HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	О СОСТОЯНИИ H2, CO И C2H4, ХЕМОСОРБИРОВАННЫХ НА МЕТАЛЛАХ, РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ПОВЕРХНОСТНЫХ КАРБОНИЛОВ И КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ
Author(s)	КАВТАРАДЗЕ, Н. Н.; СОКОЛОВА, Н. П.
Citation	JOURNAL OF THE RESEARCH INSTITUTE FOR CATALYSIS HOKKAIDO UNIVERSITY, 16(1), 491-499
Issue Date	1968
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/24874
Type	bulletin (article)
File Information	16(1)_P491-499.pdf

Instructions for use

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

J. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido Univ., Vol. 16, No. 1, pp. to 491 to 499 (1968)

О СОСТОЯНИИ H_2, CO И C_2H_4, ХЕМОСОРБИРОВАННЫХ НА МЕТАЛЛАХ, РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ПОВЕРХНОСТНЫХ КАРБОНИЛОВ И КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ

Н. Н. Кавтарадзе и Н. П. Соколова

Институт Физической Химии АН, СССР, Москва СССР

(Received January 30, 1968)

Изложены результаты изучения хемосорбции CO, C_2H_4 и H_2 на платиновых металлах и сопоставлены данные о строении, термической стойкости и реакционной способности образующихся поверхностных соединений. Установлено, что каталитическая активность металлов в ряде процессов проявляется в тех случаях, когда на них имеет место хемосорбция обоих компонентов. Показано, что хемосорбционная способность и каталитическая активность металлов находятся в периодической зависимости.

При рассмотрении катализа как явления химического большое значение приобретает исследование поверхностных соединений: определение условий их возникновения, природы и форм существования, термических превращений, а также установление их реакционной способности по отношению к другим газам.

В нашем сообщении мы попытаемся осветить некоторые из затронутых вопросов на примере исследования взаимодействия металлов с H_2, CO и C_2H_4 волюмометрическими методами и методом ИКС. Эти газы являются компонентами реакции Фишера-Тропша, гидрополимеризации, гидрирования, перемещения двойных связей и цис-транс-превращений олефинов.

При изучении синтеза углеводородов из CO и H_2, а также гидрополимеризации олефинов был выдвинут ряд гипотез для их объяснения. В предполагаемых механизмах фигурируют различного вида комплексы, метиленовые и кислородосодержащие радикалы, двухмерные и объемные карбиды, альдегидные или спиртовые группы и другие образования. Многообразие предложенных схем этих механизмов связано, вероятно, с отсутствием прямых данных о природе и реакционной способности поверхностных соединений, возникающих на поверхности катализаторов и при взаимодействии между собой в ходе каталитического процесса.

Ранее было установлено,[1] что H_2, C_2H_4 и CO уже при $-196°$ быстро

хемосорбируются и что характер адсорбции зависит от положения металла в периодической системе. Границы резкого изменения адсорбционных свойств совпадают с границами резкого изменения механизма хемосорбции изученных газов[2] и, как можно заключить по нашим и литературным данным, с каталитической активностью металлов, также зависящей от положения металла в периодической системе.[3] Установление приведенных закономерностей еще недостаточно для предвидения каталитических свойств веществ. К решению этой проблемы можно подойти ближе, изучая механизмы хемосорбции компонентов контактных процессов. Одним из авторов были предложены механизмы хемосорбции водорода, этилена и окиси углерода:[2]

1. $H_2 \rightleftharpoons H_2 \rightleftharpoons Me^{(-)} \cdots H_2^{(+)} \rightleftharpoons 2\,Me^{(+)}\text{–}H^{(-)}$

   газ физ. адс. слабая хем. прочная хемосорбция

2. $C_2H_4 \rightleftharpoons C_2H_4 \rightleftharpoons Me^{(-)} \cdots C_2H_4^{(+)} \rightleftharpoons Me\diagup CH_2\text{–}CH_2^{(+)}\diagdown Me^{(-)}$

   газ физ. адс. сл. хемосорбция прочная хемосорбция

3. $CO \rightleftharpoons CO \rightleftharpoons Me^{(-)} \cdots CO^{(+)} \rightleftharpoons \begin{matrix}Me\\Me\end{matrix}\!>\!CO \rightleftharpoons \begin{matrix}Me{=}C{=}O\\Me{=}C{=}O\end{matrix} \quad (\pm)$

   газ физ. адс. сл. хем. прочная хемосорбция

Отдельные звенья этих процессов были установлены рядом ученых, например, О. Биком ($H_2 \rightleftharpoons 2H$),[4] Ю. Гориути и Поляни[5] ($C_2H_4 \rightarrow CH_2\text{–}CH_2$) и. т. д.

Прежде чем оценить роль представленных в этих схемах поверхностных соединений, для понимания механизма катализа необходимы убедиться в достоверности их существования. Как известно, наиболее надежны данные прямых методов, т. е. метода инфракрасной спектроскопии и диффракции медленных электронов.

Природа и строение поверхностных гидридов оптическими методами систематически не изучены. В единственной работе[6] приведены ИК-спектры H_2, адсорбированного на платине, в которых имеются две полосы поглощения. Эти полосы авторы относят к слабой и прочной адсорбции H_2 на Pt и считают, что обе эти формы обусловлены водородом, адсорбированным в виде атомов. Полос, характерных для связи H–H, не обнаружено, что, по мнению исследователей, связано с их малой интенсивностью по сравнению с интенсивностью полосы Pt–H. Не наблюдалось также полос в спектре H_2, адсорбированного на никеле.

Таким образом, как данные инфракрасной спектроскопии, так и результаты волюмометрических и калориметрических измерений дают надежное обоснование выводу об атомарном состоянии прочно адсо-

рбированного водорода. Что же касается предположения о молекулярно адсорбированном состоянии водорода, то оно нуждается в дальнейшем обосновании прямыми методами.

Проведенное нами изучение адсорбции C_2H_4 на Pt и Rh показало, что при поглощении газа π-связь в его молекулах разрывается и образуются поверхностные соединения с насыщенными связями. В спектрах прочно адсорбированного C_2H_4 присутствуют полосы, характерные для колебаний связей $-CH_3$ и $-CH_2$ (рис. 1). Полосы же, присущие связям =C–H, в спектрах при 10^{-5} мм рт. ст. отсутствуют. Эти данные позволяют заключить, что при хемосорбции C_2H_4 образуются поверхностные соединения типа: $Me\diagup CH_2{-}CH_2\diagdown Me$. Что же касается частоты ν_{CH_3}, то ее присутствие в спектре может быть обязано последующим превращениям поверхностного соединения, например, $\begin{array}{c} CH_2{-}CH_2 \\ | \quad\; | \\ Me \quad Me \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ {*}CH \\ | \\ Me \end{array}$ или процессу самогидрирования. Результаты нашего исследования согласуются с данными Морроу и Шеппарда,[7] которые в ИК-спектрах C_2H_4, адсорбированного на Pt, также обнаружили полосы, характерные дия поверхностных соединений типа: $Me{-}CH_2{-}CH_2{-}Me$.

Приведенные данные, по нашему мнению, указывают на то, что

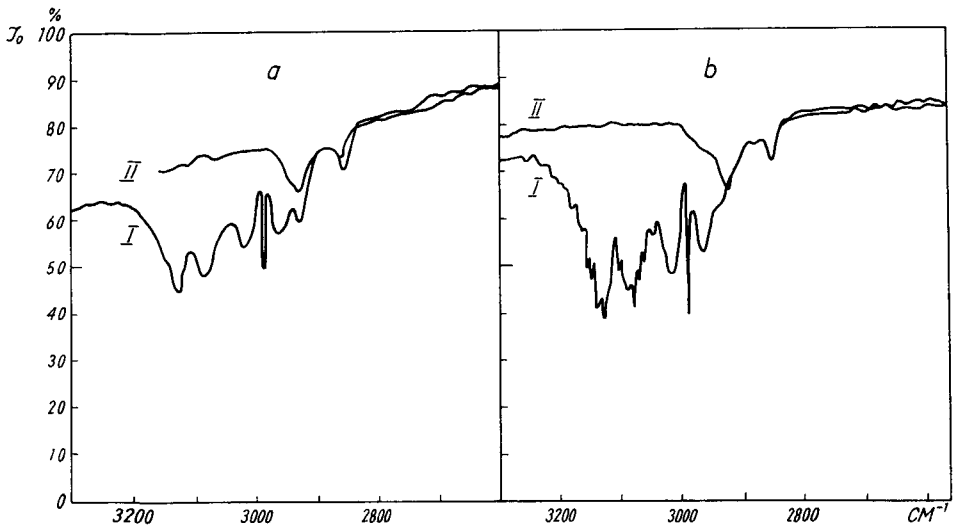

Рис. 1. Спектры C_2H_4, адсорбированного на родии при $-60°$ (а) и на платине при $-30°$ (б): I—спектр C_2H_4 при 5 мм рт. ст., II—спектр прочно адсорбированного C_2H_4 при 10^{-5} мм рт. ст.

хемосорбция этилена на металлах протекает с разрывом двойной связи.

Исследование ИК-спектров CO, адсорбированной на платиновых металлах, позволило нам установить, что прочная химическая адсорбция CO сопровождается образованием поверхностных комплексов как линейной, так и мостиковой структуры, т. е. $Me=C=O$ и $\frac{Me}{Me}>CO$, а также что число и соотношение форм поверхностных соединений различно для различных металлов: в одних случаях преобладает линейная структура (Ru, Ir, Pt), в других, наоборот, мостиковая (Pd).[8,9] Мы также нашли, что при переходе по периодической системе слева направо увеличивается доля адсорбционных комплексов, связанных мостиковыми связями. Все это свидетельствует о зависимости строения поверхностых соединений CO на металлах от положения последних в периодической системе элементов.

Активность катализаторов зависит от прочности связи адсорбционных комплексов с поверхностными атомами металлов. Определяя термическую стойкость поверхностных соединений, мы тем самым определяем связанную с нею прочность связи металл-газ и получаем одну из характеристик их свойств. Поверхностные гидриды—соединения, обладающие своеобразной термической стойкостью. Их разложение, заметное уже при $-196°$, происходит в широком диапазоне температур: до 150–200° для Pt и Ni и 400–660° для Cr. Это связано с резкой зависимостью прочности связи Me–H от заполнения слоя θ_H. По прочности связи в поверхностных гидридах платиновые металлы располагаются примерно так: Rh, Pd<Pt<Ir<Os, Ru.

Разложение поверхностньх соединений C_2H_4 на Pt, Rh и Ni наступает выше 0° и состав газообразных продуктов зависит от природы металла.

Термическая стойкость поверхностных карбонилов была изучена нами[10] в связи с необходимостью выяснения механизма контактной гидрогенизации и окисления CO, ее отравляющего действия на металлические катализаторы и т. п. Разложение поверхностных карбонилов наступает приблизительно в следующем порядке: Ag, Au, Cu, Co, Pd, Rh, Pt, Ir. Так на металлах подгруппы меди и кобальте исчезновение или значительное уменьшение концентрации адсорбционных комплексов наблюдается до 100°, на палладии выше 300°, на родии и платине поверхностные карбонилы существуют до 500°, на иридии их разложение незначительно даже при 400°. Полученные данные указывают также на зависимость термической стойкости поверхностных карбонилов от положения металлов в периодической системе: при переходе от Rh к

Pd и Ag или от Ir к Pt она уменьшается. Она уменьшается также и при переходе от Ir к Rh и Co, от Pt к Pd. Найденные закономерности хорошо согласуются с периодической зависимостью теплот сублимации и платиновые металлы по энергии связи Me–CO, рассчитанной по нашей эмпирической формуле,[10,11] располагаются в ряд:

$$Pd < Rh < Pt < Ru < Ir < Os$$

30,2 44 45 53 53,2 58 ккал/моль

Реакционная способность поверхностных соединений CO, адсорбированной иа металлах, методами ИКС исследована сравнительно мало.[12,13] Нами изучена реакционная способность CO, прочно адсорбированной на Pt и Rh, по отношению к водороду. Результаты исследования предста-

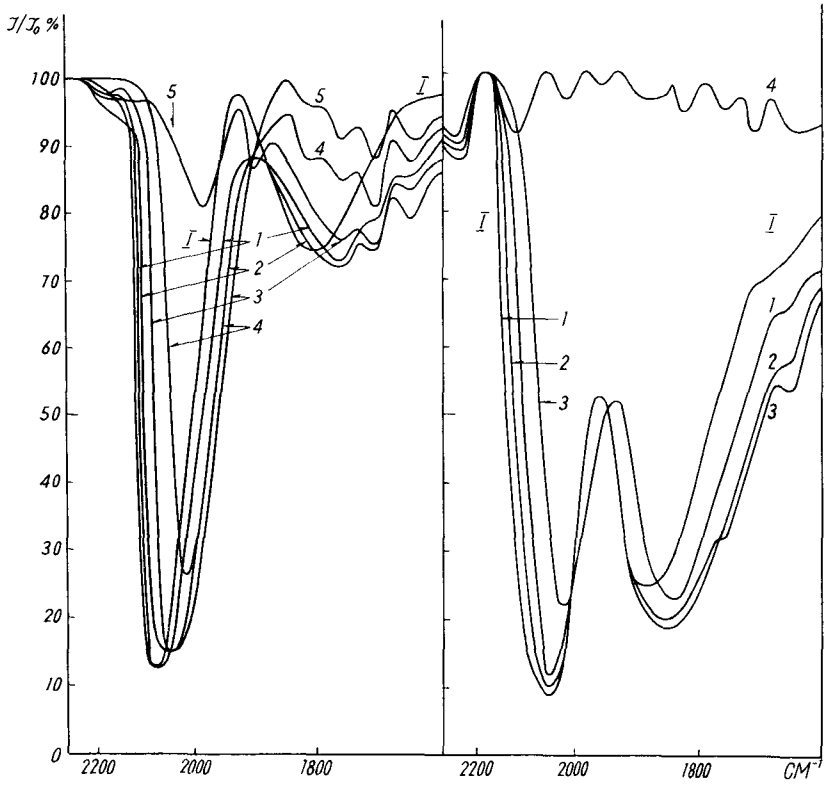

Рис. 2. Спектры CO, адсорбированной на платине (а) и родии (б): I—спектр CO, хемосорбированной при 10^{-6} мм рт. ст. и 30°; II—спектры хемосорбированной CO после взаимодействия с водородом при 5 мм рт. ст. и при температурах: 1) 30°, 2) 100°, 3) 200°, 4) 300°, и 5) 400°.

лены на рис. 2. В спектрах CO, прочно адсорбированной на Pt при 30°, наблюдается две полосы поглощения 2080 и 1820 см$^{-1}$, которые мы относим к линейной и мостиковой структурам поверхностных карбонилов соответственно. При введении в реактор водорода полоса 2080 см$^{-1}$ остается неизменной, а низкочастотная полоса расщепляется на несколько слабых полос. После откачки водорода и повышения температуры образца до 100° полоса 2080 см$^{-1}$ смещается к 2050 см$^{-1}$. При нагревании платины до 200° и впуске водорода существенных изменений в спектре не наблюдается. Последующее повышение температуры до 300° и введение водорода приводят к дальнейшему смещению полосы 2050 к 2010 см$^{-1}$ и более четкому выявлению слабых полос в области 1770–1730 см$^{-1}$. Нагрев до 400° и впуск водорода вызывают резкое уменьшение интенсивности высокочастотной полосы и смещение ее к 1980 см$^{-1}$; после откачки водорода при 400° эта полоса исчезает, а полосы в области 1870–1730 см$^{-1}$ остаются.

В спектрах CO, прочно хемосорбированной на Rh при 30°, зарегистрированы полосы поглощения 2040 и 1860 см$^{-1}$, которые как и в случае Pt, мы относим к линейной и мостиковой структурам соответственно. При температуре 30° в атмосфере водорода отмечается сдвиг полосы 1860 см$^{-1}$ в длинноволновую область спектра. Откачка водорода и нагрев образца до 100° не вызывают заметных изменений в спектре. Повышение температуры до 200° и введение водорода сдвигают высокочастотную полосу до 2010 см$^{-1}$ и уменьшают ее интенсивность. И, наконец, при 300° и впуске H_2 наблюдается резкое изменение спектра: исчезают почти все наблюдавшиеся ранее полосы.

Таким образом, при взаимодействии окиси углерода, прочно хемосорбированной на Rh и Pt, с водородом наблюдается уменьшение интенсивности и сдвиг в длинноволновую область полос поглощения, а также расщепление полосы, характерной для мостиковой структуры поверхностного карбонила.

Сравнение полученных спектров со спектрами, характеризующими термическую стойкость поверхностных карбонилов,[10] показывает, что они различны. Так в случае Rh и Pt при нагревании вплоть до 500° в отсутствии водорода не наблюдается смещения полос в длинноволновую область спектра; при взаимодействии же с водородом такой сдвиг имеет место уже при 100–200°.

Смещение полос в спектре прочно хемосорбированной окиси углерода при взаимодействии ее с другими газами отмечалось и ранее.[12,13] Мы полагаем, что наблюдаемый сдвиг может быть обусловлен как при-

родой продуктов реакции, оставшихся на поверхности, так и природой поверхностных соединений, возникающих при взаимодействии газов с металлами в присутствии прочно хемособированной окиси углерода. Различные электронно-донорные и -акцепторные свойства этих образований вызывают, вероятно, изменение электронного состояния поверхности, а также прочности связи Me=C=O или $\begin{matrix}Me\\Me\end{matrix}>CO$, что и наблюдается нами как изменение положения полос поглощения в спектре. Что же касается полос в области 1770–1730см$^{-1}$, то можно предположить, что при взаимодействии с водородом хемосорбированной окиси углерода образуются поверхностные соединения с альдегидными карбонильными группами: валентные колебания карбонильной группы в предельных алифатических альдегидах лежат в области 1740–1720 см$^{-1}$. Известно также, что каталитический синтез формальдегида из CO и H_2 на платиновых и родиевых контактах наблюдается при 130–200°.

Полученные данные свидетельствуют о реакционной способности CO, хемосорбированной на Rh и Pt. Кроме того, реакционная способность адсорбционных комплексов несколько различна: в случае Rh наиболее резкие изменения наблюдаются при 300° в контакте с водородом, у Pt же подобный эффект имеет место лишь при 400°. Этот факт согласуется с термической стойкостью поверхностных карбонилов[10)] и рассчитанными нами величинами энергии связи Me–CO[11)] при $\theta \to 0$: реакционная способность поверхностных карбонилов тем выше, чем меньше термическая стойкость, а, следовательно, и энергия связи Me–CO. Если этот вывод справедлив для поверхностных карбонилов всех платиновых металлов, то в соответствии с рассчитанными энергиями связи Me–CO их реакционная способность по отношению к водороду должна убывать в следующей последовательности: Pd>Rh>Pt>Ru, Ir>Os.

Обсуждая результаты исследования приведем и расчетные данные о прочности связи Me–Me, а также об активности металлов в некоторых процессах. Прочность связи Me–Me обычно находят делением теплоты сублимации на 1/6. Соответственно величинам, полученным таким образом, металлы располагаются в ряд:

Ag	Cu	Au	Pd	Rh	Pt	Ru	Ir	Os
11.3	13.5	14.6	15.1	22.0	22.5	22.6	22.6	29 ккал/моль

В этом ряду возможны некоторые перемещения, так как величины теплот сублимации металлов не во всех случаях точно известны.

При изучении каталитической активности металлов в процессах гидрирования непредельных углеводородов найдено, что платиновые

металлы по активности можно расположить в следующей последовательности: в реакицях цис-транс-превращений олефинов Pd≫Rh>Ru>Os>Ir>Pt; в реакциях перемещения двойной связи в гексене:[14] Rh>Ru>Os>Ir; в реакциях гидрирования гексена (в паровой фазе):[14] Pd≫Rh>Ru>Os>Ir>Pt, в реакциях гидрирования этилена:[15] Rh>Pd>Ni>W и Ni>CO>Fe;[16] в реакциях гидрирования ацетилена: Pd>Pt>Ni, Rh>Fe, Cu, Co, Ir≫Ru, Os[17] и т. д.

Сопоставляя приведенные ряды можно заключить, что в общем случае каталитическая активность металлов в указанных процессах убывает с увеличением прочности связи Me–Me.

Сравним теперь с каталитической активностью металлов их адсорбционную способность по отношению к H_2, CO, C_2H_2, C_2H_4, термическую стойкость, природу и строение возникающих при этом поверхностных соединений, а также реакционную способность последних, имея в виду, что адсорбционные комплексы могут играть роль промежуточных соединений в каталитических реакциях. В тех случаях, когда на металлах наблюдается хемосорбция обоих компонентов, может проявляться и их каталитическая активность. При наличии хемосорбции одного лишь компонента, например, CO на Cu, Ag и Au каталитическая активность в реакциях изомеризации, гидро- и дегидрогенизации углеводородов и т. п. реакциях отсутствует или крайне сомнительна. Из данного сопоставления также следует, что каталитическая активность металлов в общем случае убывает с повышением термической стойкости поверхностных соединений и ростом энергии связи металл-газ.

Рассматривая строение поверхностных карбонилов платиновых металлов, следует отметить, что по способности к образованию мостиковой связи они располагаются в следующем порядке: Pd>Rh>Pt>Ir, Ru>Os, что совпадает с их расположением в ряд по прочности связи Me–Me. В такой же последовательности они располагаются по степени увеличения термической стойкости, т. е. увеличения прочности связи Me–CO, а, следовательно, уменьшения реакционной способности поверхностных карбонилов и каталитической активности металлов.

В заключение следует отметить, что каталитическая активность металлов находится в периодической зависимости от их положения в системе элементов Д. И. Менделеева: при переходе внутри каждого из

*) В приведенных работах активность оценивалась отнесением к единице веса катализатора, а не к единице площади его поверхности. После определения удельной каталитической активности металлов их положение в этих рядах в некоторых случаях может измениться, например, положение в процессах гидрирования гексена и т. д.

периодов от элементов VШ группы к металлам подгруппы меди их активность по отношению к гидрированию CO, C_2H_2 и C_2H_4 резко снижается или исчезает так же, как и хемосорбционная способность по отношению к обоим компонентам.

Заметим также, что найденные корреляции нуждаются в более тщательной проверке и уточнении, что однако, на наш взгляд, принципиально их не изменит.

Литература

1) Н. Н. Кавтарадзе, ЖФХ, **36**, 628 (1962).
2) Н. Н. Кавтарадзе, Механизм взаимодействия металлов с газами, Изд-во "Наука", Москва, 1964 г, стр. 36.
3) Н. Н. Кавтарадзе, Конференция по каталитическому гидрированию и окислению, Тезисы докладов, Алма-Ата, 24 (1954).
4) O. Beek, Rev. Mod. Phys., **17**, 61 (1945).
5) J. Horiuti and M. Polanyi, J. Am. Chem. Soc., **60**, 1185 (1938).
6) W. A. Pliskin and R. P. Eischens, Z. Phys. Chem. N. F., **24**, 11 (1960).
7) B. A. Morrow and N. Sheppard, J. Phys. Chem., **80**, 2406 (1966).
8) Н. Н. Кавтарадзе и Н. П. Соколова, ДАН, **162**, 847 (1965).
9) Н. Н. Кавтарадзе и Н. П. Соколова, Методы исследования катализаторов и каталитических реакций, **1**, 95, Новосибирск, 1965 г.
10) Н. Н. Кавтарадзе и Н. П. Соколова, ДАН, **172**, 386 (1967).
11) Н. Н. Кавтарадзе и Н. П. Соколова, ЖФХ (в печати).
12) R. P. Eisches and W. A. Pliskin, Advances in Catalysis, **10**, 1 (1958).
13) Н. Н. Кавтарадзе и В. И. Лыгин, ДАН, **138**, 615 (1961).
14) М. Абубакер, Диссертация, Москва, 1967 г.
15) O. Beeck, Disc. Faraday. Soc., **8**, 118 (1950).
16) O. Schmidt, Z. Phys. Chem., **118**, 211 (1925).
17) J. Sheridan and W. D. Reid, J. Chem. Soc., 2962 (1952).