. Кобозев пришел, основываясь на экспериментальных данных по синтезу аммиака [2, 3], электрогидрированию коричной кислоты [3, 4] и др.

Настоящая работа была проведена с целью уточнения экспериментальных данных для установления по зависимости активности катализатора от степени заполнения поверхности активной фазой при гидрировании двойной и тройной связи, на примере гидрирования диметилацетиленилкарбинола на палладиевых катализаторах, нанесенных на активированный уголь. Для приготовления таких катализаторов брался активированный уголь из противогаса, измельчался и просеивался между ситами 0,5—0,25 мм, промывался 1% химически чистой соляной кислотой, трижды обрабатывался соляной кислотой с последующим выпариванием ее. После такой трехкратной обработки уголь подвергался тщательной промывке водой вплоть до полного удаления иона хлора и высушивался при 120° в течение 10 час. Поверхность угля носителя определялась по методу Панета-Фольверка и была найдена равной 387 м²/г. Активная фаза наносилась на уголь в виде PdCl₂. Для этого определенная навеска угля помещалась в каталитическую утку с 20 мл воды и при встряхивании пипеткой прикапывалось рассчитанное количество PdCl₂. Встряхивание продолжалось вплоть до полной адсорбции PdCl₂ углем. Полнота адсорбции проверялась реакцией с иодистым калием.

След за процессом насыщения следовал процесс восстановления хлористого палладия на поверхности угля в атмосфере водорода при интенсивном встряхивании (1000 односторонних качаний в 1 мин.) до полной остановки поглощения водорода в приборе, применяемом в нашей лаборатории и описанном в работе Д. В. Сокольского и А. В. Бухмана [5]. Восстановление длилось в среднем 40 мин. Восстановленные катализаторы отмывались от иона хлора и высушивались при 50° в течение 6 час.

Расчет различных количеств прибавляемого PdCl₂ производился с тем, чтобы получить серии катализаторов с различной степенью заполнения поверхности угля палладием. Степень заполнения исчислялась в долях монослоя. Ниже приведена таблица с указанием состава катализаторов двух серий (табл. 1). Первая (I) серия была использована для опытов гидрирования через 3 месяца после приготовления. Вторая серия была использована в два приема, часть через 3—11 дней после приготовления (серия II) и другая часть через 16—28 дней после приготовления (серия III).

С приготовленными таким образом катализаторами изучалась кинетика гидрирования диметилацетиленилкарбинола



Состав катализаторов

№ катализатора	г Pd на 1 г угля	Степень заполнения поверхности угля палладием	№ катализатора	г Pd на 1 г угля	Степень заполнения поверхности угля палладием
1	0,00053	$7,75 \cdot 10^{-4}$	10	0,00006	$0,88 \cdot 10^{-4}$
2	0,00107	$1,55 \cdot 10^{-3}$	11	0,00012	$1,75 \cdot 10^{-4}$
3	0,00160	$2,33 \cdot 10^{-3}$	12	0,00030	$4,38 \cdot 10^{-4}$
4	0,00213	$3,10 \cdot 10^{-3}$	13	0,00060	$8,76 \cdot 10^{-4}$
5	0,00267	$3,88 \cdot 10^{-3}$	14	0,00107	$1,55 \cdot 10^{-3}$
6	0,00320	$4,65 \cdot 10^{-3}$	15	0,00160	$2,33 \cdot 10^{-3}$
7	0,00373	$5,43 \cdot 10^{-3}$	16	0,00213	$3,10 \cdot 10^{-3}$
8	0,00427	$6,20 \cdot 10^{-3}$	17	0,00534	$7,75 \cdot 10^{-3}$
9	0,00480	$6,98 \cdot 10^{-3}$	18	0,00801	$1,16 \cdot 10^{-2}$

Означенный препарат был получен из лаборатории органической химии Химического института Академии наук Каз. ССР со следующими константами: $T_K = 100 - 102^\circ$ (при $p = 93$ мм); $d_{20} = 0,8651 - 0,8610$; $n_{21} = 1,4180$; $M = 84$. Прибор применялся тот же, что и для восстановления. Навески катализатора брались по 0,6 г с 15 мл 96% спирта; все это помещалось в каталитическую утку, и катализатор насыщался водородом. В реакционный сосуд также в токе водорода вводилось 0,2 мл диметилацетиленилкарбинола. Температура гидрирования $20 - 22^\circ$ С. Ниже приведены кривые кинетики гидрирования с катализаторами I серии (рис. 1). Гидрирование диметилацетиленилкарбинола шло в две стадии. Почти

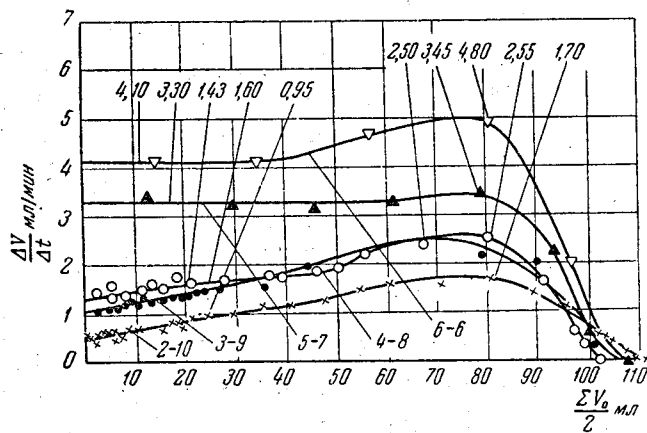


Рис. 1. Кинетика гидрирования диметилацетиленилкарбинола с катализаторами первой серии. Цифры под кривыми — номер катализатора и номер опыта

горизонтальные части кинетических кривых отражают гидрирование тройной связи. Гидрирование двойной связи протекает после гидрирования тройной связи, идет со все увеличивающейся скоростью, которая проходит через максимум (графически гидрирование двойной связи соответствует горбам на кинетических кривых). На основании кинетических данных построены графики зависимости скоростей гидрирования тройной связи от степени заполнения поверхности палладием (рис. 2).

Для катализаторов I серии (выдержанных 3 месяца, кривая I) наблюдается неуклонное повышение скоростей гидрирования с увеличением концентрации активной фазы. Для катализаторов II серии (свежеприготовленных, кривая II) скорости гидрирования дают некоторый максимум абсолютной активности в области малых степеней заполнения поверхности палладием. Ход кривых скоростей повторного гидрирования с катализаторами второй серии (кривая IIa) носит промежуточный характер. Максимум в области малых концентраций сглажен.

Интересен и тот факт, что для выдержанных катализаторов, у которых процесс кристаллизации активной фазы должен был пройти наиболее полно, скорости возрастают наиболее резко с увеличением концентрации палладия, тогда как у

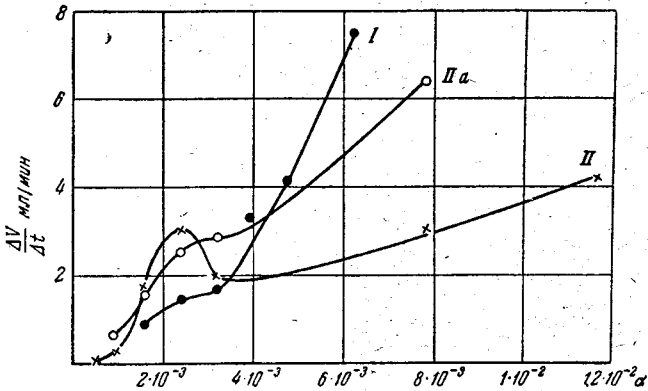


Рис. 2. Кривые зависимости средних скоростей гидрирования тройной связи от степени заполнения поверхности угля палладием

свежеприготовленных катализаторов здесь можно предполагать процесс

кристаллизации далеко незавершенным. Для кривой IIa наблюдается некоторое среднее положение изменения скоростей с изменением концентрации активной фазы и можно считать в наличии и аморфную, и кристаллическую фазы. Сглаживание максимума может указывать на явление миграции атомов под

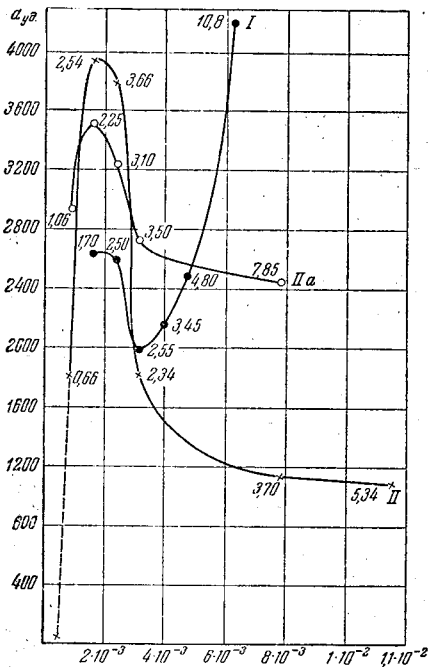


Рис. 3. Кривые зависимости удельной активности от степени заполнения поверхности угля палладием, рассчитанные по максимальным скоростям гидрирования двойной связи

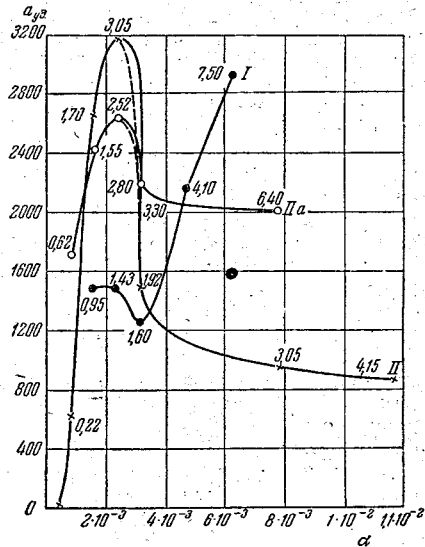


Рис. 4. Кривые зависимости удельной активности от степени заполнения поверхности угля палладием, рассчитанные по средним скоростям гидрирования тройной связи

влиянием времени и образование кристаллической фазы. Если вместо значения скоростей по оси ординат отложить значения удельных активностей $\frac{\Delta v}{\Delta t} / \text{г Pd}$, то вид кривых зависимости удельной активности от степени заполнения поверх-

ности угля палладием, рассчитанных по средним скоростям гидрирования тройной связи, приобретают яркий характер (рис. 3 и 4). Обращают на себя внимание высокие максимумы удельной активности. Цифрами на кривых указаны значения максимальных и средних скоростей гидрирования.

Небольшие максимумы наблюдались нами на кривых зависимости скорости гидрирования от степени заполнения поверхности угля палладием, когда эта величина достигла значения $2,3 \cdot 10^{-3}$ молекуларного слоя, т. е. как раз при таких поверхностных концентрациях катализатора, при которых для удельной активности наблюдаются указанные нами высокие максимумы. Это говорит о том, что как удельные активности, так и абсолютные скорости возрастают при этих концентрациях катализатора оттого, что именно этим концентрациям соответствует наиболее выгодное распределение активной фазы по поверхности. Значительная высота максимумов при одинаковых степенях заполнения поверхности палладием говорит также о том, что данные катализаторы одинаково активны для гидрирования как двойной, так и тройной связи. Таким образом можно считать, что как двойная, так и тройная связь требуют близкой структуры активных центров катализатора. Высота максимумов не одинакова для катализаторов различного возраста и заметно падает по мере их вылеживания.

Ход кривых удельной активности по мере увеличения концентрации Pd становится различным для катализаторов различного времени приготовления. Для катализаторов I серии вслед за максимумом кривая достигает минимума, удельная активность затем вновь резко возрастает. Для свежеприготовленных катализаторов удельная активность, достигнув максимума, непрерывно падает, что, видимо, также связано с вопросом кристаллизации активной фазы.

Пользуясь кривыми удельных активностей в области максимумов, мы произвели расчет числа атомов в активном ансамбле n при помощи уравнения Н. И. Кобозева [1] по правым нисходящим ветвям кривых удельной активности для двойной и тройной связи, а также области миграции p :

$$n = 1 + \frac{\lg \frac{\alpha_1}{\alpha_2}}{\lg \frac{\alpha_1}{\alpha_2} - \frac{\alpha_1 - \alpha_3}{2,3 \cdot \alpha_{\max}}}, \quad p = \frac{n-1}{\alpha_{\max}}$$

где α_1 и α_2 — удельные активности двух близлежащих точек, α_1 и α_2 — степень заполнения поверхности для этих же точек, α_{\max} — степень заполнения поверхности для максимального значения удельной активности.

Все значения n и p для двойной и тройной связи колеблются в пределах: n от 1,57 до 3,19, p от 243 до 1014. Эти цифры паходятся в хорошем согласии с расчетными данными Н. И. Кобозева [4] и n равно в среднем около двух для этиленовой связи.

Однако если немного изменить ход кривой между двумя точками, как это показано на нашей диаграмме (рис. 4) пунктиром, то рассчитанное число n получается равным не 1,93, а 8,95 для интервала концентраций $\alpha_1 = 2,5 \cdot 10^{-3}$, $\alpha_2 = 2,6 \cdot 10^{-3}$. Совсем другие цифры для n получаются в соседних интервалах концентраций.

Таким образом при наличии небольшого числа экспериментальных точек в области максимумов удельной активности, когда положение кривой между двумя соседними точками в значительной степени произвольно, как это сделано, например, самим Н. И. Кобозевым [3], нельзя делать количественных расчетов числа n , оно будет произвольным в зависимости от произвольного хода кривых.

Здесь требуется произвести опыты с еще более узкими интервалами поверхностных концентраций катализатора с тем, чтобы получить твердо фиксированные опытными данными кривые удельной активности.

В связи с некоторой произвольностью значения n , которые вычислялись рядом авторов на основании явно недостаточного числа экспериментальных точек, необходимо поставить вопрос о природе максимумов удельной каталитической активности при приготовлении катализаторов на носителях. Еще в 1947 г. одним из нас [5] было показано, что при промотировании никеля на силикагеле платиной при реакции гидрирования коричной кислоты наблюдаются два максимума абсолютной и удельной каталитической активности платины. Первый максимум соответствует малым степеням заполнения и довольно быстро исчезает, второй — соответствует сравнительно большим степеням заполнения и устойчив во времени. Расчет n для второго максимума приводит с замечательным постоянством к значению n , равному семи. Высокие значения n получены также в последней работе Н. И. Кобозева и Н. А. Решетовской [6].

Следует, однако, отметить, что результаты последней работы не особенно надежны, так как основанием для построения кривой служили скорости реакции гидрирования в первую минуту. Как известно, для реакций гидрирования скорость в первую минуту не является характерной, и следовало бы провести кинетические кривые на всем их протяжении. Такое большое значение n можно истолковать двояко: или активна кристаллическая фаза и 6—7 атомов образуют нестроено-

ную кристаллическую решетку или после образования кристаллической решетки она, в свою очередь, начинает играть роль носителя для остатков атомов, не вошедших в решетку. В последнем случае следует ожидать бесчисленного числа максимумов на кривой зависимости активности катализатора от степени заполнения. Последняя точка зрения в скрытом виде и приводится в упомянутой уже работе Н. И. Кобозева и Н. А. Решетовской.

Совершенно естественно, что с изменением состава активных центров может меняться и их качество, т. е. при изменении степени заполнения поверхности следует ожидать не только падения или возрастания абсолютной и удельной активности, но и изменения свойств катализатора. Если бы удалось показать, что свойства катализатора при различных степенях заполнения отличаются и количественно, и качественно, то все расчеты, проделанные ранее Н. И. Кобозевым с учениками, повисли бы в воздухе. Подобное исследование и было проделано нами. Оказалось, что степень селективности гидрирования диметилацетиленилкарбинола и соотношение скоростей гидрирования тройной и двойной связи зависят от степени заполнения поверхности. Об этом говорит уже изменение форм кривых на рис. 1. Соотношения скоростей гидрирования двойной и тройной связи, как видно из рисунка, изменяется со степенью заполнения. С целью уточнения этого вопроса нами было изучено соотношение скорости гидрирования двойной и тройной связи на различных катализаторах. Полученные в растворе этилового спирта данные приведены в табл. 2.

Таблица 2

№	Катализатор	Соотношение скоростей гидрирования α при 25°C
1	Скелетный Ni катализатор	1,1
2	Ni на силикагеле	1,4
3	Pd на угле	1,2
4	Pd на BaSO ₄	0,4
5	Pd на BaSO ₄ , покрытом рутением	0,7
6	Платиновая чернь	1,1
7	Pt на BaSO ₄	1,0
8	Pt на BaSO ₄ , покрытом осмием	3
9	Pt на BaSO ₄ , покрытом Os после нагревания до 200°C	1,45

Данные табл. 2 показывают, что соотношение скоростей гидрирования двойной и тройной связи (α) диметилацетиленилкарбинола, а вместе с тем и селективность гидрирования в сильнейшей степени зависят от природы носителя.

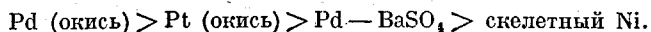
Следует отметить, что BaSO₄, покрытый Os или Ru, совершенно не гидрирует ни двойной ни тройной связи даже при 40° С. При нанесении Pd или Pt на такой носитель достигается колоссальная активность катализатора и большая его устойчивость. Удельная активность Pd и Pt в этих случаях превышает в десятки раз известную по литературным данным цифры. Высокая активность Pd и Pt, нанесенных на Os или Ru, объясняется тем, что последние хорошо активируют двойную связь, но не способны к активации водорода при низких температурах [7]. При нанесении Pd или Pt на такой потенциально активный носитель происходит активация водорода, и реакция начинает идти с очень большой скоростью.

В наших работах было показано, что при нанесении платины и других благородных металлов на поверхности никеля атомы наносимого металла входят в состав решетки смешанных кристаллов сплава состава Pt(Ni)₃. Параметры решетки при этом существенно изменяются. Нередки также случаи, когда активная фаза не может быть удалена с поверхности носителя даже при самой жесткой обработке. Так, например, платина, осажденная из раствора соли на поверхность сернокислого бария, не может быть извлечена сколько-нибудь полно даже при обработке царской водкой. Кроме того, такая платина на сернокислом барии не дает характерных для решетки платины параметров при рентгеноструктурном анализе. При нанесении малых количеств активной фазы на носитель почти всегда существенно меняются параметры решетки активной фазы.

Наиболее интересные факты относятся к изменению свойств катализаторов на носителях. Так, например, при гидрировании бутадиена удается выделить следующие количества бутена как промежуточного продукта:

на палладиевой черни (из окиси)	94%
на платиновой черни (из окиси)	61%
на палладии на BaSO ₄	40%
на скелетном никелевом катализаторе	34%

Таким образом по селективности действия можно расположить указанные катализаторы в следующий ряд:



Известно также, что палладий, нанесенный на поверхность никелевого пропика, обладает меньшей селективностью, чем коллоидный палладий.

По нашему мнению, активная фаза чаще всего входит в состав кристаллической решетки носителя, образуя новый катализатор*. При нанесении значительных количеств активной фазы она образует собственную кристаллическую решетку, что затрудняет различение этих совершенно разных явлений. В последнем случае может меняться и ориентация кристаллов на поверхности, что также приводит к изменению активности катализатора. Таким образом, по нашему мнению, назрела необходимость пересмотра экспериментальных оснований теории «активных ансамблей» Н. И. Кобозева.

Следует также указать, что автор этой теории постепенно подходит к признанию неравноценности состава активных центров при разных степенях заполнения, что видно из его работы с Н. А. Решетовской [6].

Миграционная ячейка также локализуется в форме грани кристалла [8]. Хотелось бы, чтобы Н. И. Кобозевым был сделан следующий шаг к признанию взаимодействия аморфной фазы с атомами недостроенных решеток на поверхности катализатора. Результаты нашей работы совершенно недвусмысленно указывают на более высокую удельную активность атомов катализатора, когда они входят в решетку носителя или когда они имеют благоприятные условия для кристаллизации (высокие степени заполнения). Вместе с тем мы не имеем оснований отрицать в известных случаях активность аморфной фазы и считаем только ошибочным подсчет числа атомов в активных ансамблях из кривых, имеющих совсем иное происхождение.

Казахский государственный
университет
Алма-Ата

Поступила
22.V.1950

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. И. Кобозев, Журн. физ. химии, **13**, 1, 1939. Уч. зап. Моск. ун-та, вып. 86, кн. 1, 13, 1946.
2. Л. Л. Клячко-Гурвич и Н. И. Кобозев, Журн. физ. химии, **14**, 650, 1940.
3. Н. И. Кобозев и Л. Л. Клячко-Гурвич, Журн. физ. химии, **13**, 27, 1939.
4. В. В. Монбланова, Н. И. Кобозев и П. С. Филиппович, Журн. физ. химии, **13**, 326, 1939.
5. Д. В. Сокольский и А. В. Бухман, Изв. АН Каз.ССР, сер. хим., **64**, 1948.
6. Н. И. Кобозев и Н. А. Решетовская, Журн. физ. химии, **23**, 388, 1949.
7. Д. В. Сокольский, Проблемы кинетики и катализа, т. VI, Гетерогенный катализ, Изд-во АН СССР, 1949, стр. 157.
8. Н. И. Кобозев и В. П. Лебедев, Журн. физ. химии, **23**, 1483, 1949.

* Это относится к малым степеням заполнения, при которых обычно наблюдаются максимумы.