



Title	О СОСТОЯНИИ H ₂ , CO И C ₂ H ₄ , 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	https://hdl.handle.net/2115/24874
Type	departmental bulletin paper
File Information	16(1)_P491-499.pdf



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

Н. Н. Кавтарадзе и Н. П. Соколова

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 газов²⁾ 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.
$$\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{Me}^{(-)} \dots \text{H}_2^{(+)} \rightleftharpoons 2 \text{Me}^{(+)}\text{-H}^{(-)}$$

газ физ. адс. слабая хем. прочная хемосорбция
2.
$$\text{C}_2\text{H}_4 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4 \rightleftharpoons \text{Me}^{(-)} \dots \text{C}_2\text{H}_4^{(+)} \rightleftharpoons \text{Me} \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-CH}_2^{(+)} \\ \diagup \quad \diagdown \end{array} \text{Me}^{(-)}$$

газ физ. адс. сл. хемосорбция прочная хемосорбция
3.
$$\text{CO} \rightleftharpoons \text{CO} \rightleftharpoons \text{Me}^{(-)} \dots \text{CO}^{(+)} \rightleftharpoons \begin{array}{c} \text{Me} \\ \text{Me} > \text{CO} \end{array} \rightleftharpoons \begin{array}{c} \text{Me}=\text{C}=\text{O} \\ \text{Me}=\text{C}=\text{O} \end{array} (\pm)$$

газ физ. адс. сл. хем. прочная хемосорбция

Отдельные звенья этих процессов были установлены рядом ученых, например, О. Биком ($\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}$),⁴⁾ Ю. Гориути и Поляни⁵⁾ ($\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{CH}_2\text{-CH}_2$) 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 дифракции медленных электронов.

Природа и строение поверхностных гидридов оптическими методами систематически не изучены. В единственной работе⁶⁾ 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 Н-Н, 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.

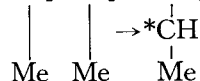
Таким образом, как данные инфракрасной спектроскопии, так и результаты волюмометрических и калориметрических измерений дают надежное обоснование выводу об атомарном состоянии прочно адсо-

О Состоянии H_2 , CO и C_2H_4 , Хемосорбированных на Металлах

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 соедине-

ния типа: $Me-CH_2-CH_2-Me$. Что же касается частоты ν_{CH_3} , то ее присутствие в спектре может быть обязано последующим превращениям поверхностного соединения, например, $CH_2-CH_2-CH_3$ или процессу



самогидрирования. Результаты нашего исследования согласуются с данными Морроу и Шепарда,⁷⁾ которые в ИК-спектрах C_2H_4 , адсорбированного на Pt, также обнаружили полосы, характерные для поверхностных соединений типа: $Me-CH_2-CH_2-Me$.

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

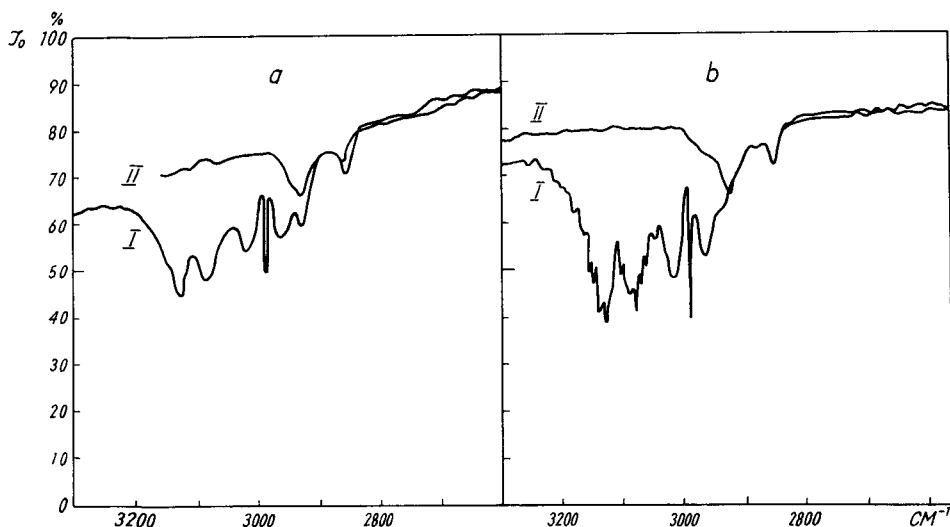


Рис. 1. Спектры C_2H_4 , адсорбированного на родии при -60° (а) и на платине при -30° (б): I—спектр C_2H_4 при 5 мм рт. ст., II—спектр прочно адсорбированного C_2H_4 при 10^{-5} мм рт. ст.

Н. Н. Кавтарадзе и Н. П. Соколова

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. $\text{Me}=\text{C}=\text{O}$ и $\frac{\text{Me}}{\text{Me}}>\text{CO}$, 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 поверхностных 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 $150\text{--}200^\circ$ для Pt и Ni и $400\text{--}660^\circ$ 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 поверхностных соединений C_2H_4 на Pt, Rh и Ni наступает выше 0° и состав газообразных продуктов зависит от природы металла.

Термическая стойкость поверхностных карбониллов была изучена нами¹⁰⁾ в связи с необходимостью выяснения механизма контактной гидрогенизации и окисления CO, ее отравляющего действия на металлические катализаторы и т. п. Разложение поверхностных карбониллов 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 карбониллы существуют до 500° , на иридии их разложение незначительно даже при 400° . Полученные данные указывают также на зависимость термической стойкости поверхностных карбониллов от положения металлов в периодической системе: при переходе от Rh к

О Состоянии H_2 , CO и C_2H_4 , Хемосорбированных на Металлах

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 :

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

$$30,2 \quad 44 \quad 45 \quad 53 \quad 53,2 \quad 58 \text{ ккал/моль}$$

Реакционная способность поверхностных соединений CO , адсорбированной на 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-

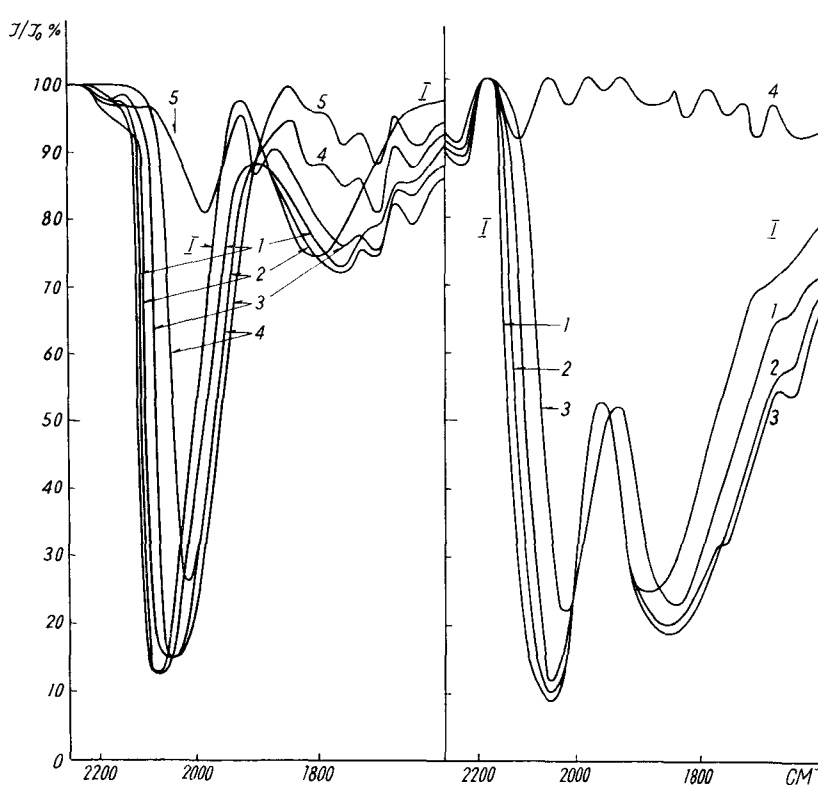


Рис. 2. Спектры CO , адсорбированной на платине (а) и родии (б): I—спектр CO , хемосорбированной при 10^{-6} мм рт. ст. и 30° ; II—спектры хемосорбированной CO после взаимодействия с водородом при 5 мм рт. ст. и при температурах: 1) 30° , 2) 100° , 3) 200° , 4) 300° , и 5) 400° .

Н. Н. Кавтарадзе и Н. П. Соколова

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 карбониллов 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 H₂ 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 карбониллов,¹⁰⁾ показывает, что они различны. Так в случае Rh и Pt при нагревании вплоть до 500° в отсутствие 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-

О Состоянии H_2 , CO и C_2H_4 , Хемосорбированных на Металлах

родой продуктов реакции, оставшихся на поверхности, так и природой поверхностных соединений, возникающих при взаимодействии газов с металлами в присутствии прочно хемосорбированной 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 $1770-1730\text{см}^{-1}$, 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 $1740-1720\text{см}^{-1}$. Известно также, что каталитический синтез формальдегида из CO и H_2 на платиновых и родиевых контактах наблюдается при $130-200^\circ$.

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 карбонил¹⁰⁾ и рассчитанными нами величинами энергии связи $Me-CO$ ¹¹⁾ при $\theta \rightarrow 0$: реакционная способность поверхностных карбонил¹⁰⁾ тем выше, чем меньше термическая стойкость, а, следовательно, и энергия связи $Me-CO$. Если этот вывод справедлив для поверхностных карбонил¹⁰⁾ 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

Н. Н. Кавтардзе и Н. П. Соколова

металлы по активности можно расположить в следующей последовательности: в реакциях цис-транс-превращений олефинов $\text{Pd} \gg \text{Rh} > \text{Ru} > \text{Os} > \text{Ir} > \text{Pt}$; в реакциях перемещения двойной связи в гексене:¹⁴⁾ $\text{Rh} > \text{Ru} > \text{Os} > \text{Ir}$; в реакциях гидрирования гексена (в паровой фазе):¹⁴⁾ $\text{Pd} \gg \text{Rh} > \text{Ru} > \text{Os} > \text{Ir} > \text{Pt}$, в реакциях гидрирования этилена:¹⁵⁾ $\text{Rh} > \text{Pd} > \text{Ni} > \text{W}$ и $\text{Ni} > \text{CO} > \text{Fe}$;¹⁶⁾ в реакциях гидрирования ацетилена: $\text{Pd} > \text{Pt} > \text{Ni}$, $\text{Rh} > \text{Fe}$, Cu , Co , $\text{Ir} \gg \text{Ru}$, 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 $\text{Me}-\text{Me}$.

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 реакцию 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 карбониллов платиновых металлов, следует отметить, что по способности к образованию мостиковой связи они располагаются в следующем порядке: $\text{Pd} > \text{Rh} > \text{Pt} > \text{Ir}$, $\text{Ru} > \text{Os}$, что совпадает с их расположением в ряд по прочности связи $\text{Me}-\text{Me}$. В такой же последовательности они располагаются по степени увеличения термической стойкости, т. е. увеличения прочности связи $\text{Me}-\text{CO}$, а, следовательно, уменьшения реакционной способности поверхностных карбониллов 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 отношением 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.

О Состоянии H_2 , CO и C_2H_4 , Хемосорбированных на Металлах

периодов от элементов VIII 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) О. БЕЕК, 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. EISCHENS 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) О. ВЕЕСК, 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).

