

В. М. Грязнов Н. В. Орехова

КАТАЛИЗ БЛАГОРОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

Pt Pd
Ru Rh
Ag Au
Ir

· Наука ·

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

Ордена Трудового Красного Знамени
Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева

В. М. Грязнов
Н. В. Орехова

КАТАЛИЗ
БЛАГОРОДНЫМИ
МЕТАЛЛАМИ
динамические
особенности

5218

Ответственный редактор
доктор химических наук, профессор
А. А. СЛИНКИН



Москва «Наука» 1989



Катализ благородными металлами: Динамические особенности / В. М. Грязнов, Н. В. Орехова.— М.: Наука, 1989.— 224 с.— ISBN 5-02-001343-9.

В монографии рассмотрены каталитические и адсорбционные свойства платиновых металлов и серебра с учетом подвижности атомов металлов по поверхности их кристаллов. Проанализирована связь с каталитической активностью изменения количества одиночных атомов на гранях при повышении температуры, а также возрастание этой активности при закалке металла от температуры существования на его поверхности двумерного пара. Обобщены результаты исследований мембранных катализаторов — сплавов палладия, проницаемых для водорода, и серебра, проницаемого для кислорода. Обсуждено явление сопряжения реакций на мембранных катализаторах.

Книга предназначена для специалистов в области катализа и физикохимии поверхностных явлений.

Табл. 7. Ил. 39. Библиогр.: 620 назв.

РЕЦЕНЗЕНТЫ

доктора химических наук Е. И. КЛАБУНОВСКИЙ,
А. Я. РОЗОВСКИЙ

Редакторы

И. В. ВЛАСОВА, Н. Г. ЯВКИНА

Catalysis by noble metals: Dynamic features / V. M. Gryaznov, N. V. Orekhova.— Moscow: Nauka, 1989.— 224 p.

Catalytic and adsorption properties of platinum metals and silver are treated in this book taking into account the surface mobility of metal atoms. The changes in number of single atoms on metal crystal planes with temperature rise are correlated with catalytic activity as well as its increase with the quenching of metal from the temperature of two-dimensional vapour existence. The results of membrane catalysts studies are incorporated for hydrogen permeable palladium alloys and oxygen permeable silver. The phenomenon of reaction coupling on the membrane catalyst has been discussed.

This book will be of prime interest to reserchers in physical chemistry, surface science and catalysis.

Tabl. 7. Il. 39. Bibliogr.: 620 ref.

Г $\frac{170800000-420}{055(02)-89}$ 177-89, кн. 2

ISBN 5-02-001343-9 © В. М. Грязнов, Н. В. Орехова, 1989

ПРЕДИСЛОВИЕ

Благородные металлы широко применяются как катализаторы главным образом реакций с участием водорода или кислорода. О масштабе производства этих катализаторов можно судить по тому, что на них ежегодно в мире расходуется более ста тонн серебра, десятки тонн палладия и платины, тонны родия и рутения.

В настоящей книге обобщены результаты исследований двух процессов — поверхностной подвижности атомов благородных металлов-катализаторов — и переноса атомов водорода или кислорода через мембранные катализаторы. Выбор именно этих процессов обусловлен тем, что первый важен для формирования каталитически активных центров, а второй — для повышения селективности многих реакций, в частности гидрирования на палладиевых сплавах и парциального окисления на серебре.

Для мембранных катализаторов, которые представляют собой сплошной слой металла или сплава, наиболее вероятен вклад перемещения атомов металла по поверхности в процессы возникновения и гибели активных центров. В. М. Грязнов, В. И. Шимулис и В. Д. Ягодовский обнаружили свойство двумерного пара металла, равновесного с его кристаллами, ускорять органические реакции (диплом на открытие № 312). На основе этого открытия в Институте нефтехимического синтеза (ИНХС) им. А. В. Топчиева АН СССР и в Университете дружбы народов (УДН) им. П. Лумумбы разработан способ активации катализаторов из металлов и сплавов, защищенный авторскими свидетельствами СССР и патентами Великобритании, Франции и США.

В первой части книги глава 1 посвящена анализу различных моделей активных центров металлического катализатора, предложенных для объяснения влияния пластической деформации, термической обработки и ионного травления металлов на их каталитическую активность. Каталитические свойства групп атомов благородных металлов — кластеров, которые образуются при перемещении атомов по граням кристаллов и могут быть получены другими методами, рассмотрены в главе 2. В гла-

ве 3 обсуждаются изменения структуры поверхности металла, в частности образование микрограней в результате перемещений атомов и кластеров, влияние хемосорбции и каталитических превращений на состав приповерхностного слоя благородных металлов и сплавов на их основе. Завершает первую часть глава 4, характеризующая адсорбционные и каталитические свойства различных граней монокристаллов благородных металлов.

Во второй части книги впервые обобщены исследования нового класса катализаторов — мембранных, проницаемых только для атомов водорода или кислорода. Мембранные катализаторы позволяют регулировать поверхностные концентрации каждого из двух реагентов независимо друг от друга, что невозможно при использовании обычных катализаторов. Кроме устранения адсорбционной конкуренции, например гидрируемого вещества и водорода, с помощью мембранного катализатора можно на всей поверхности поддерживать желаемую концентрацию водорода, что повышает скорость реакции и селективность. В реакциях гидрирования и гидродеалкилирования становится возможным использовать водород, удаляемый из зоны дегидрирования или дегидроциклизации. Именно на этих примерах в ИНХС АН СССР и УДН им. П. Лумумбы было впервые осуществлено сопряжение реакций, приводящее к увеличению скорости обеих реакций за счет переноса общего для них реагента через мембранный катализатор (диплом на открытие № 97).

В главе 5 систематизированы данные о каталитических свойствах самых простых по составу мембранных катализаторов — гидридных фаз палладия, а также его сплавов. Различные типы проницаемых для водорода мембранных катализаторов обсуждаются в главе 6, как и результаты изучения на них реакций гидрирования и дегидрирования, отдельно и в сопряжении. Охвачен довольно широкий круг реакций, в частности гидрирования в паровой и жидкой фазах для получения мономеров, синтетических душистых веществ, фотореактивов, фармацевтических препаратов. Глава 7 посвящена серебряным и некоторым другим мембранным катализаторам, проницаемым для кислорода. Изучение на этих катализаторах реакций окисления низших углеводородов, спиртов и других соединений показало возрастание выходов продуктов парциального окисления по сравнению с достигнутыми при подаче смесей тех же веществ с кислородом.

Мембранные катализаторы, содержащие благородные металлы, имеют преимущества перед используемыми в настоящее время в ряде производств, в том числе для получения водорода особой чистоты, потребность в котором быстро возрастает. Можно надеяться, что при совершенствовании мембранных катализаторов и создании новых каталитических систем будут весьма полезны результаты совместного анализа процессов поверхностной подвижности атомов металла и переноса реагентов через катализатор.

ВВЕДЕНИЕ

Активность даже самых простых по составу гетерогенных катализаторов металлов объясняли различными причинами. Лэнгмюр [1] считал активным каждый атом поверхности. Тейлор [2] ввел представление об активных центрах, которые отождествил с вершинами выступов поверхности металла. Согласно мультиплетной теории Баландина [3] каталитически активные центры — это зародыши кристаллов, на которых находятся группы атомов, имеющие структурное и энергетическое соответствие с превращаемой частью молекулы. В теории Кобозева [4] каталитическая решетка рассматривалась как носитель аморфной фазы — активных ансамблей, представляющих собой или одиночные атомы, или группы из нескольких атомов. Важная роль в образовании ансамблей из двух и большего числа атомов металлов отводилась их перемещениям в пределах определенных областей поверхности, приводящим к объединению в ансамбли.

Подвижность атомов металла по его поверхности учитывалась и в более ранних исследованиях катализаторов, но обычно ее связывали с процессами спекания, понижавшими при высоких температурах площадь поверхности и активность. Гораздо реже упоминалось о возможности возникновения активных центров с повышением температуры. Так, Френкель в статье «О поверхностном ползании частиц у кристаллов и естественной шероховатости кристаллических граней» [5] предположил, что каталитически активными центрами являются ступени кристаллических террас. Образование ступеней и террас на основной плоской поверхности грани кристалла связывалось с независимыми друг от друга перемещениями атомов, которые адсорбируются на террасах, образуя насыщенный двумерный пар. Число ступеней возрастает с повышением температуры, а обусловленное этим увеличение активной поверхности должно сопровождаться суммированием энергии активации E на ступени с удвоенной дополнительной энергией ступени $2w$. Статью завершала фраза: «Для эффективности рассматриваемого механизма необходимо, чтобы величина $E + 2w$ была меньше, чем

энергия активации той же самой реакции на основной плоской поверхности кристаллических граней».

Экспериментальные доказательства более высокой каталитической активности ступенчатых граней, например, монокристаллов платины, по сравнению с активностью граней, свободных от ступеней, уже получены в современных исследованиях на атомном уровне [6]. Хаотическое движение атомов металлов по поверхности кристаллов можно непосредственно наблюдать на экране электронного микропроектора. А вот идея Френкеля о термодинамическом равновесии каталитически активных центров с правильно ограниченными кристаллами 15 лет не получала развития, поскольку для этой модели расчеты концентрации дефектов кристаллической решетки давали слишком низкие значения и не позволяли объяснить измеряемые скорости каталитических реакций.

Представления Полторака [7] об активных центрах, находящихся в относительном равновесии с неравновесным кристаллом, дало возможность объяснить наличие одного или нескольких максимумов температурной зависимости каталитической активности. Но для температур выше $0,3 T_{пл}$, при которых подвижность атомов металла ведет к рекристаллизации, считалось неизбежным падение каталитической активности.

В 1960 г. было обнаружено [8] скачкообразное увеличение и каталитической активности, и наблюдаемой энергии активации реакции при переходе через $0,3 T_{пл}$. Это было объяснено [8—10] установлением равновесия между кристаллами металла и его двумерным паром. Наличие у таких активных центров двух поступательных степеней свободы резко увеличивает их концентрацию по сравнению с вычисляемой при учете только колебаний. Модель двумерного пара дала возможность вычислить [10] предэкспоненциальный множитель кинетического уравнения катализируемой реакции, который согласуется с экспериментальным значением. Увеличение предэкспоненциального множителя при температурах выше $0,3 T_{пл}$ оказалось настолько значительным, что можно было объяснить рост скорости реакции, несмотря на предсказанное Френкелем увеличение наблюдаемой энергии активации благодаря включению в нее энтальпии образования активных центров.

Аналогичные результаты можно получить и из других моделей активных центров, имеющих поступательные степени свободы. В связи с этим сопоставлены различные

модели, предложенные для истолкования изменений каталитической активности металлов после физических воздействий, сорбции и каталитических превращений различных веществ.

К активным центрам, способным двигаться по поверхности металла, относятся группы его атомов — кластеры, — что сделало необходимым обсудить соответствующие данные, не стремясь охватить весь обширный экспериментальный материал о кластерах.

Характер поверхностной подвижности атомов и кластеров зависит от типа граней, как показано для монокристаллов многих благородных металлов. И наоборот, подвижность атомов может обусловить реконструкцию поверхности металла, появление микрограней, рост дендритов. Эти процессы особенно существенны для катализаторов из благородных металлов или сплавов без носителей. Например, на первоначально гладкой поверхности проволоки сетки из сплава платина—родий, используемой в промышленных реакторах окисления аммиака, образуются выступы, которые постепенно удлиняются и, наконец, отламываются. Для улавливания этих частиц, уносимых потоком газовой смеси, используют сетки из сплава палладий—золото.

В реакциях, идущих при более низких температурах, изменения металлических катализаторов не столь «драматичны», но многократное чередование насыщения водородом палладиевой фольги и его удаления, в частности при гидрировании, ведет к деформации фольги и появлению в ней трещин.

Гидрирование водородом, растворенным в палладии, изучал еще Грэм, который в 1866 г. обнаружил проницаемость водорода через палладий. Сочетание этого свойства палладия с высокой каталитической активностью в реакциях гидрогенизации обусловило поиск новых способов осуществления указанных реакций. Один из таких способов состоял в использовании палладиевой мембраны как катода, чтобы электролитически полученным водородом на другой ее поверхности восстанавливать различные вещества. Срок службы палладиевых и даже платиновых мембран оказался очень малым. Проведенные в ряде стран, в том числе и в СССР, исследования сплавов на основе палладия позволили найти проницаемые для водорода и каталитически активные системы, устойчивые к переходам бедной водородом фазы в фазу, богатую водородом, с большей постоянной кристаллической решетки.

Для этой цели потребовалось выяснить влияние природы и концентрации второго компонента многих бинарных сплавов палладия на указанные параметры. Аналогичные данные получены и для ряда тройных систем на основе палладия.

На проницаемых для водорода мембранных катализаторах из палладиевых сплавов изучены реакции селективного гидрирования в паровой и жидкой фазах. Установлено, что вместо дорогого чистого водорода можно использовать отходящие газы риформинга, продувочные газы синтеза аммиака, так как через палладиевый сплав проникает только водород.

Источником водорода для реакций с его присоединением являются также реакции дегидрирования и дегидроциклизации. Если они идут на противоположной поверхности того же мембранного катализатора, то осуществляется сопряжение реакций [11], увеличивающее скорость обеих реакций и выходы целевых продуктов.

Кроме проницаемых для водорода мембранных катализаторов, известны кислородопроницаемые мембранные катализаторы, в том числе серебряные, которые могут быть использованы для получения ценных продуктов частичного окисления.

Не делая попытки перечислить все обсуждаемые ниже результаты, отметим, что некоторые типы мембранных катализаторов наша промышленность уже выпускает, разработаны и испытаны реакторы оригинальных конструкций, защищенные зарубежными патентами и описанные в обзоре [12].

При разработке новых методов синтеза и активации мембранных и других катализаторов из благородных металлов и сплавов в будущем необходимо учитывать динамичность состояния их поверхности, поверхностной и объемной подвижности атомов металла.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Langmuir I.* Chemical reactions on surface // *Trans. Faraday Soc.* 1922. Vol. 17. P. 607—618.
2. *Taylor H. S.* Theory of the catalytic surface // *Proc. Roy. Soc. London.* A. 1925. Vol. 108. P. 105—109.
3. *Баландин А. А.* К теории гетерогенных каталитических реакций. Модель дегидрогенизационного катализа // *Журн. русск. физ.-хим. об-ва.* 1929. Т. 61. С. 909—930.
4. *Кобозев Н. И.* Теория образования каталитически активных ансамблей // *Журн. физ. химии.* 1939. Т. 13. С. 1—26.

5. Френкель Я. И. О поверхностном ползании частиц у кристаллов и естественной шероховатости кристаллических граней // ЖЭТФ. 1946. Т. 16. С. 39—53.
6. Somorjai G. A. Chemistry in two dimensions. Itaca (N. Y.): Cornell University Press, 1981. 575 p.
7. Полторак О. М. Спекание металлических катализаторов // Кинетика и катализ. Сб. статей / Под ред. Л. А. Николаева. М.: Изд-во АН СССР. 1960. С. 187—195.
8. Шимулис В. И., Грязнов В. М., Черкашин А. Е. Особенности кинетики изомеризации аллилбензола на пленках платины при высоких температурах // Кинетика и катализ. 1960. Т. 4. С. 401—407.
9. Грязнов В. М., Шимулис В. И., Ягодовский В. Д. Зависимость каталитических свойств металлов от степени приближения состояния их поверхности к равновесному // Докл. АН СССР. 1961. Т. 136. С. 1086—1089.
10. Шимулис В. И., Грязнов В. М., Черкашин А. Е. Кинетика изомеризации аллилбензола в присутствии раскаленных проволок платины, палладия и вольфрама // Кинетика и катализ. 1961. Т. 2. С. 127—134.
11. Грязнов В. М. Катализ на мембранах с избирательной проницаемостью // Докл. АН СССР. 1969. Т. 189. С. 794—796.
12. Gryaznov V. M. Hydrogen permeable palladium membrane catalysts // Platinum Metals Rev. 1986. Vol. 30. P. 68—72.

Часть первая

ПОВЕРХНОСТНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ АТОМОВ МЕТАЛЛОВ И ЕЕ РОЛЬ В КАТАЛИЗЕ

Глава 1

МОДЕЛИ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ

1.1. АМОРФИЗОВАННЫЙ ПОВЕРХНОСТНЫЙ СЛОЙ

Уменьшение каталитической активности платиновой черни в гидрировании лимонена после ее выдерживания при температурах 573—873 К Смит объяснил [1, 2] переходом в кристаллическое состояние первоначально имевшейся на поверхности частиц черни аморфной пленки. Мэкстед и Мун [3] наблюдали снижение скоростей разложения пероксида водорода и гидрирования кротоновой кислоты на обработанной при все более высокой температуре платиновой черни. Энергия активации реакций при этом не изменялась. Позднее было установлено, что отнесенная к единице поверхности скорость указанных реакций остается практически постоянной после термообработки при 673—683 К. Возможно, что повышение температуры предварительной обработки до использованной Смитом [1] изменило бы результат.

Для платиновой черни, нанесенной на платиновый электрод, Шлыгин и сотр. [5—8] получили более сложную зависимость каталитической активности в отношении разложения пероксида водорода от температуры предварительной обработки. В результате часового выдерживания катализатора в водороде при 313—333 К его активность снижалась, а после такой же термообработки при 353 К проходила через максимум несмотря на непрерывное уменьшение поверхности металла. Удельная активность при 353 К достигала того же значения, какое было до спекания. Авторы объясняли это деформацией решетки сорбируемым водородом. Термообработка на воздухе при 373 К уменьшала каталитическую активность платини-

рованной платины, а спекание при 573 К вызывало превышение активности над уровнем, наблюдаемым до термообработки. Такую активацию авторы связали с деформацией решетки платины сорбированным кислородом.

После спекания платинированной платины в атмосфере азота [7] при температурах до 573 К удельная каталитическая активность медленно повышалась, а после выдерживания при 773 К резко возрастала. Причиной указанных изменений активности авторы считают хемосорбцию азота, приводящую к деформации решетки катализатора. Общая активность в разложении пероксида водорода убывала при прокаливании платины в азоте до 673 К, а после термообработки при 773 К возрастала до уровня, отвечающего 623 К. Скорость рекристаллизации в атмосфере азота гораздо меньше, чем в атмосфере водорода, но несколько больше, чем в атмосфере кислорода.

Влияние термообработки на каталитическую активность платиновой черни и платины, нанесенной на силикагель, изучали Лопаткин, Стрельникова и Лебедев [9—13]. Если температура термообработки в вакууме 10^{-1} Па не превышала 553 К, то активность платиновой черни в разложении пероксида водорода была высокой, но неустойчивой. После термообработки при более высоких температурах устанавливалась постоянная активность, не изменявшаяся при дальнейшем прокаливании. С повышением температуры термообработки до 973 К уровень активности падал почти до нуля. Для нанесенных катализаторов такой закономерный спад активности наблюдался только при содержании платины около 5% и в гораздо меньшей степени, чем в случае платиновой черни. Активность катализаторов, содержащих 1—4% Pt, сильно колеблется при повышении температуры прокаливания (полиэкстремальный ход). Катализаторы, содержащие 0,5% Pt и меньше, активируются после термообработки при высокой температуре. Результаты, полученные при спекании платиновой черни, были истолкованы [13] исходя из представления об определенной температуре перехода каждого металла из аморфизованного, устойчивого при низких температурах, в металлическое состояние. Выше указанной температуры аморфизованное состояние существует только в строго равновесных количествах в виде тонкой пленки на поверхности металла. Как предполагается [13], каталитическую активность обуславливает именно аморфизованная фаза, подверженная различным нестационарным изменениям при температурах

ниже точки перехода (503 К), а при более высоких температурах быстро достигается ее равновесная концентрация, что приводит к постоянству каталитической активности.

Представление о сильной деформации поверхностного слоя металлического катализатора вплоть до аморфизации при термообработке, особенно в атмосфере сорбируемых газов, вполне правомерно, однако нуждается в более прямых экспериментальных доказательствах, которые позволили бы выяснить природу аморфизованного слоя.

1.2. ВАКАНСИИ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКЕ

Влияние предварительной термообработки платиновой проволоки на ее активность в дегидрировании этана при температурах 1300—1800 К изучали Фабиан и Робертсон [14]. Активность раскаленной проволоки в отношении образования этилена снижалась во времени, что авторы объяснили накоплением на поверхности отравляющих ее углистых отложений.

Позднее в той же лаборатории исследовалось влияние быстрого охлаждения раскаленных медных и никелевых проволок — закалки — на их активность в разложении муравьиной кислоты [15, 16]. Нагревание проволок почти до температуры плавления и быстрое охлаждение путем выключения тока накала приводило к их «сверхактивности» в этой реакции. Так, активность никелевой проволоки возростала почти в 10^5 раз (рис. 1). Сверхактивность не исчезала ни при отжиге в вакууме, ни при охлаждении до комнатной температуры, ни при мягком окислении. Но в ходе разложения муравьиной кислоты активность довольно быстро падала до своего нормального значения (рис. 2). Например, при температуре 800 К, повышенная активность никелевой проволоки наблюдалась в течение 10 мин, а при 700 К и более низких температурах только 20 с. Стационарная активность описывалась уравнением вероятности протекания реакции

$$P = 10^{-1,1} \exp\left(\frac{-221 \text{ кДж/моль}}{RT}\right).$$

Это уравнение выполнялось при температурах 600—1100 К. При 600 К скорость реакции на сверхактивной проволоке превышала скорость, предсказываемую уравнением, более чем в 10^5 раз. При температурах выше 1100 К предэкспоненциальный множитель и энергия активации реакции возрастали. Снизившаяся в результате реакции активность

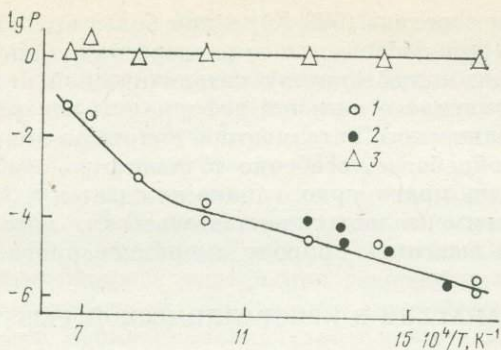


Рис. 1. Вероятность разложения муравьиной кислоты на никеле [15]

1 — никелевая проволока;
2 — никелевый диск; 3 —
сверхактивная никелевая про-
волока

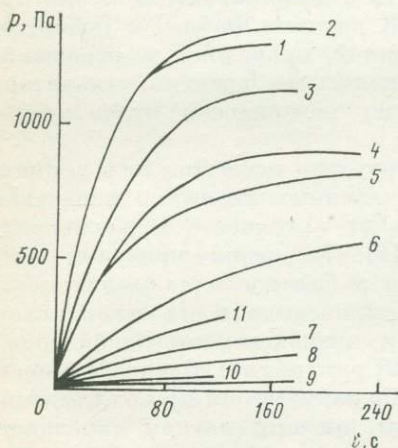


Рис. 2. Изменение давления газообразных продуктов разложения муравьиной кислоты на сверхактивной никелевой проволоке в ходе опыта

1—9 — последовательные опыты при 903 К; 10, 11 — последовательные опыты при 1003 и 1203 К соответственно [16]

спонтанно восстанавливалась после удаления кислоты из реактора и откачки никелевой проволоки при температуре реакции.

Повышение каталитической активности объяснялось [16] образованием дефектов решетки, по мнению авторов — вакансий. При быстрой закалке динамический беспорядок на поверхности металла, вызванный нагреванием до высокой температуры, сохранялся. Сохранялась и неравновесная при данной температуре концентрация вакансий. Исчезновение сверхактивности в ходе разложения муравьиной кислоты [16] связано с увеличением в результате реакции подвижности атомов металла, приводящей к заполнению вакансий, т. е. гибели активных центров.

Исходя из предположения о том, что дефекты кристаллической решетки определяют сверхактивность никелевой

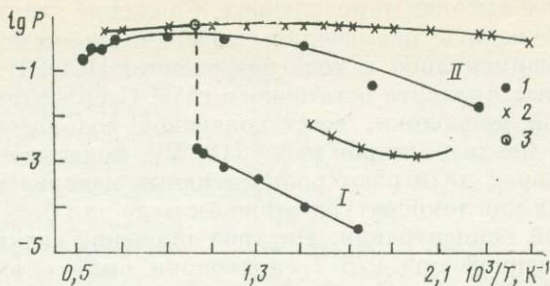


Рис. 3. Вероятность разложения муравьиной кислоты на незакаленной (I) и закаленной (II) платиновых проволоках [19]

1 — диаметр проволоки 150 мкм, исходное давление $1,67 \cdot 10^{-2}$ Па; 2 — диаметр проволоки 75 мкм, исходное давление $8 \cdot 10^{-3}$ Па; 3 — активность закаленной проволоки диаметром 150 мкм после восстановления в водороде при 970 К в течение 41 ч

проволоки, Вилхофт [17] предположил, что активность можно повысить путем пластической деформации в ходе реакции, поскольку плотность дислокаций в металле возрастает с увеличением степени деформации. Никелевую проволоку отжигали при температуре, близкой к температуре плавления, в вакууме не хуже $7 \cdot 10^{-7}$ Па. Отжиг не приводил к снижению активности катализатора. Затем проволоку быстро скручивали в ходе реакции, и ее активность не изменялась даже в случае излома проволоки. Комментируя эти результаты в своей монографии [18], Робертсон отметил, что особенностью опытов Вилхофта [17] было использование сверхвысокого вакуума, т. е. получалась более чистая поверхность никеля. Такая сверхчистая поверхность может оказаться столь активной, что эффект повышения концентрации вакансий становится пренебрежимо малым. В случае же более загрязненной поверхности вакансии имеют большее значение, так как основная часть поверхности неактивна.

Гипотеза о роли загрязнений в изменении активности закаленных металлов развивается и в работе [19], где исследовалась реакция разложения муравьиной кислоты на платиновой проволоке. При закалке платиновой проволоки от температуры 1700 К или длительном восстановлении ее в водороде при 970 К наблюдалась сверхактивность платины (рис. 3). Проволока, восстановленная в водороде, быстро теряла активность в ходе реакции при 970 К, а закаленная проволока сохраняла сверхактивность

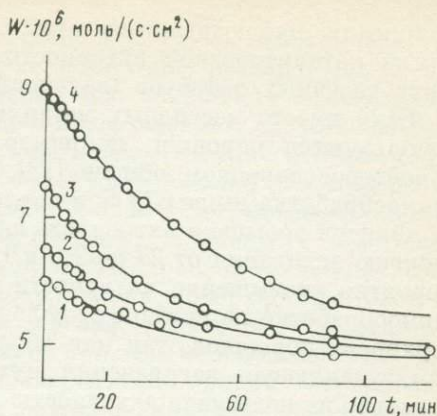
и при более высоких температурах. Снижение активности можно объяснить насыщением поверхности углеродом, образовавшимся либо в ходе разложения HCOOH , либо в результате крекинга остаточного газа. Сверхактивность платиновой проволоки, восстановленной водородом при 970 К, по мнению авторов работ [18, 19], показывает, что вакансии вряд ли играют роль активных центров в этом случае, так как температура слишком мала для получения их высокой концентрации. Быстрое снижение активности восстановленной при 970 К проволоки было объяснено тем, что при восстановлении водородом от загрязнений освобождается только поверхность катализатора, а в объеме сохраняется высокое содержание углерода. При закалке удается очистить и объем проволоки, поэтому образующиеся в дальнейшем в ходе реакции загрязнения могут диффундировать в глубь проволоки.

Действительно, как было показано в работе [20], нагревание платиновой проволоки до 1700 К в вакууме и последующее быстрое охлаждение со скоростью 800 К/с позволяет очистить поверхность платины настолько, что в спектрах электронной оже-спектроскопии (ЭОС) не наблюдаются сигналы от С, Р и О. Однако после нагревания проволоки в сверхвысоком вакууме до 850 К в течение всего 30 с на поверхности появляются островки углерода, которые при продолжении нагревания в интервале температур 900—1000 К растут по определенным кристаллографическим направлениям. Растворение поверхностного углерода в объеме происходит при температурах 1200—1450 К в зависимости от исходной концентрации примеси углерода в проволоке. По данным работы [21], равновесная концентрация растворенного в платине углерода составляет $1,6 \cdot 10^{-5}$ ат. % при температуре 670 К и $8 \cdot 10^{-4}$ ат. % при 1520 К, а концентрация вакансий в платине равна $4 \cdot 10^{-5}$ при 1520 К и $2,5 \cdot 10^{-11}$ при 670 К. После быстрой закалки атомы углерода и вакансии находятся в состоянии «пересыщения». Высаживаясь из пересыщенного раствора, атомы углерода занимают вакансии, так как нахождение углерода в междоузлиях вызывают напряжения в кристаллической решетке платины. Комплексы углерод — вакансия легко мигрируют и осаждаются на границах зерен, дислокациях и других дефектах.

Из этих данных следует, что даже в сверхвысоком вакууме поверхность платины лишь очень короткое время свободна от углеродистых отложений и только после очистки в очень жестких условиях. При проведении каталити-

Рис. 4. Изменение активности в реакции окисления водорода (скорость реакции W) палладиевой проволоки, быстро охлажденной от температуры T до температуры реакции 378 К, при различных временах охлаждения ($C_{O_2} = 30\%$; $C_{H_2} = 1,1\%$) [22]

T , К: 1 — 573 (60 мин);
2 — 773 (30 мин); 3 — 973
(20 мин); 4 — 1173 (10 мин)



ческих реакций с участием углеродсодержащих веществ трудно ожидать, что активные центры, освобожденные от углеродистых отложений в результате закалки, останутся свободными достаточно долгое время, чтобы обеспечить стационарную активность.

Влияние загрязнений поверхности катализатора углеродом исключали, изучая реакции веществ, не содержащих углерода. В работе [22] обнаружено резкое повышение активности палладиевой проволоки в отношении окисления водорода кислородом при закалке от 1173 К до температуры реакции (360—473 К) (рис. 4). Наибольший эффект наблюдался на проволоке, выдержанной 10 мин при 1173 К ($0,64 T_{пл}$) и охлажденной за 0,5 с до 378 К в потоке азота. Скорость каталитической реакции при 378 К после такой закалки оказалась почти вдвое больше стационарного значения, до которого она снижалась через 2 ч после закалки при контакте с водородно-кислородной смесью. Особенно быстро каталитическая активность убывала в течение 45 мин после закалки. За это время падало до исходного значения возросшее после закалки электрическое сопротивление проволоки. Снижение активности закаленной палладиевой проволоки нельзя в данном случае объяснить карбонизацией поверхности реагентами или продуктами реакции, так как они не содержат атомов углерода, а электрическое сопротивление проволоки, возросшее после закалки, снижается и после выдерживания ее при комнатной температуре в атмосфере особо чистого азота. Учитывая литературные данные о малой вероятности образования дислокаций при закалке со скоростью ниже 10^4 К/с, авторы работы [22]

приписали наблюдавшиеся ими изменения сопротивления и каталитической активности возникновению и отжигу точечных дефектов (вакансий).

Если вместо массивных металлических катализаторов используются порошки, например платины и палладия в дейтериеводородном обмене [23], то даже без закалки термообработка выше 673 К и давлении 10^{-7} Па более чем на порядок повышает активность катализаторов и снижает энергию активации от 27 до 7,3 кДж/моль (для платины). Вероятно, повышение активности при высоковакуумной термообработке не связано с удалением загрязнений с поверхности порошков, так как обработка образцов воздухом, удаляющая загрязнения путем окисления, дополнительно не повышала активность. Рентгеновские дифрактограммы подвергнутых обработке в вакууме порошков показывают возрастание концентрации граней (311), (200), (220), и (222). Повышение активности объясняется перестройкой поверхности и предполагается, что за этот эффект могут быть ответственны ступени и выступы кристаллической решетки [23]. Для массивного металла изменения огранки более затруднены, чем для порошка.

Аналогично трактуются результаты закалки нанесенных платиновых катализаторов [24]. Исследовалась сорбция водорода катализаторами, содержащими 1 мас. % платины на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и SiO_2 , отожженными в течение часа в вакууме, а затем резко охлажденными до температуры жидкого азота. Оказалось, что катализаторы, подвергнутые быстрому охлаждению, т. е. закалке, поглощают в 1,5 раза больше водорода, чем медленно охлажденные катализаторы. Этот эффект объяснили [24] возрастанием при закалке относительного числа атомов в углах кристаллической решетки, являющихся более активными центрами хемосорбции, чем атомы на плоскостях и ребрах граней. Действительно, эксперименты по десорбции водорода с программированием температуры показали, что при переходе от медленного охлаждения к быстрому наряду с общим возрастанием хемосорбции возрастает количество прочно связанного водорода. Отмечена также более высокая каталитическая активность быстрозакаленных катализаторов, однако подробные результаты в работе [24] не приводятся.

Характер воздействия закалки на каталитическую активность определяется предысторией металла, температурой, от которой проведена закалка, и скоростью охлаждения. Например, выдерживание тонкой пластинки

платины в течение 30 мин в вакууме при температуре 1623 К и охлаждение до комнатной температуры не изменяло [25] ее каталитическую активность в отношении гидрирования этилена, а после закалки от температуры 1323 К активность оказалась выше, чем после отжига при 973 К [25]. Такой же эффект наблюдался для никелевой пластинки, выдержанной при 1123 К и быстро охлажденной до комнатной температуры. Активность никелевой и платиновой пластинок в гидрировании этилена резко возрастала после бомбардировки поверхности отожженных пластинок ионами аргона, а активность в реакции дейтероводородного обмена при этом не изменялась. Повышенная активность подвергнутых ионному травлению образцов в отношении гидрирования этилена объяснена [25] возникновением на поверхности металла дефектов кристаллической решетки.

Влияние различных по длительности (2—27 ч) термообработок образцов губчатого поликристаллического золота при 488—673 К с последующим быстрым охлаждением до 403 К на скорость разложения муравьиной кислоты исследовалось в работе [26]. Закаленные таким образом катализаторы выдерживали в течение разных интервалов времени (0,5—40 ч) при температуре 403 К, после чего проводили реакцию при этой температуре и парциальном давлении НСООН 1,6 или 2,1 кПа. Активность катализаторов возрастала (максимально в 5 раз) с повышением температуры и длительности предварительной термообработки и убывала после отжига при 403 К ($0,3 T_{\text{пл}}$). Активность быстрее уменьшалась при понижении температуры, от которой начинали закалку, и уменьшении длительности термообработки перед закалкой. После ряда повторных закалок катализатор сохранял небольшую остаточную повышенную активность.

Было предположено [26], что наблюдаемые изменения скорости разложения НСООН обусловлены образованием в результате закалки и последующим исчезновением при отжиге вакансий или других точечных дефектов, играющих роль активных центров катализатора. Энергию образования таких центров попытались приблизительно оценить по значению начальной скорости реакции (после закалки при соответствующей температуре), полученному экстраполяцией к нулевому времени отжига. Найденная таким образом величина энергии образования активных центров составила для температур термообработки 478—673 К около 16 кДж/моль. Это значение гораздо ниже известного

из литературы значения энергии образования вакансий в золоте (92 кДж/моль). Дефекты с такой энергией образования возникают в металлах при условиях, близких к плавлению, и связаны с потерей прямых координационных связей между соседними атомами или между отдельными атомами и кристаллической решеткой [26].

Полная энергия активации разложения муравьиной кислоты должна складываться из энергии образования активных центров и энергии активации самой каталитической реакции. Кроме того, подвижность дислокаций, а также образование и диффузия точечных дефектов могут сильно зависеть от присутствия примесей. Использованный в работе [26] катализатор содержал 0,01 мас. % примесей, так что при их равномерном распределении на 1 см^2 поверхности должно присутствовать около 10^{12} атомов посторонних элементов, что соизмеримо с числом молекул НСООН , реагирующих в 1 с на 1 см^2 поверхности катализатора.

Таким образом, пока не получено однозначных доказательств связи вакансий кристаллической решетки с каталитической активностью металлов, но эту гипотезу выдвигают многие исследователи. Как и для рассмотренной ранее модели аморфизованного слоя, здесь недостает количественных критериев соответствия экспериментальным данным.

1.3. ВЫХОДЫ ДИСЛОКАЦИЙ

Роль выходов дислокаций на поверхность как активных центров металлических катализаторов выяснялась в серии работ [27—38] на подвергнутых холодной пластической деформации проволоках или пластинках из меди, серебра, золота, платины, палладия и никеля. После холодной деформации образцы отжигали при различных температурах и исследовали вызванные отжигом изменения каталитической активности в отношении различных реакций. После отжига при 473—773 К активность большинства изученных металлов заметно снижалась. В этом же интервале температур исчезают точечные дефекты и дислокации, образовавшиеся при холодной обработке. Поскольку уменьшение поверхности образцов катализаторов пренебрежимо мало по сравнению со снижением активности, был сделан вывод [27—30] о каталитической активности выходов дислокаций на поверхность. В качестве меры концентрации дефектов на поверхности металлов исполь-

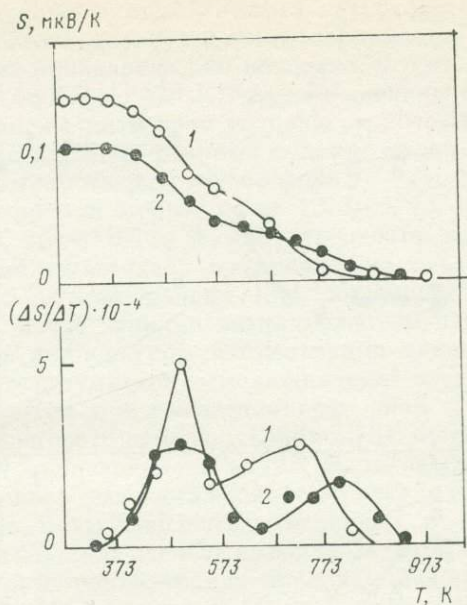


Рис. 5. Зависимость термо-ЭДС (S) от температуры отжига платиновой проволоки, подвергнутой холодной деформации на 88% (1) и на 68% (2)

зовалась термоэлектродвижущая сила, изменения которой после отжига, как было показано [31, 32], полностью коррелируют со снижением каталитической активности образцов. При отжиге образцов платины, подвергнутых холодной деформации, зависимость изменения термо-ЭДС от температуры имела два пика (рис. 5): при 498 и 803 К для образца, деформированного на 68%, и при 498 и 723 К — для образца, деформированного на 88%. Активность катализатора, деформированного на 88%, в разложении муравьиной кислоты резко снижалась после отжига при 473—573 К и при 673—773 К. По температурной зависимости термо-ЭДС была оценена энергия активации миграции точечных дефектов, составившая около 100 кДж/моль в интервале температур 473—523 К.

Изменения активности проволок платины, палладия, серебра и золота после холодной деформации в отношении разложения муравьиной кислоты при отжиге сопоставлены в работе [33]. В области температур, соответствующей исчезновению дислокаций при отжиге, T_d , снижается активность проволок платины и палладия и резко воз-

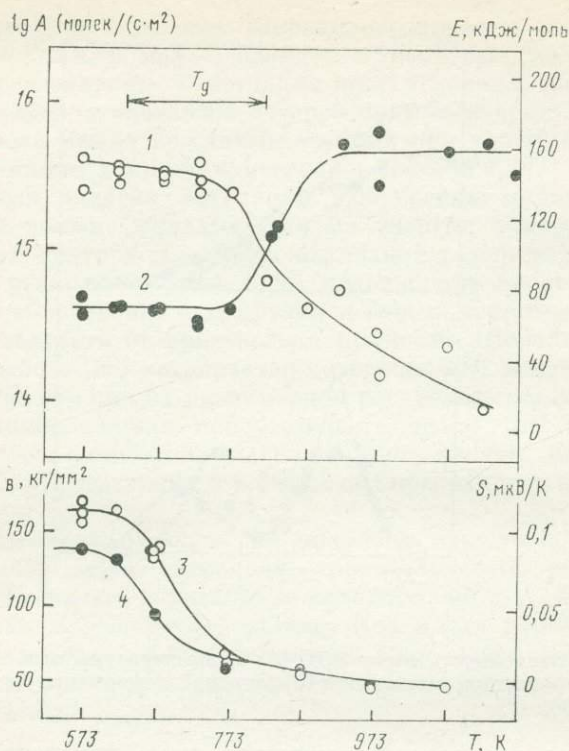


Рис. 6. Изменения каталитической активности A (1), энергии активации E (2), твердости (3) и термо-ЭДС (4) при отжиге платины, подвергнутой холодной обработке (температура реакции 473 К) [33]

T_d — температурный интервал исчезновения дислокаций

растает энергия активации реакции (рис. 6). Так как число дислокаций проволок после холодной деформации уменьшается при отжиге в 10^4 раз, предполагается [33], что дислокации на поверхности играют важную роль в каталитических свойствах металлов. В то же время скорости и энергия активации разложения муравьиной кислоты на проволоках из серебра и золота не зависят от температуры отжига в интервале 573—873 К. Исходя из изменений термо-ЭДС [24] дислокации в этих металлах должны исчезать при отжиге в интервале температур 373—473 К. Так как образцы, подвергнутые холодной деформации, перед опытами отжигали при 573 К, исходные образцы, по-видимому, уже не содержат дислокаций, и их активность не зависит от температуры отжига.

Исследование влияния отжига на каталитическую активность золота после холодной деформации в разложении пероксида водорода [34] показало, что отжиг при температурах от 373 до 473 К снижает активность катализатора. В том же интервале температур исчезают дислокации, о концентрации которых судили по изменению термо-ЭДС и микротвердости образцов.

После закалки проволоки от 1073—1273 К до 273 К возрастала термо-ЭДС, а микротвердость и активность образцов не изменялись по сравнению с отожженными образцами. Авторы работы [34] объяснили увеличение термо-ЭДС после закалки возникновением неравновесной для данной температуры концентрации вакансий на поверхности в результате «замораживания» части вакансий, образовавшихся при высокотемпературной термообработке. По зависимости изменения термо-ЭДС от температуры, от которой происходила закалка, была рассчитана энергия активации образования вакансий, равная 92 кДж/моль. Одинаковая микротвердость закаленных и отожженных проволок позволила сделать вывод [34] об отсутствии влияния закалки на концентрацию дислокаций. Роль активных центров при разложении H_2O_2 на золоте играют выходы дислокаций на поверхность, а точечные дефекты неактивны в этой реакции.

Другая методика исследования роли дислокаций, генерированных при холодной обработке проволок из серебра и золота, использовалась в работе [35]. Отожженные проволоки подвергали пластической деформации в ходе каталитической реакции и сравнивали их каталитическую активность в разложении муравьиной кислоты до и после деформации. После деформации активность проволок возрастала, а энергия активации снижалась от 143 до 84 кДж/моль для серебра и от 141 до 85 кДж/моль — для золота. В результате деформации на поверхности проволок возникали линии скольжения, причем эффект деформации проявлялся в катализе тем заметнее, чем сильнее были выражены эти линии. Авторы работы [35] связывают изменения каталитической активности, вызванные пластической деформацией, с увеличением поверхности катализатора и с появлением дислокаций, удаленных предварительным отжигом. Эти результаты не полностью согласуются с обсуждавшимися выше [33]. Активность серебряных и золотых проволок, исследуемых в работе [35], возрастает при деформации в интервале температур 500—573 К, где, по мнению авторов работы [33], дислока-

ции термодинамически неустойчивы и не ответственны за каталитическую активность. Следует отметить, что сопоставление этих результатов затруднено отсутствием в работе [35] сведений о степени деформации образцов при холодной обработке, которая, как показано [30], влияет на температуру исчезновения дислокаций.

При окислении СО на образцах палладия, подвергнутых холодной деформации, каталитическая активность свежеприготовленных образцов в начальный период возрастала [36]. Сопоставление этого факта со снижением каталитической активности палладия при отжиге позволило сделать вывод о генерации активных центров за счет самой реакции. На серебре и золоте не наблюдалось ни начального возрастания активности в окислении СО, ни снижения скорости этой реакции после отжига. Кицимото [36] полагает, что разное поведение палладия, с одной стороны, и серебра и золота — с другой, обусловлено различием взаимодействия этих металлов с кислородом и стабильности активных центров на них. Позже было показано [37, 38], что каталитическая активность образцов палладия и платины после холодной деформации в гидрировании этилена и окислении водорода значительно снижается при отжиге в вакууме при температурах 423—673 К и 673—773 К соответственно. Поскольку эти температурные интервалы соответствуют интервалам исчезновения дислокаций и точечных дефектов, образовавшихся при холодной обработке, делается вывод [37, 38] о различии активных центров гидрирования этилена и окисления СО. Отожженный катализатор можно вновь активировать, окисляя его кислородом при температуре выше 473 К и восстанавливая затем водородом. Повышенная окислением активность снижается в результате отжига в вакууме при 623—673 К. Авторы работ [37, 38] полагают, что при химической обработке, например, окислении, возникает дополнительное число дефектов поверхности, которые отличаются от дефектов, генерируемых холодной обработкой, но каталитически активны. Этим же объясняется начальный период ускорения реакции окисления СО, наблюдавшийся в работе [36].

Роль дислокаций в каталитической активности граней (111), (110) и (100) монокристалла серебра в реакции разложения муравьиной кислоты изучали [39], бомбардируя поверхности монокристалла ионами аргона различной энергии и отжигая образцы при 523 К в вакууме перед проведением каталитической реакции. С ростом прилагае-

мого напряжения предэкспоненциальный множитель константы скорости реакции увеличивался на несколько порядков, повышалась и энергия активации. Возрастные предэкспоненты соответствует увеличению числа активных центров, которыми, по мнению авторов работы [39], могут быть либо точечные дефекты, либо выходы дислокаций. Так как после отжига при 523 К концентрация в образце точечных дефектов должна быть ничтожно малой, был сделан вывод [39], что активными центрами каталитической реакции могут быть места выхода дислокаций на поверхность кристалла.

Изучение идентичных образцов методом просвечивающей электронной микроскопии показало [40], что бомбардировка ионами аргона приводит к значительному увеличению числа дислокаций. Однако позже при изучении влияния расположения мест выхода дислокаций на поверхности сублимированных в вакууме пленок серебра на их каталитическую активность в разложении муравьиной кислоты был сделан вывод [41], что места выхода дислокаций не оказывают влияния на эту реакцию.

Изменения каталитической активности были приписаны изменению доли участков поверхности, ориентированных в плоскости (111). В монографии [42] отмечается, что эффект, вызываемый поверхностной примесью, легко ошибочно приписать влиянию выходов дислокаций, так как концентрация примесей на поверхности металла соизмерима с теоретически оцениваемой плотностью дислокаций, но выше плотности дислокаций, ожидаемой в катализаторе, подвергнутом отжигу. Концентрация же точечных дефектов много выше плотности выходов дислокаций и в большей степени сопоставима с концентрацией примесей в катализаторе. Кроме того, с термодинамической точки зрения концентрация точечных дефектов должна увеличиваться с повышением температуры (см. разд. 1.4), а дислокации термодинамически неустойчивы [43].

Изложенное показывает, что представление о местах выхода дислокаций как об активных центрах металлических катализаторов в определенном диапазоне температур не противоречит опытным данным, но для высоких температур менее вероятно.

1.4. АКТИВНЫЕ ЦЕНТРЫ, РАВНОВЕСНЫЕ С КРИСТАЛЛОМ

Равновесие дефектов на поверхности реального кристалла рассмотрено в работах Полторака [44—46]. Исходя из уравнения, связывающего равновесную долю свободных атомов на поверхности с теплотой сублимации, и учитывая фактор неидеальности кристалла, сделан вывод о том, что равновесное число дефектов правильно ограниченных металлических кристаллов, больших 2 нм, пренебрежимо мало при не слишком высоких температурах. Однако для неравновесных решеток возможно появление дефектов, составляющих несколько процентов общей поверхности граней. Образование дефектов в реальных кристаллах можно наблюдать только в определенном интервале температур. При температурах ниже $T_p \approx 0,3 T_{пл}$, называемой температурой рекристаллизации, концентрация дефектов — активных центров — растет с повышением температуры, а при более высоких температурах поверхность кристалла перестраивается вследствие перехода от неравновесных к равновесным формам ограничения. Затем кристаллы укрупняются и равновесная доля дефектов падает. Поэтому активность катализатора проходит через максимум с повышением температуры предварительного прокаливания.

На кривой зависимости удельной каталитической активности от температуры прокаливания могут быть и не один, а два максимума, если на исходных высокодисперсных кристаллах, имеющих неустойчивую форму огранки, сначала дефекты генерируются, затем они гибнут по мере перестройки в дисперсные кристаллы с устойчивой формой огранки, на которых также возникают активные центры с повышением температуры, пока не начнется рост кристаллов. Для металлических черней, полученных при низких температурах и содержащих значительную долю аморфной фазы, возможна полиэкстремальная зависимость числа активных центров от температуры спекания из-за образования кристаллов с несколькими формами ограничения. Следует отметить, что для температур, превышающих T_p , из этой концепции следует только падение числа активных центров. Однако в работах [47—49] было экспериментально доказано возрастание числа активных центров с повышением температуры выше T_p и выдвинуто представление о том, что эти центры являются атомами двумерного пара.

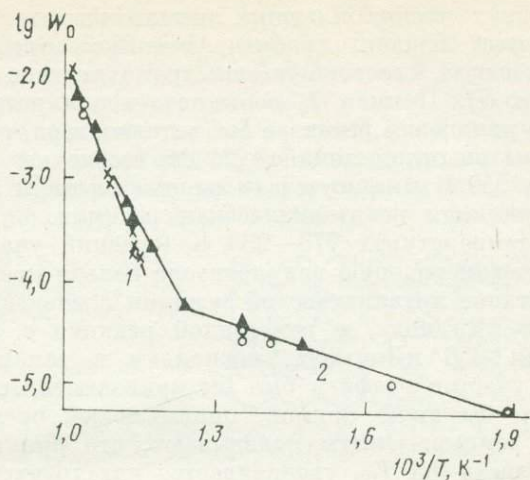


Рис. 7. Зависимость логарифма начальной скорости изомеризации аллилбензола в кварцевой кювете (1) и на двух пленках платины (2) от обратной температуры [47]

Представление о каталитической активности атомов металла, которые при температурах выше температуры рекристаллизации подвижны и находятся в термодинамическом равновесии с кристаллической решеткой катализатора, а при закалке фиксируются на его поверхности в сверхравновесной концентрации, было развито в работах [47—49]. С использованием спектроскопической методики [50, 51], были исследованы изомеризация аллилбензола в пропенилбензол на возогнанных в вакууме пленках платины [47], проволоках платины, палладия и вольфрама [52], а также превращение циклогексена в циклогексадиен-1,3 на пленках платины [48, 49].

Изучение кинетики изомеризации аллилбензола на пяти пленках платины показало [47], что при температурах ниже 743 К ($0,36 T_{пл}$) реакция имеет нулевой порядок по исходному веществу и ее энергия активации равна 29 ± 4 кДж/моль. При температурах 773—933 К ($0,38—0,46 T_{пл}$) энергия активации составляет 172 кДж/моль. В кварцевом реакторе без пленки платины изомеризация аллилбензола обнаруживается только при 873 К и идет с энергией активации около 256 кДж/моль. При температурах выше 773 К ($0,38 T_{пл}$) как с пленкой платины, так и без нее реакция имеет первый порядок.

Для двух пленок платины, каталитические активности которых близки, график Аррениуса представляет собой ломаную, состоящую из трех участков (кривая 2 на рис. 7). Прямая 1, соответствующая результатам опытов в кварцевом реакторе без катализатора, совпадает с верхним участком ломаной 2. Это позволяет считать, что выше 940 К в присутствии пленки платины преобладает гомогенная некаталитическая реакция.

При температурах 773—933 К (средний участок ломаной 2) изомеризацию аллилбензола нельзя представить как сочетание каталитической реакции с энергией активации 29 кДж/моль и гомогенной реакции с энергией активации 256 кДж/моль, поскольку в таком случае средний участок графика был бы криволинейным и располагался бы ниже прямой, описывающей экспериментальные данные. Опыты показывают, что при переходе через область $0,4 T_{пл}$ увеличивается каталитическая активность пленок платины и на 143 кДж/моль возрастает кажущаяся энергия активации изомеризации аллилбензола. Например, при 900 К активность оказалась на порядок выше, чем активность, экстраполированная в эту область температур по нижнему участку ломаной 2.

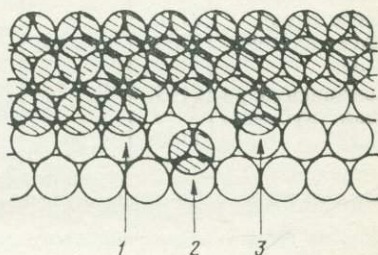
Та же реакция изучалась при еще более высоких температурах 1153—1633 К в присутствии раскаленных проволок платины, палладия и вольфрама [52]. Порядок реакции является первым, как и на пленках платины при температурах 773—873 К. Кажущиеся энергии активации изомеризации аллилбензола на платиновых проволоках равны 221 ± 12 кДж/моль, на палладиевой проволоке 130 ± 4 кДж/моль, а на вольфрамовой проволоке 313 ± 21 кДж/моль. Существенные различия между этими величинами, а также то, что последняя превосходит энергию активации гомогенной изомеризации аллилбензола, равную 255 ± 21 кДж/моль, доказывают специфичность каталитического воздействия каждого из указанных металлов на реакцию.

В статье [52] были оценены предэкспоненциальные множители констант скоростей изомеризации аллилбензола в предположении о протекании реакции на атомах платины или палладия, имеющих две поступательные степени свободы движения по поверхности их кристаллов. Теория роста кристаллов и равновесной структуры их поверхностей [53] показывает, что при нагревании поверхность остается практически плоской, пока не будет достигнута температура перехода, при которой шерохо-

ватость поверхности очень быстро возрастает. Схема участка плотноупакованной грани плотнейшей гексагональной или гранецентрированной кубической решеток при более низких температурах показана на рис. 8. Атомы верхнего слоя заштрихованы. Положения 1, 2 и 3 поверхностного атома отличаются числом его связей с другими атомами. В табл. 1 через ϕ обозначена энергия связи поверхностного атома с непосредственным соседом, ϕ' — энергия связи

Рис. 8. Схема участка плотноупакованной грани (вид сверху)

1 — атом в изломе ступени роста; 2 — атом, неподвижно адсорбированный на грани; 3 — атом, неподвижно адсорбированный у ступени роста



со следующим ближайшим атомом. Разность числа таких связей для двух положений атома можно рассматривать как отнесенное к одному атому изменение энтальпии системы при переходе атома из одного положения в другое. Переход локализованно автоадсорбированного атома в состояние подвижной автоадсорбции (двумерного пара) возможен уже при ослаблении одной или двух связей, без их разрыва, что отражено в табл. 1 множителем $\alpha < 1$ для значений ΔH_2^0 и ΔH_3^0 . Значения α зависят от природы кристалла и типа рассматриваемой грани, для данного вещества они одинаковы только в пределах каждой строки табл. 1. Энергия связи обычно оценивается из предположения, что ΔH_4^0 равно энтальпии сублимации и $\phi \gg \phi'$.

Локализованно автоадсорбированные атомы в положениях 1, 2 и 3 (см. рис. 8) обладают только колебательными степенями свободы. Поэтому переход атомов из решетки в указанные положения не сопровождается существенным увеличением энтропии [54]. Переход в состояние подвижной автоадсорбции, т. е. двумерного пара, в котором атому можно приписать две поступательные и одну колебательную степени свободы, будет сопровождаться значительным увеличением энтропии. Учитывая уменьшение прочности связи с решеткой атома, диффундирующего вдоль поверхности, по сравнению с атомом, находящимся в узле кристаллической решетки, можно полагать, что частота его колебаний должна быть ниже,

Таблица 1

Изменения энтальпии при переходах атомов

Тип решетки	Грань	ΔH_1^0	ΔH_2^0	ΔH_3^0	ΔH_4^0
Гексагональная плотнейшая АЗ	(0001)	3 φ	$\alpha\varphi$	3 $\varphi + \alpha\varphi$	6 $\varphi + 3\varphi'$
Гранецентрированная кубическая А1	(111)	3 φ	$\alpha\varphi$	3 $\varphi + \alpha\varphi$	6 $\varphi + 3\varphi'$
	(100)	2 $\varphi + 2\varphi'$	2 $\alpha\varphi$	2 $\varphi(1 + \alpha) + 2\varphi'$	6 $\varphi + 3\varphi'$
Объемноцентрированная кубическая А2	(110)	2 $\varphi + \varphi'$	$\alpha(\varphi + \varphi')$	$\varphi(2 + \alpha) + \varphi'(1 + \alpha)$	4 $\varphi + 3\varphi'$
	(100)	2 φ	2 $\alpha\varphi$	2($\varphi' + \alpha\varphi$)	4 $\varphi + 3\varphi'$

Примечание. ΔH_1^0 — излом ступени \rightarrow адсорбция на грани; ΔH_2^0 — адсорбция на грани \rightarrow подвижная автоадсорбция; ΔH_3^0 — излом ступени \rightarrow подвижная автоадсорбция; ΔH_4^0 — излом ступени \rightarrow пар.

а ангармоничность выше, чем для атома в объеме решетки. Поэтому колебательная энтропия делокализованных адсорбированных атомов должна быть выше, чем энтропия, приходящаяся на одну колебательную степень свободы атомов в решетке. С другой стороны, энтропия, соответствующая одной степени свободы колебательного движения, должна быть меньше, чем для одной степени свободы поступательного движения.

Таким образом, у атомов, перешедших в состояние подвижной автоадсорбции, две степени свободы колебательного движения заменяются двумя степенями свободы поступательного движения, а энтропия их колебания относительно поверхности лежит между одной третью от энтропии атома в объеме кристалла при данной температуре и энтропией одномерного поступательного движения [55]. Минимальное стандартное изменение энтропии при переходе локализованных атомов в состояние подвижной автоадсорбции

$$\min \Delta S_T^0 = {}_2S_T^0 - \frac{2}{3} {}_K S_T^0. \quad (1)$$

Здесь ${}_2S_T^0$ — стандартная энтропия двумерного поступательного движения моля идеального газа при температуре T ; ${}_K S_T^0$ — стандартная энтропия моля вещества в кристаллическом состоянии при температуре T и внешнем давлении 100 кПа. Для максимального изменения эн-

тропии получаем

$$\max \Delta S_T^0 = {}_3S_T^0 - {}_1S_T^0, \quad (2)$$

где ${}_3S_T^0$ — энтропия трехмерного поступательного движения моля идеального газа с молекулярной массой M при давлении 100 кПа, определяемая по формуле

$${}_3S_T^0 = R \ln M^{2/3} T^{5/2} - 9,63. \quad (3)$$

Энтропию двумерного поступательного движения можно оценить по формуле

$${}_2S_T^0 = R \ln MTA + 275,5, \quad (4)$$

где A — площадь, приходящаяся на каждую адсорбированную частицу [55]. В качестве стандартного состояния двумерного газа предложено [56] такое, при котором объем на одну подвижно адсорбированную частицу равен объему на частицу в трехмерном газе при давлении 100 кПа, а толщина адсорбированного слоя принята равной 0,6 нм.

Вычисленные по формулам (1)–(4) стандартные изменения энтропии при переходе $6 \cdot 10^{23}$ атомов из изломов ступеней роста (положение 1 на рис. 8) в состояние подвижной автоадсорбции [55], близки к константе правила Трутона, чего и следовало ожидать, поскольку ΔS_T^0 совпадает с энтропией испарения кристалла. Таким образом, энтропия перехода атомов из изломов ступеней роста в состояние подвижной автоадсорбции близка к энтропии испарения кристалла. С другой стороны, энтальпия первого процесса существенно ниже энтальпии второго, как показывает сравнение ΔH_3^0 и ΔH_4^0 в табл. 1. Равновесная плотность двумерного пара при не очень низких температурах должна превосходить равновесную плотность локализованно адсорбированных атомов, так как различие в энтальпии их образования небольшое (ΔH_1^0 и ΔH_3^0 в табл. 1), а возрастание энтропии при делокализации, как показано выше, значительное.

Равновесную концентрацию двумерного пара металла в поверхностном слое, толщину которого авторы [56] приняли равной $6 \cdot 10^{-8}$ см, можно оценить по формуле

$$C = \frac{6 \cdot 10^{-8} N_A}{RT} \exp \left(\frac{\Delta S_T^0}{R} - \frac{\Delta H_T^0}{RT} \right). \quad (5)$$

Здесь C — поверхностная концентрация насыщенного двумерного пара металла, т. е. число подвижных атомов на

единице поверхности; N_A — число Авогадро; $\Delta H_T^0 \equiv \Delta H_3^0(T)$ — изменение энтальпии при переходе в стандартных условиях $6 \cdot 10^{23}$ атомов из изломов ступеней роста в двумерный пар.

Динамическое равновесие насыщенного двумерного пара с кристаллом обеспечивает его постоянное обновление и практически исключает его дезактивацию прочно адсорбируемыми участниками каталитических реакций при температурах $T > T_p$.

Аналогичный подход был использован позднее в работе [57] для оценки коэффициента диффузии адсорбированных атомов. Ссылаясь на данные [58], Джойстен [57] вычислял изменение энтальпии адсорбированного атома при переходе из излома ступеней в подвижное состояние как сумму изменений энтальпии за счет разрыва связей атома с ближайшими соседями $\Delta H_{обр}^a$ и миграции атома из равновесного положения в седловинную точку ΔH_m^a . Для плоскостей (111) гранцентрированной кубической решетки $\Delta H_{обр}^a = 3\phi$, а $\Delta H_m^a = \phi$, и общее изменение энтальпии составит около 4ϕ , или $2/3 H_{субл}$. (Согласно данным [55], соотношение между изменением энтальпии при переходе атома из излома ступени в адсорбированное состояние и из излома ступени в пар, т. е. при сублимации, составляет для плоскости (111) $\Delta H_3^0/\Delta H_4^0 = (3\phi + \alpha\phi)/(6\phi + 3\phi')$. Предэкспоненциальный член коэффициента диффузии выражается уравнением [57]

$$D_0 = \alpha l^2 v_a \exp [(\Delta S_m^a + \Delta S_{обр}^a)/R], \quad (6)$$

где α — константа, учитывающая размерность пространства ($1/4$ для двумерного); l — расстояние между равновесными точками; $\Delta S_{обр}^a$ и ΔS_m^a — энтропии образования и подвижности адсорбированного атома; v_a — частота колебаний адсорбированного атома. В отличие от точки зрения об исключительно колебательной природе ΔS_m^a и $\Delta S_{обр}^a$ [58], Джойстен [57] считает, как и авторы работы [55], что адсорбированный атом может приобретать поступательные степени свободы, т. е. в результате активации свободно перемещаться в двух направлениях по площадке l^2 до полной потери приобретенной энергии. При этом энтропия образования адсорбированного атома описывается уравнением

$$\Delta S_{обр}^a = R \ln (v_K/v_a)^2, \quad (7)$$

а энтропия подвижности — уравнением

$$\Delta S_M^a = R \ln \left[\frac{2\pi M k T}{h^2} l^2 \left(\frac{v_a}{kT/h} \right)^2 \right], \quad (8)$$

где M — атомная масса. Тогда

$$D_0 = \alpha l^4 v_K \left(\frac{v_K}{kT/h} \right)^2 \left(\frac{2\pi M k T}{h^2} \right). \quad (9)$$

Если подставить в уравнение (9) значения $T = 1300$ К, $M = 10^{-22}$ г, $v_K = 10^{13}$ с $^{-1}$, то для D_0 , равного 740 см 2 /с, $l = 1,18$ нм. Такое перемещение подвижного атома составляет около $4,7a$ (a — постоянная решетки). Джойстен [57] считает, что миграция атома на такое расстояние вполне вероятна.

Теперь рассмотрим расчет предэкспоненциального множителя константы скорости изомеризации аллилбензола в пропилбензол на пленках платины и проволоках платины и палладия. Приняв ударный механизм реакции, авторы работы [52] нашли константу скорости реакции, в данном случае — отнесенную к единице поверхности металла начальную скорость изомеризации при давлении паров аллилбензола 100 Па,

$$k = Z\beta C \exp(-\varepsilon/RT). \quad (10)$$

Здесь $Z = 1333N_A(2\pi MRT)^{-1/2}$ — число ударов молекул аллилбензола об 1 см 2 поверхности металла в секунду при давлении ок. 100 Па; M — молекулярная масса аллилбензола; $\beta = 10^{-15}$ см 2 — площадь сечения одного атома металла; C — поверхностная концентрация двумерного пара металла; ε — энергия активации каталитической реакции, которую можно измерить при $T < T_p$. Подстановка C согласно (5) дает

$$k = \frac{1333 \cdot 10^{-15} \cdot 6 \cdot 10^{-8} N_A^2}{(2\pi MRT)^{1/2} RT} \exp \left(\frac{\Delta S_T^0}{R} - \frac{\Delta H_T^0}{RT} - \frac{\varepsilon}{RT} \right). \quad (11)$$

Пренебрегая зависимостью ε от температуры и учитывая, что

$$T \frac{d\Delta S_T^0}{dT} = \frac{d\Delta H_T^0}{dT},$$

можно получить выражение для энергии активации $E_{\text{экср}}$, наблюдаемой при температурах поверхностной подвижности атомов металла, больших T_p ,

$$E_{\text{экср}} = RT^2 \frac{d \ln k}{dT} = -3/2 RT + \Delta H_T^0 + \varepsilon. \quad (12)$$

Таблица 2

Вычисленные и экспериментально найденные значения предэкспоненциального множителя k_0 ($\text{с}^{-1} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{Па}^{-1}$) в уравнении кинетики изомеризации аллилбензола

Катализатор	ΔT , К	k_0 (выч.)		k_0 (эксп.)
		минимальное	максимальное	
Пленка Pt	773—933	$2,3 \cdot 10^{19}$	$7,5 \cdot 10^{21}$	$7,5 \cdot 10^{20}$
Проволока Pt	1293—1393	$7,5 \cdot 10^{18}$	$1,5 \cdot 10^{21}$	$5,3 \cdot 10^{21}$
Проволока Pd	1183—1353	$7,5 \cdot 10^{18}$	$7,5 \cdot 10^{19}$	$1,5 \cdot 10^{18}$

Из уравнений (11) и (12) находят предэкспоненциальный множитель для тех же условий проведения реакции

$$k_0 = \frac{8 \cdot 10^{-20} N_A^2}{(2\pi M)^{3/2} (RT)^{3/2}} \exp\left(-3/2 + \frac{\Delta S_T^0}{R}\right). \quad (13)$$

Из формулы (13) с учетом соотношений (1) и (4) следуют минимальные и максимальные значения предэкспоненциального множителя k_0 , которые приведены в табл. 2 вместе с величинами, найденными из опытов со стабилизированными по активности проволоками платины и палладия, а также с пленкой платины. В связи с тем что $k_0 \text{ min}$ и $k_0 \text{ max}$ оценены с точностью до порядка, согласование вычисленных значений с экспериментальными является удовлетворительным.

Энергия активации собственно химической реакции ϵ изомеризации аллилбензола на пленках платины была определена при более низких температурах и оказалась равной 29 ± 4 кДж/моль. Так как на проволоках платины при $T = (0,59 \div 0,72) T_{\text{пл}}$ наблюдаемая энергия активации $E_{\text{эксп}} = 226 \pm 4$ кДж/моль, то в соответствии с формулой (12) $\Delta H_{1343}^0 = 214 \pm 8$ кДж/моль. Поскольку энергия связи атомов платины $\phi = 22$ кДж/моль, то $\Delta H_{1343}^0 = 2,3\phi$. Указанная энтальпия образования активных центров соответствует переходу атома из излома ступени роста в двумерный пар для грани (100) решетки платины (см. табл. 1). Аналогичный расчет для пленок платины и проволоки палладия показал [51], что активность этих катализаторов определяется двумерным паром на более рыхлых гранях.

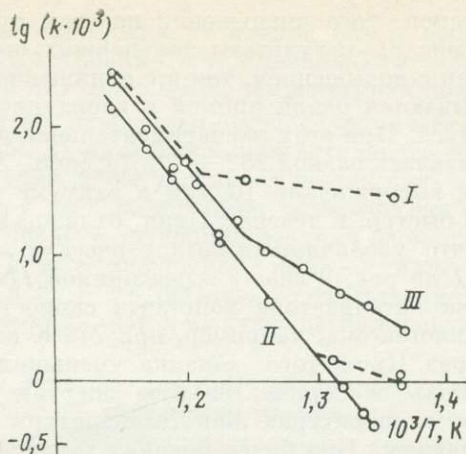


Рис. 9. Зависимость константы скорости образования циклогексадиена-1,3 из циклогексена от температуры при различной термообработке пленки платины [48]

Римские цифры — номера серий опытов

Расчет предэкспонент и теплот образования активных центров подтверждает представление о том, что обнаруженное повышение активности металлических катализаторов при $T > T_p$ может быть обусловлено каталитической активностью атомов насыщенного двумерного пара металла. Это дает основание ожидать каталитическую активность и атомов трехмерного пара изученных металлов в отношении той же самой реакции. Действительно, в работе [51] было обнаружено, что стабилизированная по активности платиновая проволока при $T > 1450$ К вела изомеризацию аллилбензола с наблюдаемой энергией активации около 420 кДж/моль. Эта величина приближается к энтальпии сублимации платины, что согласуется с представлением об участии в каталитической реакции насыщенного трехмерного пара металла.

В работе [48] было показано, что на пленке платины, нагретой до 973 К ($0,48 T_{пл}$) и выдержанной 5 мин в вакууме при этой же температуре, циклогексен дегидрируется в циклогексадиен-1,3. Исследована зависимость каталитической активности пленки платины от температуры реакции. В первых четырех опытах с повышением температуры от 735 до 873 К каталитическая активность оставалась высокой (см. пунктирную ломаную I на рис. 9), а затем убывала, особенно при низких температурах.

Один из этапов этого уменьшения показан пунктиром у прямой *II* рис. 9. Результаты дальнейших опытов, проведенных как с повышением, так и с понижением температуры, описываются одной прямой в координатах уравнения Аррениуса. При этом экспериментальная энергия активации оказалась равной 252 ± 2 кДж/моль. Затем пленку платины выдерживали 10 мин в вакууме при 973 К ($0,48 T_{пл}$) и быстро, в течение 4 мин, охлаждали до 730 К ($0,36 T_{пл}$), что увеличило ее каталитическую активность: ломаная *III* на рис. 9 лежит выше прямой *II*. В результате закалки катализатора константа скорости дегидрирования циклогексена, например, при 748 К возросла более чем в 7 раз. Кроме того, закалка уменьшила до 109 ± 2 кДж/моль экспериментальную энергию активации реакции при температурах ниже температуры рекристаллизации платины. При более высоких температурах экспериментальная энергия активации дегидрирования циклогексена осталась равной найденной до закалки катализатора.

Увеличение активности при низких температурах обусловлено именно закалкой катализатора, а не какими-либо другими факторами. Доказательством этого служат опыты, проведенные с пленкой платины при быстром и медленном охлаждении при постоянстве всех остальных условий. Выдержанная в вакууме при 973 К ($0,48 T_{пл}$) пленка была охлаждена до 725 К один раз за 4 мин, а другой раз за 195 мин. Константа скорости образования циклогексадиена из циклогексена во втором случае оказалась почти в 3 раза ниже, чем в первом.

Вся эта совокупность фактов показывает, что постепенное охлаждение пленки платины, нагретой выше температуры рекристаллизации, понижает, а быстрое охлаждение — закалка — увеличивает каталитическую активность в области более низких температур.

Для истолкования приведенных результатов весьма существенно, что после закалки платиновой пленки в координатах уравнения Аррениуса наблюдается перелом и экспериментальная энергия активации дегидрирования циклогексена скачком изменяется на 143 кДж/моль (ср. нижний и верхний участки ломаной *III* рис. 9). Аналогичная ломаная в координатах уравнения Аррениуса (см. рис. 7) была получена при изучении изомеризации аллилбензола в пропилбензол на пленках платины, приготовленных аналогичным образом: возгонкой на стенки кварцевой кюветы. Температура нагрева была 1000 К.

После возгонки одна из плёнок (№ 1) была выдержана при 993 К в течение 1,5 ч, а плёнка № 2 — 1 ч при 953 К. Опыты на них велись при температурах до 970 К.

Вероятно, благодаря именно термической стабилизации плёнок их каталитическая активность до закалки при температурах ниже T_p падала не так сильно, как плёнок из опыта с дегидрированием циклогексена [48]. Однако, разность энергий активации реакции изомеризации аллилбензола при температурах выше и ниже T_p платины (170 ± 6 и 29 ± 4 кДж/моль соответственно) равна $141 \pm \pm 10$ кДж/моль, как и в случае дегидрирования циклогексена.

Таким образом, для двух разных реакций возрастание каталитической активности происходит при температуре, обеспечивающей подвижность атомов катализатора — платины — по поверхности ее кристаллов, причем экспериментальная энергия активации этих двух реакций увеличивается практически на одну и ту же величину. В соответствии с формулой (12) это означает, что энтальпия образования активных центров для двух рассмотренных реакций в пределах точности измерений одинакова: $\Delta H_T^0 = 152 \pm 10$ кДж/моль для изомеризации аллилбензола и $\Delta H_T^0 = 153 \pm 4$ кДж/моль для дегидрирования циклогексена. Этот результат является доводом в пользу представления о тождественности активных центров, ведущих эти реакции на плёнках платины в изученных условиях.

На основании всех этих данных была рассмотрена [49] зависимость каталитических свойств металлов от степени приближения состояния их поверхности к равновесному. У металлов или сплавов, на поверхности которых было значительное количество неравновесных структур, например мелких, неправильно ограненных кристаллов, переход к более высоким температурам снижает каталитическую активность. Примером этого может служить падение активности пленки платины от уровня, показанного на рис. 9 пунктирной ломаной I , сначала до пунктира у линии II , а затем до прямой II , которая характеризует каталитическую активность пленки платины, стабилизировавшейся после ряда опытов при температурах выше температуры рекристаллизации и постепенном охлаждении или нагревании между опытами. Указанная прямая лежит при температурах (0,36—0,43) $T_{пл}$, обеспечивающих высокую поверхностную подвижность атомов платины,

и её положение мало зависит от предварительных термообработок. Поэтому можно считать, что она характеризует протекание реакции на равновесных с решеткой активных центрах. Закалка катализатора позволяет сохранить сверхравновесную концентрацию одиночных атомов металла на гранях, что увеличивает каталитическую активность при температурах ниже 800 К, как показывает логарифмическая зависимость $\ln k$ на рис. 9.

С такой же точки зрения можно объяснить и результаты обсуждавшейся выше работы [19], авторы которой считали активными центрами вакансии в поверхностном слое металла. В статье [16] энергия активации процесса образования дефектов решетки принята соизмеримой с энергией активации подвижности ($E_{\text{п}}$) атомов металла-катализатора по поверхности его кристаллов. Так как энергии активации разложения муравьиной кислоты на никеле и меди в низкотемпературной области (E_1) были много ниже, чем в высокотемпературной (E_2), то с последними величинами сравнивались [16] энергии активации подвижности атомов металла. Для меди $E_2 = 142,3$ кДж/моль, что рассматривалось авторами работы [11] как хорошо согласующееся с использованной ими величиной $E_{\text{п}} = 113,0$ кДж/моль. Расхождение между $E_2 = 209,2$ и $E_{\text{п}} = 146,4$ кДж/моль в случае никеля не обсуждалось [16], и расчет предэкспоненциальных множителей констант скоростей реакций, подобный изложенному выше, в работе [16] не приводился.

Если же считать, что энергия активации распада муравьиной кислоты остается равной E_1 и при высоких температурах и реакция идет на центрах, находящихся в равновесии с кристаллической решеткой металла-катализатора, то теплоту образования центров можно найти по формуле (12). Подстановка в формулу (12) значений $\varepsilon = E_1$ и $E_{\text{эксп}} = E_2$ дает $\Delta H_T^0 = 2,35\phi$ для меди и $\Delta H_T^0 = 2,50\phi$ для никеля. Эти величины согласуются с теплотами образования двумерного пара на гранях (100) решетки А1, которую имеют медь и никель (см. табл. 1). Таким образом, результаты рассмотренных работ хорошо объясняются на основе представления о каталитической активности атомов двумерного пара металла.

Предложенные авторами работ [16—19, 28] объяснения повышения каталитической активности при закалке образованием вакансий или других точечных дефектов кристаллической решетки катализатора можно рассматривать как дополнение к модели равновесных с решеткой

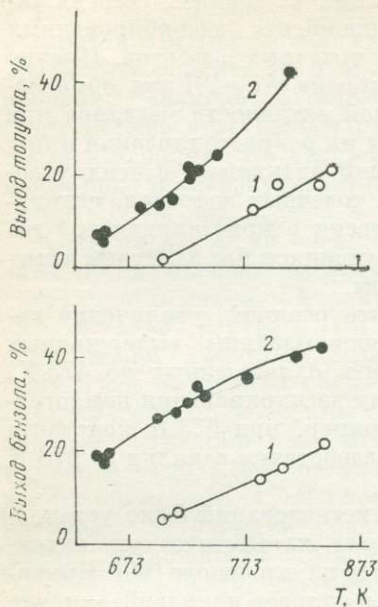
атомов металла, адсорбированных на гранях. Энергия активации поверхностной подвижности адсорбированных атомов ниже, чем для других точечных дефектов. Именно поэтому указанная модель выбрана [47—49] для объяснения повышения каталитической активности металлов при нагревании выше температуры их рекристаллизации и при закалке. Однако каталитически активными в этих условиях могут быть любые типы точечных дефектов, находящихся при $T > T_p$ в равновесии с кристаллической решеткой катализатора и образующихся без заметных изменений ее объемной структуры.

Кроме рассмотренных ранее реакций, увеличение каталитической активности пленок платины, выдержанных при 973 К ($0,48 T_{пл}$) и быстро охлажденных до 473 К, имело место [59] и в отношении дегидрирования циклогексана-1,3 до бензола. Например, при 533 К константа скорости этой реакции под воздействием закалки от 973 К возросла более чем в 3 раза.

В результате дальнейших исследований было установлено, что закалка увеличивает каталитическую активность также палладия и сплавов на его основе [60]. Выдерживание фольги из палладия и сплавов палладий—никель и палладий—родий в инертном по отношению к катализатору газе 60 мин при 973 К и охлаждение за 2—3 мин до температуры проведения каталитического опыта увеличивает выход бензола и толуола при дегидроциклизации *n*-гептана на сплаве палладий—родий в 2—3 раза, как видно из сравнения кривых 1 и 2 рис. 10. Аналогичная закалка сплава палладий—никель увеличила выход бензола при деметилировании толуола при 790 К в 6 раз по сравнению с незакаленной фольгой.

Следует подчеркнуть, что повышенная закалкой от температур, близких к $0,5 T_{пл}$, каталитическая активность платины, палладия и его сплавов сохраняется длительно, в ходе многих опытов. Например, на кривых 2 рис. 10 двадцать точек, каждая из которых соответствует опыту длительностью 1 ч.

Данные о повышении каталитической активности закалкой были получены также для родиевой и придиевой проволок в реакции гидрогенолиза пропана [61]. Проволоки нагревались до заданной температуры пропусканием электрического тока, а закалка проводилась выключением тока. Для медленного охлаждения постепенно снижали силу тока. Все термообработки проводились в аргоне, гелии или водороде. Каталитические опыты вели при



$W \cdot 10^5$, моль/(с·м²)

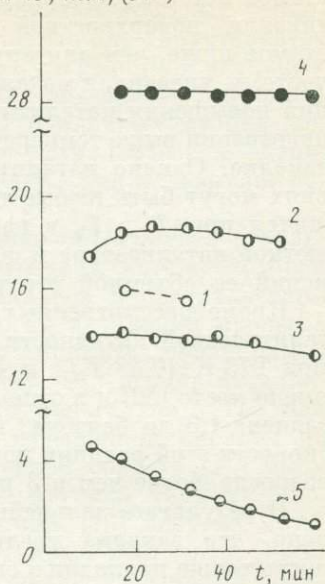


Рис. 10. Зависимость выхода продуктов дегидроциклизации *n*-гептана от температуры на фольге из сплава палладий—родий до и после закалки (кривые 1 и 2 соответственно)

Рис. 11. Зависимость скорости гидрогенолиза пропана на родиевом катализаторе при температуре 573 К от продолжительности опытов. Условия термообработки катализатора: 1 — без термообработки; 2, 3 — 1050 К, водород, 30 мин, охлаждение быстрое (2) и медленное (3); 4, 5—1350 К, аргон, 30 мин, охлаждение быстрое (4) и медленное (5)

20-кратном избытке водорода в смеси с пропаном в проточно-циркуляционной установке.

На рис. 11 представлены кривые изменения скорости гидрогенолиза пропана при 573 К на родии. Кривая 1 соответствует активности «разработанного» катализатора, кривые 2 и 3 получены после отжига катализатора в потоке водорода в течение получаса при 1050 К ($0,47 T_{пл}$ Rh) и охлаждения со скоростями 52 и 2 К/с соответственно. После замены водорода аргоном температура отжига родиевой проволоки была повышена до 1350 К ($0,6 T_{пл}$ Rh), в результате чего скорость реакции после закалки увеличивалась на порядок по сравнению с более медленным охлаждением (ср. кривые 4 и 5).

Представленные на рис. 11 зависимости хорошо воспроизводятся при повторении опытов с закалкой в любой последовательности. Например, после закалки в аргоне скорость гидрогенолиза при 573 К остается постоянной в течение 4 ч и составляет $28,3 \cdot 10^{-5}$ моль/(м²·с). Напротив, после медленного охлаждения скорость реакции не только гораздо ниже, но и постепенно падает от 4,6 до $1,3 \cdot 10^{-5}$ моль/(м²·с) (кривая 5 рис. 11), вероятно, из-за меньшего количества активных центров, которые быстрее блокируются продуктами уплотнения. Соотношение метан/этан в продуктах гидрогенолиза пропана на родии с повышением температуры растет. Так, после получасового отжига в аргоне при 1350 К и закалки в аргоне это соотношение близко к единице при температурах ниже 510 К. При более высоких температурах содержание C₂H₆ в продуктах проходит через максимум вблизи 513 К, соотношение CH₄/C₂H₆ скачкообразно изменяется, и CH₄ становится основным продуктом (рис. 12, кривые 1, 2). При этой же температуре наблюдаемая энергия активации падает от 240 ± 74 до 146 ± 19 кДж/моль с повышением температуры. Около 570 К соотношение CH₄/C₂H₆ равно 11. Эти факты позволяют предположить, что при $T \leq 513$ К в молекуле пропана рвется только одна C—C-связь, а при более высоких температурах идет гидролиз образующегося этана.

Резкое увеличение скорости гидрогенолиза при быстром охлаждении катализатора, вероятнее всего, обусловлено возрастанием числа атомов родия, движущихся по поверхности их кристаллов при температурах выше $0,4 T_{пл}$ Rh и фиксируемых на ней при более низких температурах. Быстрое охлаждение от $0,6 T_{пл}$ Rh не только резко повышает скорость гидрогенолиза пропана, но и увеличивает при температуре 573 К селективность по CH₄ до 94%. Напротив, медленное охлаждение увеличивает селективность по C₂H₆ до 21%. Эти факты можно объяснить, приняв, что гидрогенолиз C₃H₈ идет на более сложных активных центрах, чем C₂H₆. Число же более простых центров — одиночных атомов — будет больше после быстрого охлаждения, а в ходе медленного охлаждения они могут агрегировать в более сложные.

Иридиевая проволока после 24 ч подачи смеси пропана с водородом и аргоном при 915 К обнаруживала крайне низкую активность (кривая 1 рис. 13). После 30-минутного отжига в потоке аргона при 1365 К ($0,50 T_{пл}$ Ir) и быстрого охлаждения катализатора скорость гидроге-

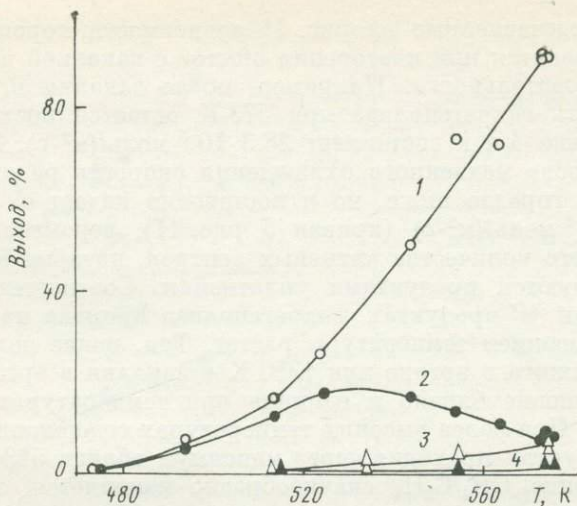


Рис. 12. Зависимости выхода CH_4 (1, 3) и C_2H_6 (2, 4) при гидрогенолизе пропана от температуры, полученные на родиевом катализаторе, быстро (1, 2) и медленно (3, 4) охлажденном после получасового отжига в аргоне при 1350 K

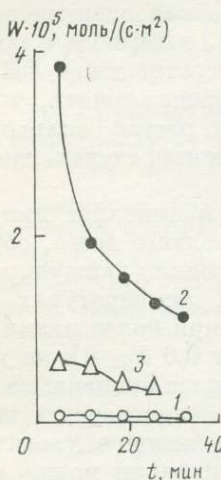


Рис. 13. Зависимость скорости гидрогенолиза пропана от продолжительности опытов на родиевом катализаторе при 673 K

Условия термообработки катализатора: 1 — без термообработки; 2, 3 — 1365 K, аргон, 30 мин, быстрое (2) и медленное (3) охлаждение

нолиза пропана при 673 K резко возрастала (кривая 2), но падала в ходе опыта. Медленное охлаждение после такого же отжига увеличивало активность в меньшей степени (кривая 3). Как и на родии, селективность по метану после быстрого охлаждения катализатора выше, чем после медленного.

Изложенное показывает, что одиночные атомы металла не только участвуют в процессах образования активной поверхности, но и сами проявляют каталитическую ак-

тивность в отношении ряда реакций. В отличие от вытекающего из теории активных ансамблей [62] представления об активности одноатомных центров, которые не находятся в равновесии с кристаллической решеткой того же металла и могут быть фиксированы на другом носителе, получены доводы в пользу концепции о катализе на равновесных со своей решеткой одиночных атомах, движущихся по ней при $T > T_p$ и «замороженных» в сверхравновесной концентрации при быстром охлаждении до $T < T_p$.

Изолированные атомы металла на поверхности отличаются не только более низкой степенью координации, чем атомы внутри достроенных граней, но и, как показано в работе [63], чаще участвуют в соударениях с молекулами реагентов, поступающих из газовой фазы. Этот подход является основой интерпретации результатов, полученных в работе [63] при окислении монооксида углерода на кристаллитах палладия, нанесенных на $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в сверхвысоком вакууме. Более высокая вероятность соударения реагирующих молекул с изолированным атомом на поверхности, чем с атомом, не выступающим из плоской поверхности, подтверждается расчетами, основанными на кинетической теории газов. Соотношение числа ударов молекулы в единицу времени об изолированный атом и атом на плоскости выражается уравнением

$$Z/\Phi'_{\text{плоск}} = 4 \sqrt{2} \pi \sigma^2 d_s, \quad (14)$$

где Z — число соударений молекулы в единицу времени с изолированным атомом; $\Phi'_{\text{плоск}}$ — число соударений в единицу времени с атомом плоскости; σ — приведенный молекулярно-атомный диаметр $\sigma = (d_1 + d_2)/2$; d_s — количество атомов металла на единице плоской поверхности. Для столкновения молекул CO с атомами палладия соотношение (14) равно 24, что указывает на значительно большую вероятность взаимодействия CO с изолированным атомом палладия.

Сопоставление моделей активных центров металлических катализаторов, предложенных для истолкования влияния термической обработки, пластической деформации, ионного травления поверхности на каталитическую активность, позволяет отдать предпочтение модели точечных дефектов. Труднее уточнить природу этих дефектов, так как часть опытных данных согласуется с представлением о важной роли вакансий кристалличе-

ской решетки. Однако, модель атомов двумерного пара металла, равновесного с его кристаллами, дает возможность вычислить предэкспоненциальный множитель кинетического уравнения каталитической реакции, значения которого оказались близкими к экспериментальному. На основе этой модели объяснено наблюдаемое скачкообразное повышение как каталитической активности, так и экспериментальной энергии активации при температурах выше температуры рекристаллизации металла-катализатора. С помощью модели двумерного пара предложен способ активации закалкой катализаторов из металлов и сплавов, защищенный авторскими свидетельствами СССР и патентами зарубежных стран.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Smith R. S.* Sintering — its nature and cause // *J. Chem. Soc.* 1923. Vol. 123. P. 2086—2088.
2. *Smith R. S.* Physical state of catalysts // *J. Phys. Chem.* 1925. Vol. 29. P. 1116—1120.
3. *Maxted E. B., Moon C. H.* The energetics of catalysis. IV. The effect of deactivation by heat treatment on the value of the activation energy // *J. Chem. Soc.* 1935. Vol. 135. P. 393—396.
4. *Maxted E. B., Moon C. H., Overgate E.* Relation between sensitivity to poisoning and catalytic surface // *Discuss. Faraday Soc.* 1950. Vol. 8. P. 135—140.
5. *Николаева М. И., Шлыгин А. И.* Исследование процесса спекания платинированной платины электрохимическими методами. I. Термообработка в атмосфере водорода // *Журн. физ. химии.* 1950. Т. 24. С. 427—431.
6. *Николаева М. И., Шлыгин А. И.* Исследование процесса спекания платинированной платины электрохимическими методами. II. Термообработка на воздухе // Там же. С. 534—538.
7. *Николаева М. И., Шлыгин А. И.* Исследование процесса спекания платинированной платины электрохимическими методами. III. Термообработка в атмосфере азота // Там же. 1956. Т. 30. С. 1729—1731.
8. *Тюрин Ю. М., Шлыгин А. И.* Исследование спекания платиновой черни методом кривых заряжения // *Науч. докл. высш. шк. Химия и хим. технология.* 1958. № 3. С. 439—442.
9. *Лопаткин А. А., Стрельникова Ж. В., Лебедев В. П.* Термическая активация и дезактивация платиновой черни при разложении перекиси водорода // *Журн. физ. химии.* 1956. Т. 30. С. 196—201.
10. *Лопаткин А. А., Стрельникова Ж. В., Лебедев В. П.* Связь каталитической активности платины с температурой спекания // *Вестн. МГУ. Сер. математики, механики, астрономии, физики, химии.* 1956. № 1. С. 255—259.
11. *Стрельникова Ж. В., Лопаткин А. А., Лебедев В. П.* Термическая активация и дезактивация платиновых адсорбционных катализаторов в разложении перекиси водорода // *Журн. физ. химии.* 1956. Т. 30. С. 639—644.

12. Лопаткин А. А., Стрельникова Ж. В., Осипова Н. С., Лебедев В. П. Влияние предварительного нагревания на термическую активацию и дезактивацию платиновых катализаторов // Вестн. МГУ. Сер. математики, механики, астрономии, физики, химии. 1957. № 5. С. 215—219.
13. Лопаткин А. А. Термическая активация и дезактивация платиновых катализаторов: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М. 1957. 5 с.
14. Fabian D. J., Robertson A. J. B. The dehydrogenation of ethane at low pressure on incandensent platinum // Proc. Roy. Soc. London A. 1956. Vol. 237. P. 1—16.
15. Crocker A. J., Robertson A. J. B. Decomposition of formic acid on different surfaces of copper single crystal // Trans. Faraday Soc. 1958. Vol. 54. P. 931—934.
16. Duell M. J., Robertson A. J. B. Decomposition of formic acid on nickel and copper wires with normal catalytic activity and with superactivity // Ibid. 1961. Vol. 57. P. 1416—1425.
17. Willhoft E. M. A. The importance of defects in nickel on the catalytic dehydrogenation of formic acid at low pressures // Chem. Commun. 1968. N 3. P. 146—147.
18. Robertson A. J. B. Catalysis of gas reactions by metals. L.: Logos press, 1970. 182 p.
19. Willhoft E. M. A., Robertson A. J. B. Formic acid decomposition at low pressures on flashed and unflashed platinum wires // J. Catal. 1967. Vol. 9. P. 358—366.
20. Mundschau M., Vanselow R. Growth and stability of carbon islands on platinum surfaces // Surface Sci. 1985. Vol. 160. P. 23—36.
21. Westmacott K. H., Perez M. I. The coprecipitation of vacancies and carbon in quenched platinum // J. Nucl. Mater. 1979. Vol. 33. P. 231—237.
22. Rajagopalan K., Luss D. Influence of thermal shocks on the catalytic activity of palladium // Ind. and Eng. Chem. Fundam. 1983. Vol. 22. P. 357—358.
23. Nishiyama S., Matsura S., Morita H. et al. Improved H₂—D₂ exchange activity of Pt and Pd by UHV treatment // Appl. Catal. 1985. Vol. 15. P. 185—195.
24. Lee T. J., Uhm S. J. Surface modification of supported platinum catalysts by heat treatment // J. Catal. 1986. Vol. 100. P. 489—491.
25. Farnworth H. E., Woodcock R. F. Effects of radiation quenching, ion-bombardment and annealing on catalytic activity of pure nickel and platinum. II. Hydrogenation of ethylene. Hydrogen—deuterium exchange // Adv. Catal. 1957. Vol. 9. P. 123—130.
26. Bhata M. A., Taylor H. A. Sites of dehydrogenation of formic acid on gold // J. Chem. Phys. 1966. Vol. 44. P. 1264—1265.
27. Uhara I., Yanagimoto S., Tani K., Adachi G. Dislocations as active centers in heterogeneous catalysis // Nature. 1961. Vol. 192. P. 867—868.
28. Uhara I., Kishimoto S., Hikino T. et al. The structure of active centers of nickel catalyst // J. Phys. Chem. 1963. Vol. 67. P. 996—1001.
29. Uhara I., Hikino T., Numata Y. et al. The structure of active centers in nickel catalyst // Ibid. 1962. Vol. 66. P. 1374—1375.

30. *Uhara I., Yanagimoto S., Tani K. et al.* The structure of active centers in copper catalyst // *Ibid.* P. 2691—2694.
31. *Kishimoto S.* Thermoelectric force and lattice defects as active centres in metallic catalysts // *Ibid.* P. 2694—2696.
32. *Kishimoto S.* Thermoelectric force and lattice defects as active centers in platinum catalyst // *Ibid.* 1963. Vol. 67. P. 1161—1162.
33. *Kishimoto S.* Influence of annealing on the catalytic activity of cold-worked metals for the decomposition of formic acid // *Ibid.* 1973. Vol. 77. P. 1719—1721.
34. *Kishimoto S., Nishioka M.* Catalytic activity of cold-worked and quenched gold for decomposition of hydrogen peroxide // *Ibid.* 1972. Vol. 76. P. 1907—1908.
35. *Schwab G. M., Schmidt R.* Der Einfluss der plastischen Deformation auf die katalytischen Eigenschaften von Metallen // *Ztschr. phys. Chem. N. F.* 1972. Bd. 82. S. 174—184.
36. *Kishimoto S.* Catalytic properties of cold-worked noble metals for oxidation of carbon monoxide // *Rev. Phys. Chem. Jap.* 1975. Vol. 45. P. 88—92.
37. *Kishimoto S., Norimatsu A.* The nature of active sites generated on platinum catalyst by cold-working and chemical treatment // *Nippon Kagaku Kaishi.* 1976. P. 565—568.
38. *Kishimoto S., Yoshimoto Y., Nakajima T., Hatayama F.* Changes in catalytic activity of palladium surface by oxygen-hydrogen treatment // *Ibid.* 1979. P. 1003—1006.
39. *Sosnowsky H. M. C., Ogilvie G. J., Gillam E.* Catalytic activity and surface structure after ion bombardment // *Nature.* 1958. Vol. 182. P. 523—524.
40. *Ogilvie G. J.* The structure of silver crystals after argon-ion bombardment // *J. Phys. and Chem. Solids.* 1959. Vol. 10. P. 222—228.
41. *Bagg J., Jaeger H., Sanders J. V.* The influence of defects and surface structure on the catalytic activity of silver films // *J. Catal.* 1963. Vol. 2. P. 449—456.
42. *Томас Дж., Томас У.* Гетерогенный катализ. М.: Мир, 1969. 452 с.
43. *Stone F. S.* Chemisorption on semiconductors // *Chemisorption/* Ed. W. E. Garner. L.: Butterworths, 1957. P. 179—188.
44. *Полтораки О. М.* Активность гетерогенных катализаторов с точки зрения теории активных ансамблей. I. Металлические кристаллы // *Журн. физ. химии.* 1955. Т. 29. С. 1650—1667.
45. *Полтораки О. М.* Термодинамика кристаллических катализаторов // Там же. 1959. Т. 33. С. 2524—2538.
46. *Полтораки О. М.* Лекции по теории гетерогенного катализа. М.: Изд-во МГУ, 1968. 155 с.
47. *Шимулис В. И., Грязнов В. М., Черкашин А. Е.* Особенности кинетики изомеризации аллилбензола на пленках платины при высоких температурах // *Кинетика и катализ.* 1960. Т. 1. С. 401—407.
48. *Грязнов В. М., Ягодовский В. Д.* Влияние термообработки на каталитические свойства пленки платины // Там же. 1961. Т. 2. С. 221—227.
49. *Грязнов В. М., Шимулис В. И., Ягодовский В. Д.* Зависимость каталитических свойств металлов от степени приближения состояния их поверхности к равновесному // *Докл. АН СССР.* 1961. Т. 136. С. 1086—1089.
50. *Шимулис В. И., Ягодовский В. Д., Грязнов В. М.* Спектроско-

- пическое изучение кинетики изомеризации аллилбензола на пленках палладия // Вестн. МГУ. Сер. математики, механики, астрономии, физики, химии. 1957. № 4. С. 237—249.
51. Грязнов В. М., Яздовский В. Д., Шимулис В. И. Спектроскопические методы исследования каталитических превращений на пленках металлов // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1958. Т. 22. С. 1136—1140.
 52. Шимулис В. И., Грязнов В. М., Черкашин А. Е. Кинетика изомеризации аллилбензола в присутствии раскаленных проволочек платины, палладия и вольфрама // Кинетика и катализ. 1961. Т. 2. С. 127—134.
 53. Burton W., Cabrera N., Frank F. The growth of crystals and equilibrium structure of their surface // Trans. Roy. Soc. London A. 1951. Vol. 243. P. 299—358.
 54. Элементарные процессы роста кристаллов / Под ред. Г. Леммлейна. М.: Изд-во иностр. лит., 1959. 300 с.
 55. Шимулис В. И., Грязнов В. М. О подвижности атомов по поверхности кристалла при температуре плавления // Докл. АН СССР. 1961. Т. 137. С. 648—651.
 56. Kemball C., Rideal E. K. The adsorption of vapours on mercury. I. Nonpolar substances // Proc. Roy. Soc. London A. 1946. Vol. 187. P. 57—73.
 57. Gjostein N. A. Surface self-diffusion in FCC and BCC-metals: a comparison of theory and experiment // Surfaces and interfaces. I. Chemical and physical characteristics / Ed. J. J. Burke, N. L. Leed, V. Weiss. Syracuse: Syracuse Univ. press, 1967. P. 271—304.
 58. Hirth J. P. The kinetic and thermodynamic properties of surfaces // Energetics in metallurgical phenomena. N. Y.: Gordon and Breach, 1965. Vol. 11. Ch. 1.
 59. Яздовский В. Д., Грязнов В. М., Савельева Е. А. Кинетика дегидрирования циклогексана-1,3 на пленках платины в широком интервале температур // Кинетика и катализ. 1963. Т. 4. С. 746—752.
 60. Грязнов В. М., Мищенко А. П., Полякова В. П. и др. Каталитические свойства сплавов на основе палладия // Благородные металлы и их применения. Свердловск: Ин-т физики металлов УФАН СССР, 1971. Вып. 28. С. 218—222.
 61. Gryaznov V. M. Dynamics of system of heterogeneous catalyst and reactants // React. Kinet. and Catal. Lett. 1987. Vol. 35. P. 89—94.
 62. Кобозев Н. И. Теория образования каталитически активных ансамблей // Журн. физ. химии. 1939. Т. 13. С. 1—26.
 63. Ladas P., Poppe H., Boudart M. The adsorption and catalytic oxidation of carbon monoxide on evaporated palladium particles // Surface Sci. 1981. Vol. 102. P. 151—171.

ПОЛУЧЕНИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЛАСТЕРОВ МЕТАЛЛОВ

Изложенная в главе 1 концепция каталитической активности одиночных атомов металла, локализованно или подвижно адсорбированных на его кристаллах, объединяет гетерогенный катализ с гомогенным катализом парами металлов, например цинка или кадмия, в дегидрогенизации метанола [1], а также с процессами взаимодействия одиночных атомов металла с органическими молекулами. Появление в последние десятилетия чувствительных спектроскопических методов исследования не только позволило получать прямые экспериментальные данные об адсорбционных и каталитических свойствах различных граней монокристаллов (см. гл. 4), но и привело к возникновению промежуточной между гомогенным и гетерогенным катализом области — катализа малыми кластерами металлов. Действительно, если считать, что взаимодействие реагирующей молекулы с поверхностью металла-катализатора локализовано и связано с участием небольшого числа поверхностных атомов, то можно рассматривать адсорбционные комплексы на поверхности как металлоорганические соединения, близкие по свойствам к кластерам с атомами металла нулевой валентности.

Другой интересной целью изучения свойств кластеров является определение того минимального числа атомов металла, при котором электронные, оптические, магнитные и каталитические свойства кластера еще сохраняют близость с соответствующими свойствами массивного металла. В связи с этим в последние годы кластерам посвящается все большее и большее число работ как чисто физических, так и имеющих каталитическую направленность. Существует несколько методов получения кластеров металлов, каждый из которых имеет свои преимущества и ограничения.

2.1. СИНТЕЗ КЛАСТЕРОВ

В качестве модели поверхности переходных металлов, взаимодействующей с органическими соединениями, используют металлоорганические комплексы, которые со-

держат связанные между собой атомы металла, стабилизированные органическими лигандами. Изучению таких кластеров посвящена обширная литература (см., например, обзоры [2—4]), однако их структура, стабильность и активность в значительной мере определяются природой лигандов, а степень насыщенности атомов металла в них гораздо выше, чем у атомов на поверхности.

Кластеры металлов, не содержащие органических лигандов, можно получить тремя способами.

1. Метод изоляции в инертной матрице основан на совместной конденсации паров металла, реагента и инертного газа на холодной инертной поверхности, где и происходят изучаемые реакции. При оптической прозрачности матрицы продукты взаимодействия можно исследовать спектроскопически. Метод изоляции в матрице применялся для изучения взаимодействия целого ряда металлов с двухатомными газами, включая CO, а также парафинами и олефинами [5—9]. Его основным недостатком является трудность однозначной идентификации продуктов, обусловленная присутствием кластеров с разным числом атомов металла. Кроме того, исследуемые реакции должны происходить при низких температурах и инициироваться фотохимически.

2. Нанесенные кластеры металлов получают либо удалением органических лигандов из иммобилизованных металлоорганических комплексов [10, 11], либо вакуумным распылением металла на инертные подложки [12]. Эти методы не связаны с использованием криогенных температур, но вследствие агрегации малых кластеров дают слишком широкое распределение кластеров по размерам. Для снижения степени агрегации при разложении нанесенных металлоорганических комплексов носитель модифицируют, вводя функциональные группы, например, фосфиновые или аминные. Разложением нанесенных карбонильных комплексов получены кластеры родия [13], рутения, осмия, иридия [14], а также палладия и платины [15, 16]. Недавно была сделана попытка селективного получения нанесенных кластеров серебра, содержащих не более 50 атомов металла [17]. Вакуумное распыление на аморфный углерод проводили с использованием специального фильтра, отсекающего одиночные атомы от кластеров заданного размера. Однако в результате миграции кластеров по подложке происходила агрегация с образованием кластеров, размер которых вдвое превышал ожидаемый.

3. Пучки свободных кластеров. Многих перечисленных выше недостатков можно избежать, изучая реакции свободных металлических кластеров в молекулярных пучках [18—20]. Один из вариантов получения пучка свободных кластеров подробно описан в статье [21]. Кластеры получают испарением под действием лазерного облучения мишени, изготовленной из соответствующего металла и помещенной в критическом сечении сверхзвукового сопла, открывающегося в трубу с быстрым потоком гелия. Газы-реагенты вдуваются в поток гелия, содержащий взвешенные кластеры, в точке трубы, где ударные волны нагревают газ до температур выше 300 К. Эффективное перемешивание обеспечивается турбулентностью потока за этими ударными волнами. Время пребывания реагентов в реакторе составляет 100—200 мкс. Выходящий из реакционной трубы поток попадает в большую вакуумную камеру, где формируется сверхзвуковой пучок и компоненты смеси интенсивно охлаждаются. Продукты анализируются на времепролетном масс-спектрометре при фотоионизации кластеров лазером. Такой метод позволяет получать и идентифицировать свободные кластеры металлов, содержащие 2—130 атомов металла и успешно применяется для изучения электронных [22, 23], магнитных [24] и каталитических [25—28] свойств кластеров некоторых металлов (см. обзор [29]).

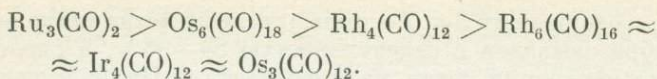
2.2. КАТАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ НА КЛАСТЕРАХ

Как уже говорилось выше, нанесение на инертный носитель редко позволяет получить кластеры заданного размера. Однако Ичикаве [30] удалось получить высокодисперсный нанесенный на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ платиновый катализатор пиролизом солей $[\{\text{Pt}_3(\text{CO})_6\}_n]^{2-}([\text{NEt}_4]^+)_2$ при $n = 1 \div 5$. Хотя строение полученных кластеров не было установлено однозначно, по ИК-спектрам и адсорбции водорода Ичикав [30] предположил, что получил нанесенные кластеры, содержащие 3, 6, 9, 12 и 15 атомов платины. Каталитическая активность кластеров изучалась в реакциях дегидроциклизации и изомеризации *n*-гексана при 573 К. Распределение продуктов превращения гексана сильно зависело от того, сколько атомов платины содержалось в исходном комплексном соединении. При $n = 3 \div 5$ происходили дегидроциклизация *n*-гексана в метилциклопентан и циклогексан с селективностью более 75% и скелетная изомеризация в 2- и 3-метилпентан. На клас-

терах, содержащих 3 и 6 атомов платины, метилциклопентан образовывался с селективностью 84—93%, а скелетная изомеризация почти не имела места. На кластерах, содержавших 12 и 15 атомов платины, неопентан в избытке водорода превращался в изопентан и изобутан, а на кластерах, состоящих из 3 и 6 атомов платины, происходил в основном гидрокрекинг с образованием изобутана.

Исследуя активность родиевых кластеров, диспергированных на различных носителях пиролизом $\text{Rh}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_6)_2(\text{CO})_3$, $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$, $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$, $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}]^{3-}$ и $[\text{Rh}_{13}(\text{CO})_{24}\text{H}_3]^{2-}$, Ичикава показал [31, 32], что монооксид углерода превращается на них в этанол, метанол или метан при 423—523 К и атмосферном давлении водорода. Распределение продуктов превращения CO сильно зависит от природы носителя. На родиевых кластерах, диспергированных на амфотерных носителях TiO_2 , ZrO_2 и La_2O_3 , основным продуктом реакции является этанол, а метанол и метан образуются в гораздо меньших количествах. Катализаторы, полученные из кластеров, содержащих 2, 4 и 6 атомов родия, гораздо селективнее в отношении образования этанола, чем катализаторы, полученные из кластеров Rh_7 и Rh_{13} . При температуре 500 К оптимальный катализатор $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}/\text{La}_2\text{O}_3$ давал 61% этанола, 20% метанола и 12% метана при конверсии CO 36%.

Обычный родиевый катализатор, нанесенный на La_2O_3 из раствора хлорида родия, при гораздо более высокой температуре (623 К) и конверсии CO всего 5% дает 65% метана, 17% этанола и 11% метанола, а также ряд других углеводородов. Родиевые кластеры, нанесенные на носители с сильно основными свойствами (ZnO и MgO), при 493 К дают метанол с селективностью более 90% и следы метана. $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$, нанесенный на ZnO , менее эффективен, чем родиевый катализатор, но дает только метанол и метан. Кластеры Rh_6 были нанесены [13] на оксиды алюминия, кремния и магния и при взаимодействии с CO давали исходное соединение $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$, при термическом разложении которого на гидратированной поверхности Al_2O_3 выделялись небольшие количества CO_2 и H_2 . Это позволило авторам [13] считать, что кластеры катализируют разрыв связей C—O и O—H и образование связей C—O, C—H и C—C при температуре ниже 423 К [14]. Кластеры благородных металлов, полученные разложением карбонильных комплексов, по активности в реакции конверсии водяного газа располагаются в ряд



Взаимодействие изолированных в матрице инертного газа при 10—20 К атомов никеля, платины и палладия с молекулами N_2 давало комплексы $\text{M}(\text{N}_2)_x$ ($x = 1, 2, 3, 4$) [6—9]. Сопоставление деформационных частот связи N—N в полученных комплексах и молекулах азота, адсорбированных на поверхности металлов, показало ослабление взаимодействия молекулы азота с металлом при переходе от одиночного атома к поверхности металла.

Сопоставление взаимодействия с этиленом атомов палладия и поверхности палладия, нанесенного на оксид алюминия, показало усиление связей C=C и C—H при переходе от $(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Pd}$ к адсорбированному на поверхности палладия этилену. Предполагается, что наиболее сильное взаимодействие с этиленом должно наблюдаться у кластера с несколькими атомами палладия. Однако в обзоре [33] указано, что при подобных сопоставлениях необходимо учитывать и такие факторы, как взаимодействие с носителем и чистота поверхности.

Возможность активации связи C—H в углеводородах изолированными атомами недавно была показана при совместной конденсации атомов железа и 1,3-циклогексадиена при 77 К [34]. Последующая реакция при 97 К, длившаяся 1 ч, дала 33% циклогексена, 36% бензола и 30% циклогексадиена. Предполагается [34], что для протекания реакции диспропорционирования достаточно одного атома железа. Со конденсация атомов циркония с неопентаном при 77 К и последующее нагревание до комнатной температуры приводили к выделению небольших количеств водорода и метана и образованию черного порошка металла [35]. При воздействии на порошок D_2O получали 80% HD, 20% D_2 и сильно дейтерированные углеводороды C_2 , C_3 и C_4 , а также монодейтерированный неопентан. Отсутствие полидейтерированного неопентана при наличии водорода и олефинов объясняется [35] тем, что поверхность металла не катализирует H—D-обмен между D_2O и углеводородами. При взаимодействии атомов циркония с углеводородной матрицей образуются $\text{HZrCH}_2(\text{CH}_3)_2$ и $\text{H}_3\text{CZr}(\text{CH}_3)_3$. По мнению авторов работы [35], черный порошок, полученный при нагревании, представляет собой трехмерную структуру, образующуюся при агломерации органоциркониевых комплексов.

В первой статье [28], посвященной свободным класте-

рам благородного металла, исследовано взаимодействие кластеров платины ($Pt_1 - Pt_8$) с дейтерированными бензолом, циклогексаном, 2,3-диметилбутаном и *n*-гексаном. Реакции проводили при температурах 300—600 К, концентрации углеводородов в гелии 0,2—0,4% и времени пребывания в реакторе около 100 мкс. При взаимодействии кластеров с бензолом одиночные атомы платины почти не образовывали аддуктов с бензолом. Наибольшую концентрацию в продуктах взаимодействия кластеров с бензолом составлял комплекс $Pt_2(C_6D_6)_2$. Димер и тример платины образуют комплекс с дегидрированной формой бензола ($Pt_2C_6H_4$ и $Pt_3C_6H_4$). Кластеры больших размеров присоединяют 2—3 молекулы бензола, причем бензол дегидрируется и на этих кластерах. Максимальные потери водорода наблюдаются на комплексе, содержащем 8 атомов платины и 3 молекулы бензола. Масс-спектрометрический анализ позволял судить о степени дегидрирования аддуктов, поскольку в условиях опытов кластеры платины практически не сорбируют водород. Однако авторы полностью не исключают возможность потерь массы при фотоионизации.

Продукты взаимодействия циклогексана- d_{12} с кластерами платины содержат моно- и диаддукты, дегидрированные до соотношения С : Н, близкого к соотношению в ароматических углеводородах. Особенно интересно, что одиночный атом платины способен дегидрировать первую хемосорбированную молекулу циклогексана до соотношения С : Н, близкого к единице. Для достижения той же степени дегидрирования второй хемосорбированной молекулы циклогексана нужен уже шестиатомный кластер платины, причем степень дегидрирования возрастает с ростом числа атомов платины в кластере. Триаддукты с $Pt_2 - Pt_4$ не дегидрируются.

При взаимодействии $Pt_2 - Pt_3$ с *n*-гексаном и 2,3-диметилбутаном степень дегидрирования возрастает с ростом размера кластера. На тримерном кластере *n*-гексан дегидрируется до соотношения С : Н, равного единице. Спектр продуктов взаимодействия кластеров платины с гексаном подобен спектру продуктов взаимодействия с бензолом. Комплексы с 2,3-диметилбутаном дегидрированы несколько меньше, чем комплексы с гексаном. На основании подобия продуктов дегидрирования *n*-гексана и 2,3-диметилбутана высказано предположение, что *n*-гексан на свободных кластерах платины не ароматизируется. Однако в обзорной статье тех же авторов [29] предполага-

ется, что близость спектров продуктов взаимодействия кластеров платины с бензолом и *n*-гексаном может служить качественным указанием на ароматизацию *n*-гексана на кластерах, содержащих не менее двух атомов платины. Это противоречие, проявляющееся даже в работах одних и тех же авторов, указывает на сложность и некоторую неоднозначность интерпретации результатов только по масс-спектрам. Тем не менее исследования химических реакций свободных кластеров, как и работы по каталитическим свойствам кластеров, изолированных в матрице, достоверно показывают, что небольшие кластеры металлов обладают высокой реакционной способностью в отношении углеводородов. Дальнейшее развитие этих исследований несомненно обогатит фундаментальные знания о катализе переходными металлами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Данцевская М. Н., Кобозев Н. И. Катализ парами металлов. I. Каталитические свойства паров цинка и кадмия // Журн. физ. химии. 1960. Т. 34. С. 1728—1733.
2. Muetterties E. L., Rhodin T. N., Band E. et al. Clusters and surfaces // Chem. Rev. 1979. Vol. 79. P. 91—137.
3. Muetterties E. L., Bleeke J. R. Catalytic hydrogenation of aromatic hydrocarbons // Accounts Chem. Res. 1979. Vol. 12. P. 324—331.
4. Muetterties E. L., Stein J. Mechanistic features of catalytic carbon monoxide hydrogenation reactions // Chem. Rev. 1979. Vol. 79. P. 479—490.
5. Ozin G. A. The spectroscopy, chemistry and catalysis of metal atoms, metal dimers and metal clusters // Faraday Symp. Chem. Soc. 1980. Vol. 14. P. 7—14.
6. Ozin G. A., Vander Voet A. Cryogenic inorganic chemistry. Review of metal-gas reaction as studied by matrix-isolation infrared and Raman-spectroscopic techniques // Progr. Inorg. Chem. 1975. Vol. 19. P. 105—172.
7. Ozin G. A., Power W. J. Reactive matrixes, metal atom chemistry and surface chemistry: dinickel monoethylene — $Ni_2(C_2H_4)$ // Ber. Bunsenges. phys. Chem. 1978. Bd. 82. S. 93—97.
8. Ozin G. A., Power W. J. Metal atom olefin chemistry: Interaction of Group VIII metal atoms with ethylene // Ibid. S. 105—106.
9. Moscovits M. Metal cluster complexes and heterogeneous catalysis — a heterodox view // Accounts Chem. Res. 1979. Vol. 12. P. 229—236.
10. Jarrell M. S., Gates B. C. Infrared and kinetics study of polymer-bound rhodium cluster for olefin hydrogenation // J. Catal. 1978. Vol. 54. P. 81—93.
11. Jarrell M. S., Gates B. C., Nickolson E. D. Genesis of a supported metal catalyst. Aggregation of polymer-bound rhodium clusters // J. Amer. Chem. Soc. 1978. Vol. 100. P. 5727—5732.
12. Klabunde K. J., Kalston D., Zoellner R. et al. Clustering of metal atoms in organic media. VI. Solated metal atoms used

- for the low temperature preparation of highly dispersed zero valent metal catalysts // *J. Catal.* 1978. Vol. 55. P. 213—227.
13. *Smith A. K., Hughes F., Theolier A.* et al. Chemisorption, decomposition and reactivity of hexadecacarbonylhexarhodium supported on alumina, silica—alumina and magnesia // *Inorg. Chem.* 1979. Vol. 18. P. 3104—3112.
 14. *Smith A. K., Theolier A., Basset J. M.* et al. Hydrocarbon formation from metal carbonyl clusters supported on highly divided oxides // *J. Amer. Chem. Soc.* 1978. Vol. 100. P. 2590—2591.
 15. *Cheung T. T. P.* Lineshape studies of X-ray photoemission of small metal clusters // *Surface Sci.* 1983. Vol. 127. P. L129—L134.
 16. *Cheung T. T. P.* X-ray photoemission of small platinum and palladium cluster // *Ibid.* 1984. Vol. 140. P. 151—164.
 17. *Bowles R. S., Park S. B., Otsuka N., Andres R. P.* Generation of supported metal clusters of controlled size // *J. Mol. Catal.* 1983. Vol. 20. P. 279—287.
 18. *Riley S. J., Parks E. K., Mao C. R.* et al. Generation of continuous beams of refractory metal clusters // *J. Phys. Chem.* 1982. Vol. 86. P. 3911—3913.
 19. *Rohlfing E. A., Cox D. M., Kaldor A.* Photoionization measurements on isolated iron-atom clusters // *Chem. Phys. Lett.* 1983. Vol. 99. P. 161—166.
 20. *Dietz T. G., Duncan M. A., Powers D. E., Smalley R. E.* Laser production of supersonic metal cluster beams // *J. Chem. Phys.* 1981. Vol. 74. P. 6511—6512.
 21. *Гейсик М. Е., Морс М. Д., О'Брайен С., Смолли Р. Е.* Проточный реактор с быстрым потоком для исследования реакций металлических кластеров в газовой фазе // *Приборы для науч. исслед.* 1985. № 11. С. 144—152.
 22. *Rohlfing E. A., Cox D. M., Kaldor A., Johnson K. H.* Photoionization spectra and electronic structure of small iron clusters // *J. Chem. Phys.* 1984. Vol. 81. P. 3846—3851.
 23. *Rohlfing E. A., Cox D. M., Kaldor A.* Photoionization of isolated nickel atom clusters // *J. Phys. Chem.* 1984. Vol. 88. P. 4497—4502.
 24. *Cox D. M., Trevor D. J., Whetten R. L.* et al. Aluminium clusters: Magnetic properties // *J. Chem. Phys.* 1986. Vol. 84. P. 4651—4652.
 25. *Richtsmeyr S. C., Park E. K., Lui K.* et al. Gas. phase reactions of iron clusters with hydrogen. I. Kinetics // *Ibid.* 1985. Vol. 82. P. 3659—3665.
 26. *Park E. K., Liu K., Richtsmeyr S. C.* et al. Reaction of iron clusters with hydrogen. II. Composition of fully hydrogenated products // *Ibid.* P. 5470—5474.
 27. *Whetten R. L., Cox D. M., Trevor D. J., Kaldor A.* Free iron clusters react readily with O₂ and H₂S but are inert toward methane // *J. Phys. Chem.* 1985. Vol. 89. P. 566—569.
 28. *Trevor D. J., Whetten R. L., Cox D. M., Kaldor A.* Gas-phase platinum cluster reactions with benzene and several hexanes: Evidence of extensive dehydrogenation and size-dependent chemisorption // *J. Amer. Chem. Soc.* 1985. Vol. 107. P. 518—519.
 29. *Whetten R. L., Cox D. M., Trevor D. J., Kaldor A.* Advances

- in research on clusters of transition metal atoms // Surface Sci. 1985. Vol. 156. P. 8—35.
30. *Ichikawa M.* Specific dehydrocyclization of *n*-hexane over supported platinum crystallites from platinum carbonyl cluster atom anion salts // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1976. N 1. P. 11—12.
 31. *Ichikawa M.* Catalysis by supported metal crystallites from carbonyl clusters. I. Catalytic methanol synthesis under mild conditions over supported rhodium, platinum and iridium crystallites prepared from Ru, Pt and Ir carbonyl cluster compound deposited on ZnO and MgO // Bull. Chem. Soc. Jap. 1978. Vol. 51. P. 2268—2272.
 32. *Ichikawa M.* Catalysis by supported metal crystallites from carbonyl cluster. II. Catalytic ethanol synthesis from CO and H₂ under atmospheric pressure over supported rhodium crystallites prepared from Rh carbonyl clusters deposited on TiO₂, ZrO₂ and La₂O₃ // Ibid. P. 2273—2277.
 33. *Davis S. C., Klabunde K. J.* Unsupported small metal particles: preparation, reactivity and characterization // Chem. Rev. 1982. Vol. 82. P. 153—208.
 34. *Williams-Smith D. L., Wolf L. R., Skell P. S.* Reactions of iron atoms with unsaturated hydrocarbons // J. Amer. Chem. Soc. 1972. Vol. 94. P. 442—443.
 35. *Remick R. J., Asunta T. A., Skell P. S.* Reactions of zirconium atoms with alkanes: Oxidative additions to carbon-hydrogen and carbon-carbon bonds // Ibid. 1979. Vol. 101. P. 1320—1322.

Глава 3

ДИНАМИЗМ ПОВЕРХНОСТИ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Изложенная в гл. 1 концепция каталитической активности подвижных одиночных атомов металла требует рассмотрения условий возникновения подвижности атомов по поверхности кристалла. В настоящее время имеются методы визуального наблюдения за движением отдельных атомов по поверхности особо чистых металлов в сверхвысоком вакууме. Исследованы закономерности движения и измерены энергии, необходимые для его возникновения.

Простейшим способом сообщения этой энергии атомам поверхностного слоя является нагревание. Именно этот способ применяется в рассмотренных ниже фундаментальных исследованиях тонкими физическими методами закономерностей движения адсорбированных атомов (адатомов) по поверхности.

Причиной перемещения атомов металла по его поверхности может быть и взаимодействие с различными адсорбатами, когда связь молекулы адсорбата с атомом (или группой атомов) поверхностного слоя металла оказывается прочнее, чем его связь с соседними атомами металла. При этом атом металла «вырывается» из поверхностного слоя и перемещается по поверхности или через газовую фазу вместе с молекулой адсорбата. Конечным результатом подобных перемещений является изменение кристаллографической ориентации участков поверхности при хемосорбции.

Для сплава различная энергия взаимодействия его компонентов с адсорбированными молекулами может приводить к изменению состава поверхностного слоя по сравнению с объемом. Еще в большей степени этот эффект сегрегации компонентов сплавов проявляется в ходе каталитических реакций.

Ниже рассмотрены экспериментальные данные о перемещениях атомов благородных металлов по поверхности их кристаллов, вызванные всеми вышеперечисленными факторами, а также структурные последствия таких перемещений, т. е. изменения кристаллографической ориентации участков поверхности и состава поверхности сплавов.

3.1. ПОДВИЖНОСТЬ ОДИНОЧНЫХ АТОМОВ И КЛАСТЕРОВ ПО ГРАНЯМ КРИСТАЛЛОВ

Для суждения о процессах, происходящих в ходе катализа на металлах, необходимо точно знать свойства поверхности металлов на атомном уровне. К таким свойствам относится подвижность одиночных атомов по поверхности — поверхностная диффузия. Еще 30 лет назад информацию о поверхностной диффузии получали только макроскопическими методами путем исследования переноса массы при изменении межзеренных границ и термическом образовании фасеток. После появления в 50-е годы метода ионного микропроектора возникла возможность наблюдать эти процессы на атомном уровне. За последнее время накоплен большой материал о подвижности одиночных атомов и кластеров по граням кристаллов металлов, обобщенный в монографиях и обзорах [1—5]. Мы ограничимся рассмотрением общих закономерностей поверхностной диффузии и экспериментальных данных о диффузии атомов благородных металлов по граням кристаллов.

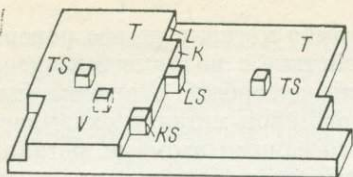


Рис. 14. Схематическое изображение ступенчатой поверхности кристалла [2]

L — ступень; T — терраса; K — излом ступени; V — вакансия на поверхности; TS — одиночный атом на поверхности террасы; LS — одиночный атом на ступени; KS — одиночный атом у излома ступени

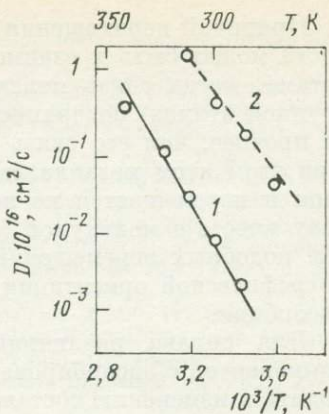


Рис. 15. Зависимость коэффициента самодиффузии D адатома по грани $W(110)$ (1) и грани $W(211)$ (2) от температуры

$\Delta E_M = 88,6$ (1) и $73,3$ кДж/моль (2)

При исследовании подвижности атомов по поверхности методом ионного микропроектора небольшое количество атомов изучаемого металла сублимируют на острие эмиттера, термостатированного при 20—80 К. Затем положения адсорбированных атомов фиксируют, фотографируя изображение. После этого острие нагревают в отсутствие поля до определенной температуры и, снова охладив образец до 20—80 К, получают изображение нового положения адатомов.

Адатом может занять на ступенчатых поверхностях грани монокристалла различные положения, отличающиеся свободной энергией (рис. 14). Минимальной свободной энергией обладают атомы, адсорбированные у изломов ступеней (KS), так как они взаимодействуют с максимальным числом атомов поверхности. Перемещение атома с такого места требует активации. Получивший определенный импульс энергии, например, при нагревании, такой атом может переместиться в наиболее близкое по энергии положение у края ступени (LS). Еще большей свободной энергией обладают атомы, адсорбированные на плоскости ступени — террасе (TS). Для перемещения с края террасы на другую террасу требуется максимальная энергия активации.

Необходимость активации для диффузии атомов по поверхности подтверждается и экспериментально (рис. 15). В координатах Аррениуса среднеквадратичное перемеще-

ние атома в единицу времени линейно меняется при изменении температуры [6].

Поверхностная диффузия является вероятностным процессом перемещения адатомов, т. е. среднеквадратичное перемещение линейно зависит от длины единичного прыжка и времени наблюдения. Интересен вопрос о длине единичного перемещения, т. е. совпадает ли она с расстоянием между ближайшими центрами поверхности (потенциальными ямами) или, может быть, больше его.

Экспериментальные данные о диффузии атомов рения по грани (211) вольфрама согласуются [7] с теоретической кривой зависимости вероятности нахождения атома на данном расстоянии от исходной точки, полученной в предположении, что длина единичного прыжка равна расстоянию между центрами.

Это позволило считать, что длина единичного прыжка адатома равна расстоянию между соседними центрами. Позднее при изучении самодиффузии вольфрама по той же грани было обнаружено [8], что на каждые десять прыжков к ближайшему центру приходится примерно один прыжок двойной длины. Тем не менее принято считать, что диффузия адатомов при температурах ниже $0,2 T_{пл}$ представляет собой, главным образом, прыжки к ближайшим центрам [4].

Скорость диффузии адатомов по поверхности зависит от структуры поверхности, наличия примесей в поверхностном слое, свойств субстрата.

Если считать, что потенциал взаимодействия между диффундирующим атомом и атомом поверхности определяется только расстоянием между этими атомами и не зависит от присутствия соседних атомов поверхности, то диффузия легче всего должна происходить по плотноупакованной атомарно-гладкой грани, так как диффундирующий атом при этом контактирует с минимальным числом атомов поверхности. Действительно, при самодиффузии одиночных атомов родия миграция по плотноупакованной грани (111) наблюдается уже при 52 К и ее энергия активации составляет 15 кДж/моль [8]. Остальные низкоиндексные грани располагаются в следующий ряд по возрастанию энергии активации диффузии адсорбированного атома (табл. 3): $(111) < (311) < (110) < (331) < (100)$. Однако порядок возрастания экспериментальных значений энергии активации диффузии не всегда совпадает с рядом, полученным на основе модели парных взаимодействий. Так, диффузия атомов вольфра-

Таблица 3

Параметры поверхностной диффузии одиночных атомов и кластеров благородных металлов на различных гранях [2]

Диффундирующий атом или кластер	E_D , кДж/моль		D_0 , см ² /с		E_D , кДж/моль		D_0 , см ² /с	
	E_D	D_0	E_D	D_0	E_D	D_0	E_D	D_0
	Pt(311)				Pt(110)			
Pt	66	10^{-6}	80	$8 \cdot 10^{-3}$	80	$4 \cdot 10^{-4}$		
Ir	70	—	76	10^{-5}	—	—		
Au	53	$3 \cdot 10^{-7}$	60	10^{-7}	—	—		
	Rh(111)				Rh(311)			
Rh	15	$2,0 \cdot 10^{-4}$	51	$2,0 \cdot 10^{-3}$	57	$3,0 \cdot 10^{-1}$		
	Rh(331)				Rh(100)			
	61	$1,0 \cdot 10^{-2}$	83	$1,0 \cdot 10^{-3}$				
	W(110)				W(211)			
Ir*1	74	$8,9 \cdot 10^{-5}$	55	$2,7 \cdot 10^{-5}$				
	66	$1,0 \cdot 10^{-5}$	50	$5,0 \cdot 10^{-7}$				
Ir ₂	—	—	66	$9,0 \cdot 10^{-6}$				
Pt	58*2	$\sim 10^{-4}$						

*1 Значения приведены по данным обзора [2].

*2 Для кластеров платины Pt₂, Pt₃, Pt₄ E_D имеют значения 64, 75 и 83 соответственно.

ма вдоль «каналов» грани (211) вольфрама требует меньшей энергии активации (82 кДж/моль), чем диффузия по более гладкой грани (110) (87 кДж/моль) [6]. При диффузии атомов платины по платине энергии активации диффузии по граням с различной плотностью упаковки растут [9] в ряду (311) < (331) ≈ (110) (см. табл. 3).

Это несоответствие было истолковано [9] с учетом строения каналов поверхности граней W(211) и Pt(110) в предположении, что движение по ним атомов может быть облегчено даже при малых смещениях атомов стенок каналов. Например, согласно расчету [9], на грани (110) платины такой сдвиг атомов может увеличить ширину канала почти на 15%. Относительная легкость такого смещения, по мнению авторов [9], коррелирует с обнаруживаемой методом дифракции медленных электронов (ДМЭ) перестройкой структуры (1 × 1) граней (110) гранецентрированной кубической решетки в структуру (2 × 1). Недавно показано [10], что при температурах

1200—1500 К скорость диффузии атомов платины по грани (110) монокристалла платины различна для направлений [110] и [001]. Энергия активации самодиффузии платины составляет 162 и 300 кДж/моль для направлений [110] и [001] соответственно.

Имеются экспериментальные данные [11, 12], показывающие, что перемещение адатомов по поверхности может происходить не только вдоль каналов, но и перпендикулярно им. Причиной, вероятно, является «нежесткость» стенок каналов, отмеченная для платины [9] и иридия [11]. Согласно модели парного взаимодействия перемещение через стенку канала в соседний канал требует очень большой энергии активации и поэтому маловероятно. Предложен [9] другой механизм этого явления: атом стенки канала смещается и заменяется диффундирующим атомом. Экспериментальное подтверждение такого «обмена местами» получено в работе [11]. При исследовании диффузии атомов вольфрама по поверхности иридия методом ионного микропроектора с атомным зондированием поверхности обнаружено, что адатомы вольфрама заменяются на поверхности адатомами иридия. Кроме того, при эмиссии полем было показано присутствие атомов вольфрама в поверхностном слое.

Предполагается, что такой же механизм действует при перемещениях адатомов по высокоиндексным атомно-шероховатым поверхностям. Однако изучение этой миграции методом ионного микропроектора затруднено ее высокой энергией активации.

Перемещения адатомов по ступеням представляют особый интерес, поскольку могут являться стадиями присоединения атома к недостроенному элементу кристаллической решетки, т. е. роста кристалла. Как оказалось, атомы вольфрама эффективно отражаются от краев граней (110) и (211) [6]. Первоначально это объяснялось высоким энергетическим барьером перехода на низколежащую ступень. Однако энергия активации потерь адсорбата с грани (110) вольфрама [12] совпала с энергией активации диффузии адатома. Предполагается, что отражение адатомов от краев ступеней на гранях может быть аналогично «обмену местами» при диффузии поперек каналов [3].

Влияние природы субстрата на подвижность адатомов обусловлено прочностью их связи с поверхностью. Можно предполагать, что критерием прочности этой связи является температура плавления субстрата. Как правило,

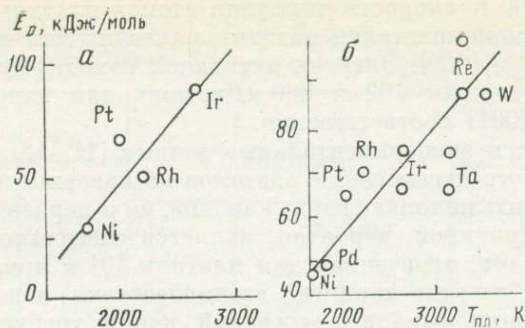


Рис. 16. Зависимость энергии активации самодиффузии атомов Ni, Pt, Rh и Ir по граням (311) этих металлов (а) и диффузии атомов Ni, Pt, Rh, Ir, Ta и W по грани W(110) (б) от температуры плавления металлов [3]

энергия активации самодиффузии на гранях (311) таких металлов, как никель, родий, платина и иридий, линейно возрастает с повышением температуры плавления металлов (рис. 16) [3]. Однако соотношение между энергиями активации диффузии атома данного металла по его кристаллам для родия и платины обратно соотношению их температур плавления. Обнаружена корреляция между энергией активации самодиффузии металла E_D и энтальпией плавления металла $H_{пл}/E_D = (15,4 \pm 0,5) H_{пл}$ [13].

Влияние химической природы металла на самодиффузию может быть следствием различий не только в энергиях связи, но и в размерах самих атомов. Однако изученные с помощью ионного проектора благородные металлы мало отличаются в данном отношении. Единственным проявлением этого эффекта, обнаруженным экспериментально, можно считать диффузию платины и иридия поперек направления каналов поверхности и отсутствие поперечной миграции у золота [9]. Большой размер атомов золота может препятствовать их внедрению в поверхностный слой кристалла. Однако возможно, что более низкая температура, при которой происходит диффузия золота, просто недостаточна для проявления механизма «обмена местами» [3].

При возрастании концентрации адатомов на поверхности металла, они начинают взаимодействовать друг с другом, образуя агрегаты или кластеры. С помощью ионного микропроектора изучалась диффузия таких групп атомов по поверхности. Миграция кластеров переходных металлов в основном исследовалась на поверхностях раз-

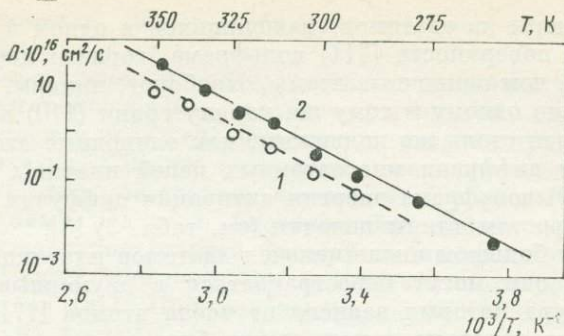


Рис. 17. Зависимость коэффициента диффузии D атомов (1) и димеров (2) рения по грани $W(211)$ от температуры [7]

$\Delta E_M = 83 \pm 2,9$ (1) и $75 \pm 0,8$ кДж/моль (2)

личных граней вольфрама. Интерпретация изображения плотноупакованных кластеров вызывает большие трудности. Однако если кластеры представляют ряды адатомов, каждый из которых находится в отдельном канале поверхности, то их можно наблюдать.

Адаптомы платины и иридия образуют устойчивые димеры на грани (211) вольфрама, а на грани (110) их кластеры представляют собой линейные цепочки. Наиболее подробно изучена диффузия димерных кластеров, атомы которых находятся в соседних каналах поверхности [3]. Хотя расстояние между адатомами при этом довольно велико и взаимодействие между ними слабое, порядка ван-дер-ваальсовых сил [7], движение атомов димера согласованно. Это было сначала показано для вольфрама [14], а затем наблюдалось при диффузии димеров родия на $Rh(110)$ [15]. Димеры из адатомов, движущихся в соседних каналах поверхности, могут иметь две конфигурации: прямую, когда связь между атомами перпендикулярна направлению канала, и «сдвинутую», когда связь между атомами имеет другой угол с направлением канала.

Коэффициенты диффузии димеров сравнимы по величине с коэффициентами диффузии одиночных атомов, однако их относительная подвижность зависит от природы адатомов. Так, димеры рения диффундируют по грани (211) вольфрама быстрее, чем одиночные атомы [7], а димеры иридия — медленнее, чем одиночные атомы [16] (рис. 17). Движение димерного кластера происходит путем последовательных прыжков отдельных его атомов.

Димеры из адатомов, находящихся в одном и том же канале поверхности (211) вольфрама, гораздо менее подвижны, чем одиночные атомы. Наоборот, димеры, движущиеся по одному и тому же каналу грани (110) вольфрама, почти столь же подвижны, как одиночные атомы [3].

При диффузии многоатомных цепей платины по грани (110) вольфрама энергия активации диффузии возрастает с ростом длины цепочки (см. табл. 3) [3].

При большом числе цепочек адатомов платиновых металлов они могут перестраиваться в двумерные слои, структура которых зависит от числа атомов [17]. Такие крупные агрегаты атомов могут быть подвижными. Так сообщалось [4], что кластеры палладия, содержащие более 50 атомов, могут мигрировать по грани (110) вольфрама при температуре около 400 К.

3.2. ПОЯВЛЕНИЕ МИКРОГРАНЕЙ (ФАСЕТИРОВАНИЕ) ПРИ ТЕРМООБРАБОТКЕ КАТАЛИЗАТОРОВ

В предыдущем разделе упоминалось, что одним из методов экспериментального изучения подвижности поверхностных атомов металла было наблюдение в оптический микроскоп за развитием углублений границ между кристаллами и появлением микрограней (фасеток) на плоскостях кристалла. Эти процессы происходят при нагревании металла в вакууме или каком-либо газе при достаточно высоких температурах и получили название «термическое травление».

В первых работах по изучению термического травления исследовалась поверхность серебра [18]. При нагревании образцов поликристаллического серебра в вакууме или в аргоне до 1200 К фасетирования не наблюдалось, только углублялись межзеренные границы. После длительной термообработки в вакууме в центрах многих граней появлялись раковины (каверны). Нагревание до 1200 К на воздухе приводило к появлению фасеток с ориентацией (100) или (111). В кислороде фасетирование ускорялось. Фасетки, образованные при нагревании на воздухе, исчезали при нагревании в азоте или в вакууме и вновь появлялись при нагревании на воздухе.

Нагревание монокристалла серебра до 1200 К на воздухе также вызывало образование фасеток, преимущественно ориентированных в плоскостях (100) и (111) [2]. Мур [19] определил относительные свободные энергии поверхностей (111) и (100) и пришел к выводу, что при

фасетировании общая свободная энергия поверхности уменьшается.

Однако сравнение результатов, полученных при нагревании образцов на воздухе в открытой системе и в системе, где предотвращены потери металла при испарении, показало [20], что термическое травление происходит только в открытой системе, а в закрытой образцы остаются гладкими. На этом основании был сделан вывод [3], что обязательной стадией фасетирования является испарение. Позже были получены результаты, опровергающие этот вывод [21]. При нагревании образцов серебра до 1200 К на воздухе в контейнерах, где потери металла предотвращены, в течение 1, 2, 5 и 10 дней во всех случаях наблюдалось фасетирование, степень которого зависела от типа образца и контейнера. Построение зависимости удельной поверхностной энергии от ориентации поверхности (γ -график) при термическом травлении на воздухе, в азоте и водороде [22] показало, что адсорбция кислорода снижает среднее значение γ . Кроме того, оказалось, что на гранях (111) и (100) адсорбируется на 4% больше кислорода, чем на других поверхностях. Предполагается [22], что такая анизотропия адсорбции является основной причиной анизотропии свободной энергии поверхностей в присутствии кислорода.

Комментируя два различных механизма фасетирования, предложенных в работах [20] и [21, 22], авторы обзорной статьи [23] отмечают, что во многих случаях фасетирование сопровождается потерями массы образца в результате испарения.

Однако термическое травление наблюдается и при температурах, недостаточных для заметного испарения металла. Например, фасетирование поверхности иридия наблюдалось при температуре 1570 К и давлении паров металла ок. 10^{-9} Па [24]. На платине фасетирование происходило при длительном нагревании до 1600 К в вакууме [25], причем фасетки образовывались вблизи полюса $\langle 100 \rangle$ и были ориентированы в плоскости (100). На этих относительно нелетучих металлах фасетирование происходит благодаря поверхностной диффузии, движущей силой которой является, как уже говорилось, уменьшение свободной энергии поверхности. В монографии [26] отмечено, что фасетирование наблюдается чаще всего в тех случаях, когда угол между перестраиваемой и низкоэнергетической гранью не превышает 10° . Так, отожженные при 1570 К грани (210) и (310) платины образуют фасетки

[27], причем поверхности, ориентированные под углом $\alpha \leq 10^\circ$ к грани (100), фасетируются при отжиге, а поверхности с $\alpha = 10 \div 15,5^\circ$ — при охлаждении.

Фасетирование малолетучих металлов облегчается, если термообработку проводят в присутствии веществ, с которыми металлы образуют легколетучие соединения. Так, если в вакууме на платине фасетки с ориентацией (100) образуются при 1570 К, а с ориентацией (111) — при 1770 К, то на воздухе уже при 1370 К наблюдается образование фасеток, ориентированных в плоскостях (111), (100) и (110) [28]. Фасетирование платины в атмосфере кислорода обнаружено рядом авторов [29—31] при температуре около 1400 К.

Фасетирование поверхности серебра происходит при термообработке в присутствии серосодержащих соединений [32, 33]. С повышением температуры от 1000 до 1500 К доля сероводорода в смеси с водородом, необходимая для начала фасетирования, возрастает с $3 \cdot 10^{-3}$ до $3 \cdot 10^{-2}$ [33], а концентрация сероводорода, необходимая для образования сульфида серебра, гораздо выше. Наблюдалось также [34] появление каверн на поверхностях поликристаллического серебра вблизи граней (111) и (100) при температурах 870—970 К и соотношениях между сероводородом и водородом 0,08—0,20, что было объяснено анизотропией поверхностных энергий. Было также показано [35], что с ростом концентрации сероводорода в смеси с водородом возрастает коэффициент самодиффузии атомов серебра по поверхности. При температуре ок. 1050 К форма зависимости коэффициента диффузии от концентрации сероводорода изменяется и скорость диффузии серебра по поверхности становится близкой к диффузии в газовой фазе [36].

Структурные перестройки происходят и на поверхностях (100) и (110) содержащего примеси золота [37]. В последнее время применение электронных микроскопов высокого разрешения дало возможность непосредственно изучать «в профиль» атомную структуру поверхности малых частиц и тонких пленок металлов. При электронном травлении поверхности, загрязненной углеродом, была обнаружена [38] реконструкция поверхности (110) пленки золота, включающая исчезновение каждого второго ряда структуры 2×1 , образование холмов и долин в 5—6 моноатомных слоях на грани (111), поверхностных дислокаций. На маленьких кристаллах золота происходит микрофасетирование, а вицинальные поверхности исчеза-

ют. С этими изменениями связывается [38] влияние размера частиц на каталитические свойства. В той же работе [38] обнаружено образование на грани (111) золота монослоя бензола при травлении загрязненной углеродом поверхности в присутствии паров воды. Молекулы бензола ориентированы параллельно поверхности и отстоят друг от друга на $0,73 \pm 0,02$ нм. Рассмотрены [38] возможные каталитические реакции, протекающие при травлении золота, и подчеркнута влияние газовой среды на морфологию поверхностного слоя.

Все приведенные примеры показывают, что термическое травление, т. е. реконструкция поверхности при нагревании, усиливается в присутствии адсорбатов, сильно взаимодействующих с поверхностью металла. Независимо от того, сопровождается ли реконструкция поверхности испарением части металла, хемосорбция кислорода или сероводорода, по-видимому, ослабляет связь атомов металла друг с другом и снижает температуру, необходимую для возникновения поверхностной диффузии атомов металла. В случае сплавов перестройка поверхности под действием хемосорбции обычно изменяет элементный состав поверхности. Примеры приведены в следующем разделе.

3.3. ВЛИЯНИЕ ХЕМОСОРБЦИИ НА СОСТАВ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ СПЛАВОВ

Состав поверхности сплавов часто не совпадает с составом объема, что обусловлено явлением сегрегации — обогащения поверхности одним из компонентов вследствие минимизации свободной энергии. В настоящее время накоплен обширный экспериментальный материал по обогащению поверхности бинарных сплавов на основе благородных металлов как в высоком вакууме, так и под влиянием хемосорбции. В основном изучались бинарные сплавы платины или палладия, представляющие интерес как промышленные катализаторы.

Одной из первых изученных систем была система Pt—Au [39, 40]. Сплавы этой системы не образуют непрерывного ряда твердых растворов и, как оказалось, в области концентраций, соответствующих сосуществованию двух фаз в объеме сплава ¹ (25—65% Au), состав поверх-

¹ Здесь и далее составы сплавов выражены атомными соотношениями.

ности не зависит от состава объема и соответствует содержанию золота 91%. Обогащение поверхности золотом согласуется со значениями удельных теплот сублимации компонентов. Однако в присутствии СО поверхность сплавов обогащается платиной, что, по-видимому, объясняется более прочной связью СО с платиной, чем с золотом. При температуре ниже 373 К этот процесс занимает несколько дней и полностью обратим — после откачки СО при повышенной температуре поверхность снова обогащается золотом.

Аналогичные результаты получены при исследовании состава поверхности сплавов Pd—Ag, образующих непрерывный ряд твердых растворов во всем интервале концентраций [41]. Поверхность отожженных в вакууме при 573 К сплавов обогащена серебром в соответствии со значениями поверхностной энергии компонентов [42]. Продолжительный контакт с СО при температуре 293 и 373 К приводит к обогащению поверхности палладием. При откачке СО при 573 К состав поверхности приближается к исходному. Обогащение поверхности пленок Pd—Ag палладием наблюдалось и при контакте с газообразным кислородом [43, 44], а отжиг нанесенных на оксид алюминия [45] и порошкообразных [46, 47] сплавов Pd—Ag приводил к значительному обогащению поверхности серебром, что может быть обусловлено термодинамическими факторами.

Противоречивые результаты получены при изучении системы Pd—Au. Микросферы сплавов, содержащих в объеме 20, 40 и 60% Au, имели после отжига при 725 К состав поверхности, близкий к составу объема [45]. Выдерживание сплава, содержащего 20% Au, в кислороде в течение 72 ч при 725 К приводило к обогащению поверхности палладием до концентрации 94%, а отжиг в инертном газе при 725 К в течение 116 ч не восстанавливал исходного состава поверхности. У сплавов с другим соотношением компонентов сегрегации палладия при обработке кислородом не наблюдали, а поверхность сплава, содержащего 60% золота, наоборот, обогащалась золотом.

Фольги сплавов Pd—Au, содержащих 10, 30, 60 и 90% Au, отожженные при 873 К в вакууме после очистки методом ионного травления, были, как и в работе [45], исследованы методом электронной оже-спектроскопии [48]. Поверхность отожженных сплавов оказалась обогащенной золотом. Степень обогащения возрастала с ростом содер-

жания палладия в объеме сплава. Обогащалась золотом и поверхность сплавов Pd—Au, очищенных методом ионного травления и отожженных при 1100 К [49]. Расхождение этих результатов с данными работы [45] приписывается различию геометрии образцов (микросферы и фольги), а также различием в способах интерпретации измерений ЭОС.

Сочетание измерений состава поверхности методами ЭОС и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) показало [50] практическое совпадение поверхностной концентрации отожженных сплавов с 40, 78 и 87% Au с составом объема. Обработка кислородом сплава, содержащего 40% Au, при температурах выше 773 К вызывает обогащение сплава палладием, концентрация которого при контакте с чистым кислородом достигает 100%. При температурах выше 813 К весь палладий на поверхности находится в форме оксида. Взаимодействие окисленной поверхности с водородом при 573 К полностью восстанавливало оксид, однако поверхность по-прежнему состояла только из палладия. Дальнейшее нагревание до 773—873 К восстанавливало исходный состав поверхности. Сплавы, содержащие 78 и 87% Au, заметно не изменяли состав при обработке кислородом.

Изучение методом ЭОС тонких пленок сплавов Pd—Cu и измерение их работы выхода [51] показало, что поверхность слабо обогащена медью по сравнению с объемом. Термообработка сплавов Pd с 75 и 91% Cu при температурах выше 500 К приводила к обогащению поверхности медью [52]. Концентрация палладия в поверхностном слое, измеряемая методами ЭОС и РФЭС, уменьшалась на 50%. Обработка кислородом сплава, содержащего 91% Cu при 500 К при экспозиции 1 L (10^{-6} торр·с) приводила к образованию сплошного поверхностного слоя Cu_2O .

Хемосорбция этилена на сплавах платины с медью, содержащих 42, 63 и 73% платины, приводит к обогащению поверхности платиной [53]. Этот результат согласуется с теоретическими моделями обогащения поверхности сплава компонентом, селективно хемосорбирующим адсорбат.

Таким образом поверхность сплавов палладия и платины с металлами I Б группы при термообработке, как правило, обогащается элементом I Б группы, а при взаимодействии с CO, O₂ или этиленом — благородным металлом, селективно хемосорбирующим адсорбат.

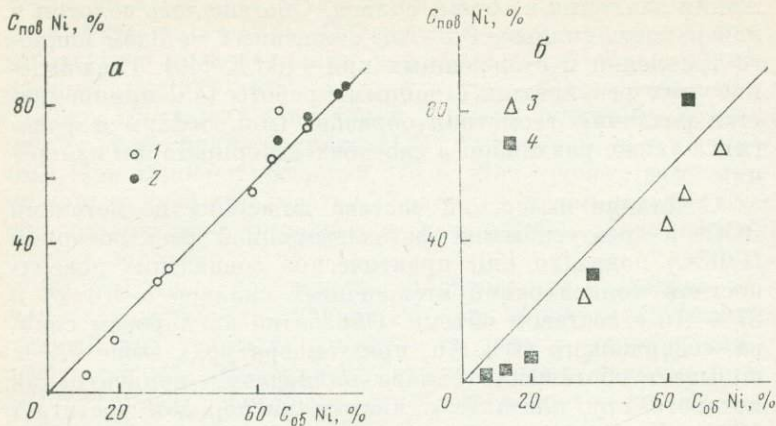


Рис. 18. Зависимость состава поверхности пленок Pd—Ni от состава их объема, определенная методом ЭОС электронов высокой энергии (а) и низкой энергии (б) [78]

1 — пленки, нанесенные непосредственно в ЭОС-спектрометре в СВВ; 2 — пленки, подвергавшиеся контакту с воздухом; 3 — пленки, измеренные на низкоэнергетических электронах Ni и высокоэнергетических Pd; 4 — пленки, измеренные на низкоэнергетических электронах Pd и Ni

Среди бинарных сплавов металлов VIII группы наиболее изучены сплавы платины и палладия с никелем и родием.

Методами ЭОС и РФЭС были изучены сплавы Pt—Ni, содержащие 20, 40 и 70% Ni [54]. Чистая поверхность сплавов обогащена платиной, причем степень обогащения возрастает с увеличением содержания платины в объеме. Окислительная обработка приводит к обогащению поверхности сплавов никелем, которое лишь слабо компенсируется при водородной обработке.

Обогащение поверхностного слоя сплавов Pt—Ni платиной обнаружено и при исследовании монокристаллов этих сплавов, модифицированным методом ДМЭ, позволяющим определять профиль концентраций компонентов по глубине [55].

Поверхности (111) монокристаллов сплавов, содержащих 50 и 22% Ni, обогащаются платиной, причем верхний слой сплава, содержащего в среднем по объему 22% Ni, полностью состоит из платины, а поверхность сплава, содержащего 50% Ni в объеме, обогащается платиной до 88%. Следующий слой сплавов наоборот, сильно обеднен платиной: сплав с 22% Ni содержит 30% Pt, а сплав с 50% Ni — 9% Pt. Третий слой приближается к составу

объема, но несколько обогащен платиной. Начиная с четвертого слоя состав совпадает с составом объема. Такая осциллирующая сегрегация, впервые обнаруженная в работе [55], присуща, как показано ниже, не только сплавам Pt—Ni.

Была исследована [56] поверхность пленок сплава Pd—Ni методом ЭОС. Средний состав первых трех—пяти атомных слоев, определенный по интенсивности пиков высокоэнергетических оже-электронов, совпадал с составом объема сплавов (рис. 18, а). Поверхность пленок, содержащих менее 20% Ni, несколько обогащалась палладием. Контакт с воздухом не влиял на состав поверхности пленок. Если же концентрации компонентов определяли по интенсивности пиков более медленных оже-электронов, что соответствует среднему составу первых трех атомных слоев, то обнаруживалось обогащение поверхности палладием во всем интервале концентраций никеля (рис. 18, б). Авторы работы [56] пришли к выводу, что первый атомный слой обогащен палладием в большей степени, чем второй и третий, а при концентрации палладия в объеме 65% и более поверхностный слой полностью состоит из палладия. Это согласуется с предсказанием состава поверхности на основе термодинамических данных.

Поверхность пленок и порошков сплава Pt—Pd, изученная методом ЭОС с учетом относительного вклада в пики Оже отдельных атомных слоев, обогащена палладием [57]. После обработки сплавов оксидом углерода или пропиленом при 673 К поверхностная концентрация палладия уменьшается.

Анализ поверхности фольг сплавов Pt—Rh, содержащих 10, 50 и 90% Rh, был проведен методом спектроскопии рассеянных ионов, позволяющим определять состав только верхнего атомного слоя [58]. При температурах 800—1400 К поверхность всех сплавов обогащалась платиной, хотя по термодинамическим данным следует ожидать обогащения родием. Ниже 800 К состав поверхности совпадает с составом объема сплавов.

Исследование изменения состава поверхности сплавов Pt—Rh по глубине методом времепролетного атомного зондирования показало, что верхний атомный слой всех сплавов обогащен, а второй слой обеднен родием [59]. Начиная с третьего слоя состав поверхности совпадает с составом объема (рис. 19). Такое немонотонное изменение состава поверхности по глубине предположительно

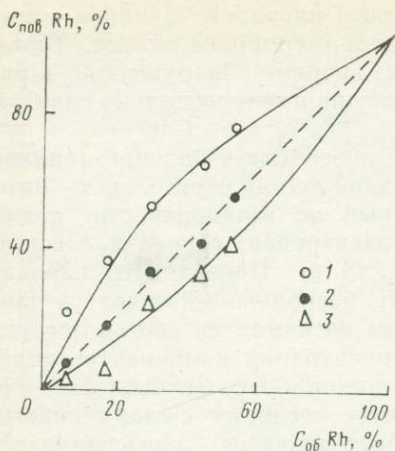


Рис. 19. Зависимость концентрации родия в трех верхних слоях поверхности (001) сплавов Pt—Rh, отожженных 5 мин при 973 К, от концентрации родия в объеме [81]

Номера точек соответствуют номерам слоев

объясняется [59] осцилляцией потенциала одиночных ионов на поверхности.

Значительное обогащение родием поверхности частиц сплава Pt—50%Rh, нанесенного на оксид кремния, наблюдалось при термообработке сплава на воздухе [60]. Атомное отношение родия к платине в поверхностном слое возрастало до трех, а при последующем нагревании в водороде до 773 К снижалось до двух.

Состав поверхности проволок из сплавов Pt—Rh с 10 и 5% родия, используемых в качестве промышленных катализаторов окисления аммиака, подробно изучен в работе [61] при температурах 1163 и 1373 К и давлении кислорода $9,4 \cdot 10^4$ Па.

Для количественного определения летучих оксидов платины и родия и состава поверхности сплавов использовали атомную абсорбцию, РФЭС и электронное микронзондирование. При температуре 1163 К родий окисляется кислородом, образуя летучий оксид RhO_2 и нелетучий Rh_2O_3 . Это обеспечивает непрерывную диффузию родия из объема сплава к поверхности вдоль границ зерен и обогащение поверхности родием. Скорость переноса родия к поверхности снижается с ростом концентрации этого металла в сплаве.

Обогащение родием поверхности платинородиевых сеток при окислении аммиака показано методами масс-спектрометрии вторичных ионов [62] и электронного микронзондирования [63]. Часть родия на поверхности находится в виде оксида, разложение которого приводит к снижению активности катализатора.

Исследован состав поверхности сплавов Pt—Sn, представляющих собой стехиометрические соединения Pt₃Sn, PtSn и PtSn₂ [64—67]. Отжиг в сверхвысоком вакууме при 773 К приводит к значительному обогащению поверхности сплавов оловом. Сопоставление результатов, полученных методами ЭОС, РФЭС и селективной хемосорбции, показывает [66], что обогащение верхнего атомного слоя оловом происходит за счет обеднения им подповерхностного слоя. Адсорбция кислорода вызывает еще большее обогащение поверхности оловом [64, 66], а окисление при 773 К приводит к полному исчезновению платины с поверхности сплавов. Восстановление окисленных сплавов водородом при 823 К приближает состав поверхности к составу объема, однако небольшое обогащение оловом сохраняется. Адсорбция СО вызывает обратимое обогащение поверхности сплавов платиной [67]. Эти результаты еще раз подтверждают, что в присутствии хемосорбирующихся газов поверхность сплава обогащается компонентом, который сильнее взаимодействует с адсорбатом.

Таким образом, причиной обогащения поверхности сплавов благородных металлов одним из компонентов может быть как термообработка, так и хемосорбция реагентов. Часто характер этого обогащения не согласуется с термодинамическими предсказаниями, а в гораздо большей мере определяется средой, которая контактирует с поверхностью сплава. В условиях газофазных каталитических реакций поверхность сплава-катализатора контактирует, как правило, с газовой средой переменного состава и изменение состава поверхности по сравнению с составом объема сплава представляет собой динамический процесс. Для сопоставления каталитической активности с составом поверхности желательно определять последний в условиях реакции. В настоящее время активность сплава в каталитической реакции соотносят с составом и структурой поверхности, определенными, как правило, после окончания каталитической реакции. Некоторые результаты таких исследований обсуждаются в следующем разделе.

3.4. ИЗМЕНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ ПОД ВЛИЯНИЕМ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Значительно сильнее, чем термообработка или хемосорбция, структуру поверхности благородных металлов изменяет протекание на ней каталитических реакций.

Такие изменения наблюдались уже в первых опытах по использованию благородных металлов в качестве катализаторов. Так, по данным обзора [23], еще в 1866 г. Грэм обнаружил изменения поверхности серебряного катализатора, на котором водород окисляли кислородом. Позднее было установлено, что после контакта серебряной сетки с водородом и кислородом при 673 К нагревание ее до температуры, близкой к температуре плавления, приводит к появлению на поверхности выступов и впадин, а также к потере эластичности сетки. После нагревания в аммиаке переплетенные проволоки различных металлов сплавлялись друг с другом, несмотря на то, что опыты проводились при гораздо более низких температурах, чем температуры плавления этих металлов. Было высказано предположение, что в указанных условиях металлы находятся в «полутекучем состоянии». В обзорах [4, 23] приведены и другие примеры, когда изменения поверхности под влиянием каталитических реакций обнаруживаются невооруженным глазом.

Текстура поверхности платиновой фольги, которую изучали с применением оптического микроскопа [68—70], изменялась под влиянием реакции окисления метана воздухом (3% CH_4) в смеси при температурах 1200—1500 К. Через 1—2 ч на первоначально гладкой поверхности появлялись углубления. Шероховатость поверхности возрастала в 1,2—1,5 раза. При температурах выше 1500 К ($0,73 T_{\text{пл}}$ Pt) поверхность фольги пузырилась, как в первые моменты плавления, что, по-видимому, обусловлено усилением испарения платины в ходе каталитической реакции [70].

Важным этапом в изучении указанных процессов стали электронно-микроскопические исследования изменения поверхностей платины, палладия и родия в ходе реакций окисления водорода и аммиака, а также разложения аммиака при температурах 573—1173 К [71—75]. Было обнаружено, что в ходе каталитических реакций поверхность металлов перестраивается так же, как в ходе термического травления, но при гораздо более низких температурах. Так, платина, использовавшаяся в качестве катализатора окисления водорода при 873 К ($0,43 T_{\text{пл}}$) в течение 24 ч, приобретала ступенчато-террасную структуру с террасами шириной около 1 мкм [74]. При нагревании в вакууме до 1300 К ($0,63 T_{\text{пл}}$) появлялись террасы шириной не более 50 нм. Было показано, что перестройка поверхности катализаторов не может быть след-

ствием общего или локального нагревания поверхности, а связана с «каталитической коррозией», вызываемой богатыми энергией активными промежуточными формами, появляющимися в системе при каталитическом процессе [75]. Аналогичные явления наблюдались при окислении аммиака на платиновой фольге в работе [76].

Мерой ослабления связей атомов поверхностного и следующих слоев металла при взаимодействии с адсорбатом может служить легко наблюдаемое образование «шеек» между металлическими шариками при спекании в атмосфере различных газов. Изучение спекания микросфер платины диаметром 155—195 мкм при температурах 1023—1293 К в гелии, водороде и кислороде показало [77], что в гелии микросферы не спекаются и топография их поверхности не изменяется, а в водороде происходит перенос платины к точкам контакта между микросферами с малыми изменениями формы последних. Обработка в атмосфере кислорода вызывает только локальный перенос металла — фасетирование первоначально гладкой поверхности. При добавлении небольших количеств кислорода к водороду скорость спекания микросфер снижается, а увеличение содержания кислорода в смеси с водородом резко повышает скорость переноса платины, возможно, вследствие термической активации этого процесса за счет экзотермической реакции окисления.

Изменение структуры поверхности платиновой ленты под влиянием реакции окисления водорода наблюдалось при гораздо более низких температуре (533 К) и концентрации кислорода (не более 0,02 об. %) [78]. После обработки ленты смесью водорода и кислорода в течение 100 ч на поверхности появлялись фасетки, локализованные у границ зерен. Обработка ленты более 300 ч чистым водородом или смесью его с азотом не изменяла ее поверхности.

Систематическое исследование модификации поверхности платиновых проволок при кратковременном (1 ч) взаимодействии со смесями аммиака и кислорода [79] показало, что в атмосфере чистого кислорода поверхность остается гладкой при температурах 1073—1773 К. При обработке чистым аммиаком исходно гладкая поверхность не изменяется вплоть до 1073 К, а при более высоких температурах наблюдается слабое травление поверхности, которое приписывается [79] влиянию следов кислорода, содержащихся в аммиаке. При обработке проволок смесями аммиака и кислорода характер пере-

стройки поверхности зависит от температуры и состава смеси. Взаимодействие платиновых проволок со смесями, содержащими 5—18 об. % аммиака, при температурах ниже 1123 К вызывало образование на первоначально гладкой поверхности плоских фасеток. При более высоких температурах (1123—1273 К) выступы на поверхности приобретали дугообразную форму. В избытке аммиака такие искривленные выступы и впадины образовывались при еще более низких температурах. При температурах выше 1273 К на гладкой поверхности проволок появлялись ямки или раковины.

Предполагая, что одним из возможных механизмов модификации поверхности являются возгонка и обратная конденсация образующегося диоксида платины, авторы работы [79] измерили потери металла с проволоки при температуре 1673 К и различном составе газовых смесей, поместив над проволокой стеклянную пластинку. В чистом кислороде пластинка через 1 ч покрылась непрозрачным слоем металла, в присутствии смесей, содержащих 5 и 10 об. % аммиака, этот слой был тоньше, а в избытке аммиака вообще не образовывался. Все эти явления объясняются [79] сочетанием переноса атомов платины в виде паров диоксида (в избытке кислорода) и путем поверхностной диффузии (при воздействии смесей, богатых аммиаком). В первом случае более интенсивная возгонка диоксида платины должна, по-видимому, происходить преимущественно с неактивных в реакции окисления аммиака мест поверхности вследствие конкуренции за адсорбированный кислород между молекулами аммиака и металлом на активных участках поверхности. Конденсация и разложение диоксида платины происходят на этих двух типах участков поверхности с равной вероятностью, вследствие чего атомы платины постепенно переносятся с неактивных на активные участки. Последнее позволяет объяснить каталитическую активацию платины, наблюдаемую одновременно с модификацией структуры поверхности [79].

В ходе окисления монооксида углерода перестройка поверхности платиновой проволоки наблюдалась при температурах ниже 600 К [80]. После нескольких часов работы катализатора при температуре 500 К в атмосфере, содержащей 20 об. % O_2 и 2 об. % CO , на исходно гладкой поверхности появлялись ряды фасеток с ориентацией (100) и (111), подобные наблюдавшимся при окислении аммиака [79], но меньших размеров.

Предложены [80] два возможных объяснения наблюдаемых процессов. Первое из них основывается на обнаруженной в приповерхностном слое платины примеси оксида платины. Предполагается, что перенос платины с одних мест поверхности на другие происходит при окислении адсорбированным кислородом и последующем восстановлении монооксидом углерода. Другая интерпретация состоит в том, что атомы платины подвижно хемосорбированы на поверхности в виде слоя двумерной жидкости, в котором происходит взаимодействие с O_2 или CO с образованием лабильных интермедиатов, подобных участникам гомогенных реакций. Перемещение интермедиатов по поверхности обеспечивает перенос атомов платины уже при 500 К. Хотя авторы [80] рассматривают последнюю гипотезу только в связи с изменением структуры поверхности, она может быть приемлема для самого каталитического акта и сходна с изложенной в гл. 1 концепцией каталитической активности двумерного пара металла.

Каталитическое травление платиновой фольги наблюдалось и в условиях окисления этилена [81]. В присутствии кислорода, этилена и CO_2 происходило фасетирование первоначально гладкой поверхности при температурах 873—973 К. При обработке платины смесями кислорода и этилена при температурах выше 770 К наблюдалось три типа изменения структуры поверхности.

Первый из них, который имеет место при отношении в смеси $O_2 : C_2H_4 > 3$ и температурах 770—970 К, состоит в появлении на поверхности частиц платины размером 1 мкм. Частицы группируются преимущественно на границах зерен и других дефектах поверхности. Степень заполнения поверхности такими частицами зависит от температуры и максимальна при 873 К. Рентгеноструктурным методом было показано, что частицы представляют собой кристаллы платины.

Второй тип перестройки поверхности наблюдался при тех же температурах, что и первый, но с более низкими концентрациями кислорода в исходной смеси ($O_2 : C_2H_4 < 3$). Платиновая фольга покрывалась темным налетом, который уже после 40-часовой обработки образца реагентами был виден невооруженным глазом. Электронно-микроскопическое и рентгеноструктурное исследования показали, что этот налет состоит из сферических, покрытых слоем угля частиц платины, вкрапленных в слой графита, не содержащего платины.

Третий тип структуры наблюдался при температурах выше 970 К и соотношении $O_2 : C_2H_4 < 3$, когда на поверхности образовался слой графита, не содержащий платины.

Здесь, как и при окислении СО на платине [80], наблюдаемые перестройки объясняются частичным окислением поверхности платины до оксида, а также участием в переносе металла фрагментов молекул реагента, предположительно, метиленовых радикалов. При температурах выше 770 К метиленовые радикалы взаимодействуют с поверхностью платины, частично покрытой оксидом, образуя мобильные платиносодержащие интермедиаты, которые мигрируют по поверхности до тех пор, пока не достигнут центров зародышеобразования платины. Такие центры располагаются преимущественно на границе зерен или других дефектах поверхности, где мобильные интермедиаты разлагаются, оставляя на поверхности атомы платины. Этот процесс в конечном итоге приводит к появлению кристаллитов платины на поверхности металла или внутри углистого слоя. При температурах выше 970 К платиносодержащие интермедиаты, по-видимому, нестабильны, поэтому платиновые частицы в этих условиях не образуются.

Влияние ряда каталитических реакций на изменения кристаллографической ориентации участков поверхности монокристаллов платины, палладия и родия изучалось в работе [82]. Монокристаллы в виде сфер диаметром 0,1—1,0 мм получали плавлением кончика проволоки в метан-кислородном пламени или при бомбардировке электронами.

В ходе окисления аммиака на платине в избытке кислорода (< 14 об. % NH_3) при температуре 1100 К в течение 3—5 ч плоскости (111), (100) и (421) остаются неизменными, а на всех остальных участках поверхности появляются фасетки, ориентированные в одной из этих плоскостей. Уменьшение размера сфер и увеличение скорости потока реагентов вызывают более интенсивную каталитическую коррозию поверхности. Рост содержания аммиака в исходной смеси до 20 и 50% приводит к появлению плоскостей (210) и (211) и исчезновению плоскостей (421). Если температура превышает 1500 К, то при любых соотношениях между аммиаком и кислородом на поверхности появляются беспорядочно расположенные углубления (каверны) диаметром около 5 мкм.

На поверхности сфер палладия, обработанных смесью

кислорода с 10% аммиака при 1100 К, формируются углубления диаметром 2 мкм — 20 нм. Образование таких каверн на поликристаллической палладиевой проволоке происходит уже через 1 мин [обработки даже при 800 К [82].

Плоскости (111), (100) и (110) на поверхности сфер родия, находившихся в контакте со смесью 10% аммиака и кислорода при 1300 К, сохраняются. Плоскости (100) и (111) окружены пирамидальной структурой из ряда параллельных закругленных ступеней. Вся поверхность покрыта углублениями, сосредоточенными преимущественно вблизи границ зерен.

Окисление пропана на монокристалле платины при 1100 К в течение 2 ч приводит к фасетированию всех граней монокристалла, кроме (100) и (111). Все фасетки плоские и ориентированы либо в плоскости (100), либо в плоскости (111).]

После контакта смеси 60% воздуха и 40% монооксида углерода при температуре 1150 К монокристаллические сферы платины приобретают грани (111), (100) и (310), а участки, ориентированные в исходном образце в плоскости (110), фасетируются с образованием ступеней (310). Контакт со смесью, содержащей 10% СО и 90% воздуха, при 1250 К в течение 2 ч вызывает неупорядоченную перестройку граней (100) и (110) и появление углублений на гранях (111).

Реакция разложения аммиака вызывает гораздо более медленное травление поверхности, чем реакции окисления. После 2-х часовой обработки сфер Pt при 1250 К грани (111), (100) и (421) остаются плоскими, а вокруг них появляются ступени. При температуре 1500 К на поверхности сферы появляются сильно искривленные углубления диаметром около 2 мкм.

Изменение кристаллографической ориентации участков поверхности платины, палладия и родия в ходе каталитических реакций в основном согласуется с рядом стабильности граней монокристалла, построенным с учетом анизотропии свободной энергии: $(111) > (100) > (110) \geq (211) \geq (210)$. Если теплоты хемосорбции адсорбируемых молекул на разных гранях сильно отличаются друг от друга, анизотропия поверхности возрастает и ряд стабильности, построенный на основе данных для чистых поверхностей, не описывает перестроенный в присутствии адсорбатов.

Перенос металла по поверхности при термическом

и каталитическом травлении осуществляется либо путем диффузии по поверхности, либо за счет испарения и последующей конденсации диоксида платины [73, 82, 83]. Предполагается, как и в работе [79], что преимущественный перенос диоксида платины с одних граней монокристалла на другие происходит вследствие различия парциальных давлений (или химических потенциалов) кислорода над гранями, активными и неактивными в каталитической реакции окисления. Вместе с тем отмечено, что механизм испарения — конденсации диоксида платины не может объяснить каталитического травления, наблюдаемого при разложении аммиака или при его окислении в больших избытках аммиака.

Поскольку платинородиевые сетки являются катализатором крупнотоннажных промышленных процессов окисления аммиака и синтеза HCN, а срок их службы снижается из-за уноса драгоценных металлов в ходе реакции, ряд работ посвящен электронно-микроскопическому исследованию перестроек поверхности платинородиевых сеток или монокристаллов сплава Pt—Rh под влиянием реакций окисления аммиака и синтеза HCN.

Пребывание проволочной сетки из сплава платины с 10% родия в смеси 90% воздуха и 10% аммиака при температуре ок. 1200 К в течение 4000 ч привело к глубокому фасетированию поверхности первоначально гладкой проволоки [84]. Многие фасетки ориентированы в плоскости (111), однако имеются и ступени с высокими индексами.

После 2600 ч контакта со смесью 12% NH_3 , 13% CH_4 и воздуха при температуре 1400 К наблюдается еще более глубокое фасетирование, чем при окислении аммиака, однако характер ориентации фасеток сохраняется.

Наблюдаемые перестройки поверхности объясняются [84] высокой подвижностью поверхностных атомов в условиях реакции в предположении, что перенос паров оксида платины не может объяснить все наблюдаемые явления, так как фасетирование не происходит при обработке каждым из реагентов в отдельности, а при высокотемпературном синтезе HCN не наблюдается и потеря металлов.

Поведение платиновых и платинородиевых проволок в ходе окисления смеси 10% аммиака с 90% воздуха изучалось [85] методами оптической и электронной микроскопии. Первоначально гладкая поверхность платиновой проволоки не изменялась при нагревании вплоть до

1250 К. При этой температуре на поверхности появлялись выступы треугольной формы, размер которых в течение 26 мин возрастал от 50 до 125 нм. С ростом температуры до 1400 К на поверхности появлялись иглы и чешуйки.

Поверхность платинородиевой проволоки (10% Rh) подвергалась перестройке уже при 973 К. При температуре 1128 К на поверхности появлялись бугорки, которые перемещались и иногда соединялись, образуя группы размером 10—200 нм. Различие в поведении платиновых и платинородиевых проволок объясняется влиянием на перестройку поверхности экзотермической реакции окисления аммиака, которая гораздо активнее происходит на сплаве [85]. Непрерывное наблюдение за ростом чешуек привело к выводу, что их образование связано не с переносом паров летучего оксида платины, а с диффузией платины из объема проволок [85].

Изучалось [85] каталитическое травление в ходе окисления аммиака при 1100—1200 К платиновых и платинородиевых монокристаллов и проволок. Исследуемые образцы помещались в проточный реактор окисления аммиака, состоящий из четырех сеток. Исходные платиновые проволоки имели аксиальную текстуру (111) в поверхностном слое и смешанную аксиальную структуру (111) + (100) — в глубине. Поверхностный слой платинородиевых проволок имел текстуру (111) + (100). После обработки образцы приобретали поликристаллическую структуру, в которой преобладали грани (100).

Монокристаллы, оптически гладкие до обработки, после 20 ч пребывания в условиях окисления аммиака имели на поверхности углубления, в основном вдоль механических повреждений, нанесенных в ходе изготовления. Обработка в течение 100 ч вызывала сильное каталитическое травление всей поверхности. На гранях платины (100) появлялись плоскости (110) и (111). На поверхности, ориентированной в плоскости (111), края углублений были параллельны граням (100) и (111), имелись плоскости (100) и (110). В одинаковых условиях грань (100) перестраивалась быстрее, чем грань (111). Кристаллы из сплава Pt — 10% Rh были более устойчивы к травлению, чем платиновые.

Предполагается [65], что центрами преимущественного травления являются места концентраций напряжений, границы зерен, дефекты структуры.

В процессе окисления аммиака возможна реконструкция поверхности платиновых и платинородиевых сеток [86]. Это объясняется [85] тем, что эта реакция происходит у внешней поверхности сетки. Если между соседними кристаллами сплава есть щель, то в глубь ее попадает газ, обогащенный кислородом, под действием которого образуется оксид платины. Его пары движутся к поверхности проволоки и у краев щели на ее поверхности восстанавливаются с отложением платины благодаря меньшему парциальному давлению кислорода в газовой смеси. Присутствие родия, по-видимому, ограничивает скорость испарения оксида платины, и поверхность проволоки из платинородиевого сплава в результате тех же обработок изменяется несколько меньше. Однако в сетках, изготовленных из сплавов, одновременно с изменением структуры поверхности происходит изменение ее элементного состава. Этот процесс, очень важный для каталитических реакций на сплавах металлов, мы рассматривали выше (см. разд. 3.3).

Материал данной главы показывает, что в формировании каталитически активных центров могут участвовать различные процессы, начиная от перемещений одиночных атомов металла и кончая образованием строго определенных микрограней — фасеток. Разнообразные детали рельефа внешних слоев металла образуются с участием превращаемых молекул, а нередко и их фрагментов, которые внедряются в структуру катализатора. Лишь в немногих случаях удается установить, какие именно миграции — обусловленные только температурой или также хемосорбцией реагентов и протеканием каталитических реакций — ответственны за появление активной структуры или ее гибель. Чаще всего этот сложный, многостадийный процесс не удается раскрыть, и тогда каталитическая активность, казалось бы одинаковым способом приготовленных образцов, не воспроизводится.

Динамический характер структуры поверхности благородных металлов в условиях катализа требует непосредственного наблюдения за деталями поверхности в ходе каталитического процесса. Это далеко не всегда возможно даже в хорошо оснащенных лабораториях. Одним из плодотворных путей преодоления этих трудностей является моделирование отдельных (или групп) стадий каталитической реакции на различных гранях монокристаллов благородных металлов в условиях высокого вакуума. Сопоставление фундаментальных знаний об особенностях,

например, адсорбционных свойств граней различной ориентации со сведениями об изменениях строения поверхности в ходе реакций часто позволяет делать правильные выводы о структурах, ответственных за каталитическую активность данного металла. В следующей главе рассмотрены некоторые результаты таких исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. Робертс М., Макки Ч. Химия поверхности раздела металл — газ. М.: Мир, 1981. 539 с.
2. Tsong T. T. Quantitative investigation of atomic processes on metal surfaces at atomic resolution // Progr. Surface Sci. 1980. Vol. 10. P. 165—248.
3. Bassett D. W. Observing surface diffusion at the atomic level. I. Single atoms. II. Adatom clusters // Surface mobilities on solid materials // Ed. Vu Thien Binh. N. Y.; L.: Plenum press, 1983. Vol. 86. P. 63—108. (NATO ASI Ser. B).
4. Ehrlich G. An atomic view on crystal growth // Chemistry and physics of solid surfaces. V. / Ed. R. Vanselow, R. Howe. Berlin: Springer, 1984. P. 283—296.
5. Bauer E. Metals on metals // Chemical physics of solid surfaces and heterogeneous catalysis / Ed. D. A. King, D. P. Woodruff. Amsterdam: Elsevier, 1984. Vol. 3, pt B. P. 1—57.
6. Ehrlich G., Hudda F. G. Atomic view on selfdiffusion of tungsten on tungsten // J. Chem. Phys. 1966. Vol. 64. P. 1039—1051.
7. Stolt K., Graham W. R., Ehrlich G. Surface diffusion of individual atoms and dimers: rhenium on tungsten (211) // Ibid. 1975. Vol. 65. P. 3206—3222.
8. Ehrlich G. Wandering surface atoms and the field ion microscopy // Phys. Today. 1981. Vol. 34, N 6. P. 44—52.
9. Bassett D. W., Weber R. P. Diffusion of single adatoms of platinum, iridium and gold on platinum surface // Surface Sci. 1978. Vol. 70. P. 520—531.
10. Freyer N., Bourel H. P. Directional anisotropy of surface selfdiffusion on platinum (110) // Ibid. 1985. Vol. 160. P. L501—L508.
11. Wrigley J., Ehrlich G. Surface diffusion by an atomic exchange mechanism // Phys. Rev. Lett. 1980. Vol. 44. P. 661—665.
12. Bassett D. W., Chung C. K., Tice D. R. Field ion microscope studies of atomic displacement on metal surfaces // Vide. 1975. Vol. 176. P. 39—43.
13. Уваров И. Ф., Хайретдинов Э. Ф. Взаимосвязь энтальпии плавления с энергией активации самодиффузии в металлах и ионных кристаллах // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1984. № 8/3. С. 6—10.
14. Tsong T. T. Interaction of individual metal atoms on tungsten surfaces // J. Chem. Phys. 1971. Vol. 55. P. 4658—4659.
15. Aurault G., Ehrlich G. Surface self-diffusion on an fcc crystal. Atomic view // Ibid. 1974. Vol. 60. P. 281—294.
16. Rheed D. A., Ehrlich G. Chemical specificity in the surface diffusion of clusters // Phil. Mag. 1975. Vol. 32. P. 1095—1099.
17. Fink H. W., Ehrlich G. Direct observation overlayer structure on W(110) // Surface Sci. 1981. Vol. 110. P. 113—116.

18. *Chalmers B., King R., Suttleworth R.* Thermal etching of Ag // Proc. Roy. Soc. London A. 1948. Vol. 193. P. 465—483.
19. *Moore A. J. W.* Influence of surface energy on thermal etching // Acta. met. 1957. Vol. 6. P. 293—303.
20. *Hondros E. D., Moore A. J. W.* Evaporation and thermal etching // Ibid. 1960. Vol. 8. P. 647—653.
21. *Rhead G. E., Mykura H.* Thermal etching of silver // Ibid. 1962. Vol. 10. P. 578—579.
22. *Rhead G. E., Mykura H.* Thermal etching of silver in various atmospheres // Ibid. P. 843—856.
23. *Flytzani-Stephanopoulos M., Schmidt L. D.* Morphology and etching processes on macroscopic metal catalyst // Progr. Surface Sci. 1979. Vol. 9. P. 83—111.
24. *Лозинский М. Г., Федотов С. Г.* Особенности структуры и закономерности изменения твердости некоторых благородных металлов при нагревании в вакууме // Изв. АН СССР. ОТН. 1955. № 5. С. 109—114.
25. *Blakely M. M., Mykura H.* Surface self-diffusion and surface energy measurements on platinum by multiple scratch method // Acta met. 1962. Vol. 10. P. 565—572.
26. *Андерсон Дж.* Структура металлических катализаторов. М.: Мир, 1978. 482 с.
27. *McLean M., Mykura H.* The temperature dependence of surface energy anisotropy of platinum // Surface Sci. 1966. Vol. 5. P. 466—481.
28. *Moore A. J. W.* Thermal faceting // Metal surfaces / Ed. W. D. Robertson, N. A. Gjostein. Metals Park (Ohio): Amer. Soc. Met., 1963. P. 155—180.
29. *Lacroix R.* Oxidation and evaporation of platinum at high temperature // Rev. Met. 1956. Vol. 53. P. 808—818.
30. *Raub E., Plate W.* The solid state reactions between the precious metals or their alloys and oxygen at high temperatures // Ztschr. Metallk. 1957. Vol. 48. P. 529—539.
31. *Fryburg G. C., Petrus H. M.* Kinetics of the oxidation of platinum // J. Electrochem. Soc. 1961. Vol. 108. P. 496—503.
32. *Oudar J., Cabane-Brouty F., Benard J.* Reversible striation of metallic surfaces in lightly sulfurized atmosphere // Acta met. 1961. Vol. 9. P. 520—521.
33. *Cabane-Brouty F., Oudar J., Benard J.* Quantitative investigation of the reversible equilibria of the striation on silver in atmospheres with weak hydrogen sulfide content // Ibid. 1962. Vol. 10. P. 901—903.
34. *Rhead G. E., Perdereau J.* Effect of adsorbed sulfur on the surface energies and surface self-diffusion of silver // Soc. Chem. Ind. Monogr. 1968. Vol. 28. P. 57—65.
35. *Rhead G. E., Perdereau J.* L'effet de l'adsorption de H₂S sur l'autodiffusion en surface de l'argent // C. r. Acad. sci. 1965. Vol. 260. P. 1929—1931.
36. *Gjostein N. A.* Surface selfdiffusion in fcc and bcc metals: A comparison of theory and experiment // Surface and interfaces. I. Chemical and physical characteristics / Ed. J. J. Burke, N. L. Reed, V. Weiss. Syracuse: Syracuse Univ. press, 1967. P. 271—304.
37. *Fedak D. G., Gjostein N. A.* Structure and stability of the (100) surface of gold // Phys. Rev. Lett. 1966. Vol. 16. P. 171—173.
38. *Marks L. D., Smith D. J.* Atomic imaging of particle surface //

- Catalyst characterization science / Ed. M. L. Deviney, J. L. Gland. Wash. (D. C.): Amer. Chem. Soc., 1985. Vol. 288. P. 341—350. (ACS Symp. Ser.)
39. *Bowman R., Sachtler W. M. H.* Photoelectric determination of the work function of gold—platinum alloys // *J. Catal.* 1970. Vol. 19. P. 127—140.
 40. *Kuijers F. J., Dessing R. P., Sachtler W. M. H.* Hydrogen—deuterium exchange on evaporated films of platinum and platinum—gold // *Ibid.* 1974. Vol. 33. P. 316—321.
 41. *Bowman R., Lippits G. J. M., Sachtler W. M. H.* Photoelectric investigation of the surface composition of equilibrated Ag-Pd alloys in ultrahigh vacuum and in presence of CO // *Ibid.* 1972. Vol. 25. P. 350—361.
 42. *Семенчико В. К.* Поверхностные явления в металлах и сплавах. М.: Гостехиздат, 1957. 491 с.
 43. *Moss R. L., Thomas D. H.* The oxidation of ethylene over evaporated palladium-silver alloy films. I. Film structure and stability under reaction condition // *J. Catal.* 1967. Vol. 8. P. 151—161.
 44. *Moss R. L., Thomas D. H.* The oxidation of ethylene over evaporated palladium-silver alloy films. II. Variation of activity with catalyst composition // *Ibid.* P. 162—172.
 45. *Wood B. J., Wise H.* Surface composition of Pd—Au and Pd—Ag catalysts by Auger electron spectroscopy // *Surface Sci.* 1975. Vol. 52. P. 151—160.
 46. *Ponec V.* Surface composition and catalysis by alloys: on the relevance of surface science to catalysis // *Mater. Sci. Eng.* 1980. Vol. 2. P. 135—140.
 47. *Kuijers F. J., Ponec V.* The surface composition of Pd—Ag alloys // *J. Catal.* 1979. Vol. 60. P. 100—109.
 48. *Jablonski A., Overbury S. H., Somorjai G. A.* The surface composition of the gold-palladium binary alloy system // *Surface Sci.* 1977. Vol. 65. P. 578—592.
 49. *Eley D. D., Moore P. B.* Surface composition of palladium-gold alloys // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. Pt. I.* 1980. Vol. 76. P. 1388—1390.
 50. *Hilaire L., Lègaré P., Holl Y., Maire G.* Interaction of oxygen and hydrogen with Pd—Au alloys: An AES and XPS study // *Surface Sci.* 1981. Vol. 103. P. 125—140.
 51. *Van Langeveld A. D., Hendrichx H. A. C. M., Nieuwenhuys B. E.* The surface composition of palladium-copper alloys: a comparative investigation of photoelectric work function measurements, Auger electron spectroscopy and calculations based on a broken bond approximation // *Thin Solid Films.* 1983. Vol. 109. P. 179—192.
 52. *Sampath Kumar T. S., Hegd M. S.* Surface segregation and oxidation of Cu—Sn and Cu—Pd alloys // *Appl. Surface Sci.* 1985. Vol. 20. P. 290—306.
 53. *Van Langeveld A. D., van Delft F. C., Ponec V.* Formation of carbonaceous layer on the surface of Pt—Au alloys // *Surface Sci.* 1983. Vol. 134. P. 665—674.
 54. *Sedlacek J., Hilaire L., Lègaré P., Maire G.* Studies of platinum-nickel alloys: AES and photoemission determination on the surface composition and interaction with oxygen and hydrogen // *Ibid.* 1982. Vol. 115. P. 541—552.

55. *Gauthier Y., Yoly Y., Baudoing R.* Surface-sandwich segregation on nondilute bimetallic alloys: Pt₅₀Ni₅₀ and Pt₇₈Ni₂₂ probed by low energy electron diffraction // *Phys. Rev. B.: Condens. Matter.* 1985. Vol. 31. P. 6216—6218.
56. *Stoddart C. T. H., Moss R. L., Pope D.* Determination of surface composition of palladium-nickel alloy film catalysts using Auger electron spectroscopy // *Surface Sci.* 1975. Vol. 53. P. 241—256.
57. *Kuijers P. J., Tieman B. M., Ponc V.* The surface composition of platinum-palladium alloys determined by Auger electron spectroscopy // *Ibid.* 1978. Vol. 75. P. 657—680.
58. *Williams F. L., Nelson G. C.* Surface composition of Pt—Rh alloys // *Appl. Surface Sci.* 1979. Vol. 3. P. 409—415.
59. *Ahmad M., Tsong T. T.* A nonmonotonic compositional variation in the nearsurface layers: surface segregation of Pt—Rh alloys // *Surface Sci.* 1985. Vol. 149. P. L7 — L12.
60. *Wang T., Schmidt L. D.* Surface enrichment of platinum-rhodium alloy particles by oxidation-reduction cycling // *J. Catal.* 1981. Vol. 71. P. 411—422.
61. *Rubel M., Pszonicka M., Palczewska W.* The effect of oxygen interaction with platinum-rhodium catalytic alloys // *J. Mater. Sci.* 1985. Vol. 20. P. 3639—3648.
62. *Konarski P., Golowacz H.* Studies of platinum-rhodium and platinum-palladium-rhodium catalysts by SIMS // *Acta Univ. Wratisl. Mat. Fis. Astron.* 1980. Vol. 40. (Proc. Semin. Surf. Phys. 5th) P. 147—152.
63. *Baker R. T., Thomas R. B., Notton J. H. F.* The behaviour of platinum catalysts for ammonia oxidation // *Platinum Metals Rev.* 1974. Vol. 18. P. 130—136.
64. *Bowman R., Toneman L. H., Holscher A. A.* Auger spectroscopic study of the surface composition of Pt—Sn alloys in ultra-high vacuum and in presence of oxygen and hydrogen // *Surface Sci.* 1973. Vol. 35. P. 8—32.
65. *Van Santen R. A., Sachtler W. M. H.* A theory of surface enrichment in ordered alloys // *J. Catal.* 1974. Vol. 33. P. 202—209.
66. *Bowman R., Biloen P.* Surface analysis of platinum-tin alloys by X-ray photoelectron spectroscopy // *Anal. Chem.* 1974. Vol. 46. P. 136—138.
67. *Verbeek H., Sachtler W. M. H.* The study of the alloys of platinum and tin by chemisorption // *J. Catal.* 1976. Vol. 42. P. 257—267.
68. *Bussiere P., Domanski B., Byraud C., Prettre M.* Evaporation of platinum during the combustion of methane (platinum-197 employed) // *C. r. Acad. sci.* 1956. Vol. 243. P. 1870—1872.
69. *Eyraud C., Domanski B., de Mourgues L.* Catalytic activation of platinum wire. Combustion of methane-air mixture // *Bull. Soc. chim. France.* 1956. N 5. P. 808—813.
70. *Domanski B., Lenoir J., Eyraud C., Prettre M.* Microstructure of Pt-ribbons subjected to catalytic activation. II. Electron microscopic study and measurement of roughness // *Ibid.* 1960. N 4. P. 688—690.
71. *Рогинский С. З., Третьяков И. И., Шехтер А. Б.* Электронномикроскопическое исследование поверхности работающих катализаторов. I. Применение метода оттягивающих реплик для исследования изменений катализаторов в результате каталитической реакции // *Журн. физ. химии.* 1949. Т. 23. С. 50—56.

72. *Рогинский С. З., Третьяков И. И., Шехтер А. Б.* Электронно-микроскопическое исследование поверхности работающих катализаторов. II. Изменение поверхности палладия в ходе каталитического окисления водорода // Там же. С. 1152—1160.
73. *Шехтер А. Б., Третьяков И. И.* Электронно-микроскопическое изучение изменений массивных катализаторов в ходе работы // Изв. АН СССР. ОХН. 1953. № 3. С. 442—447.
74. *Рогинский С. З., Третьяков И. И., Шехтер А. Б.* Каталитическая коррозия // Докл. АН СССР. 1953. Т. 91. С. 881—884.
75. *Рогинский С. З., Третьяков И. И., Шехтер А. Б.* О каталитической коррозии // Журн. физ. химии. 1955. Т. 29. С. 1921—1923.
76. *Garton G., Turkevich J.* Alteration of the surface structure and catalytic activity of platinum catalyst // J. chim. phys. et phys.-chim. biol. 1954. Vol. 51. P. 516—520.
77. *Norris L. F., Parravano G.* Effect of the gas atmosphere upon the sintering of platinum microspheres // Engelhard Ind. Techn. Bull. 1969. Vol. 9. P. 129—134.
78. *Pareja P., Amariglio A., Piquard A., Amariglio H.* A case of interference between catalytic action and surface rearrangement // J. Catal. 1977. Vol. 46. P. 225—229.
79. *McCabe R. W., Pignet T., Schmidt L. D.* Catalytic etching of platinum in NH_3 oxidation // Ibid. 1974. Vol. 32. P. 114—126.
80. *Galwey A. K., Gray P., Griffiths J. F., Hasko S. M.* Surface retexturing of Pt wires during catalytic oxidation of CO // Nature. 1985. Vol. 313. P. 668—671.
81. *Wu N. L., Phillips J.* Catalytic etching of platinum during ethylene oxidation // J. Phys. Chem. 1985. Vol. 89. P. 591—600.
82. *Flytzani-Stephanopoulos M., Wing S., Schmidt L. D.* Surface morphology of platinum catalysts // J. Catal. 1977. Vol. 49. P. 51—82.
83. *Flytzani-Stephanopoulos M., Schmidt L. D.* Evaporation rates and surface profiles on heterogenous surfaces with mass transfer and surface reaction // Chem. Eng. Sci. 1979. Vol. 34. P. 365—372.
84. *Schmidt L. D., Luss D.* Physical and chemical characterization of platinum-rhodium gauze catalysts // J. Catal. 1971. Vol. 22. P. 269—279.
85. *Pielaszek J.* The catalytic etching of platinum and rhodium-platinum gauzes // Platinum Metals Rev. 1984. Vol. 28. P. 109—114.
86. *McCabe A. R., Smith G. D. W., Pratt A. S.* The mechanism of reconstruction of rhodium-platinum catalyst gauzes // Ibid. 1986. Vol. 30. P. 54—62.

ДИНАМИКА АДСОРБЦИОННЫХ СЛОЕВ УГЛЕВОДОРОДОВ НА ГРАНЯХ МОНОКРИСТАЛЛОВ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Связь между строением поверхности металлов и их каталитическими свойствами привлекала внимание ученых еще в начале XX в. Впервые теорию строения вещества применил к катализу Ленгмюр, рассматривавший поверхность катализатора как правильную решетку с эквивалентными центрами [1]. Позднее Тейлор выдвинул концепцию активного центра [2], согласно которой адсорбция реагентов происходит на центрах поверхности, обладающих повышенной активностью. Такими центрами Тейлор считал выступы, изломы и другие дефекты кристаллической структуры. Позднее идеи Тейлора были развиты многими исследователями, связывавшими каталитическую активность металлов с дислокациями, вакансиями и примесями на поверхности (см. гл. 1).

Обобщением накопленных к 1929 г. знаний о строении катализаторов и реагирующих молекул явилась мультиплетная теория катализа Баландина [3—5], в основе которой лежат принципы структурного и энергетического соответствия. Для протекания каталитической реакции атомы в реагирующих молекулах и на поверхности катализатора должны быть расположены так, чтобы реагирующие атомы молекулы (индексная группа) налагались на атомы катализатора (мультиплет) без искажения валентных углов. При этом, исходя из кристаллографических данных, предполагалось, что поверхностный и внутренние слои металла мало отличаются друг от друга по структуре, и для поверхности использовались межъядерные расстояния, известные для объема.

Однако за последние 25 лет было экспериментально показано, что для многих чистых металлов возможно смещение атомов поверхностного слоя друг относительно друга (реконструкция), а также смещение внешнего слоя атомов относительно ближайших внутренних слоев (релаксация). Этим явлением, чаще всего обнаруживаемым методом ДМЭ, посвящена обзорная статья [6].

Поверхности (110) гранецентрированной кубической решетки иридия, платины и золота реконструируются [7],

образуя структуру (1×2) , в которой расстояние между соседними рядами поверхностных атомов в направлении $[001]$ в два раза больше, чем в объеме. При адсорбции на поверхностях (110) иридия и платины оксида углерода, оксида азота или хлора наблюдается перестройка поверхности (1×2) в структуру (1×1) .

Метастабильные поверхности (100) иридия, платины и золота имеют периодичность (1×1) . Однако при повышенной температуре они спонтанно перестраиваются, образуя структуры (1×5) в случае иридия [8, 9], и (20×5) в случае золота [10] и платины [11]. При адсорбции водорода, оксида углерода и некоторых других газов происходит переход структуры Pt (100) — (20×5) в структуру (1×1) , а десорбция приводит к обратной перестройке поверхности [11—15].

Грани (111) платины и иридия сохраняют структуру объема, а поверхности (111) золота перестраиваются, образуя структуру $(\sqrt{3} \times 22)$ [16]. Чистые поверхности серебра и палладия не претерпевают реконструкции, а при адсорбции водорода поверхность палладия (110) перестраивается, образуя структуру (1×2) [17].

Причиной реконструкции чистой поверхности металлов обычно считают стремление к минимизации свободной энергии поверхности. Хотя ступенчатые поверхности имеют большую свободную энергию, чем низкоиндексные грани, чистые ступенчатые поверхности обычно стабильны от комнатной температуры до температур, близких к температурам плавления [18]. В присутствии таких примесей, как углерод или прочно связанный кислород, термическая стабильность ступенчатых поверхностей резко снижается. При реконструкции образуются низкоиндексные фасетированные плоскости или ряды ступеней разной высоты. Стабильные в вакууме или в присутствии кислорода поверхности могут перестраиваться в присутствии углерода. Другие поверхности перестраиваются только в присутствии кислорода.

Реконструкция поверхностного слоя, часто вызываемая адсорбцией, сама влияет на адсорбцию и на каталитические превращения некоторых газов. Например, взаимные переходы структур (1×1) и (20×5) Pt (100) при адсорбции и десорбции CO приводят к колебаниям скорости реакции окисления CO [19, 20].

4.1. АДсорбция ДВУХАТОМНЫХ ГАЗОВ

Влияние кристаллографической ориентации поверхности платины на адсорбцию водорода невелико. Основное различие состоит в числе термодесорбционных пиков. Например, при термодесорбции водорода с грани (100) платины наблюдается один пик с максимумом при 433 К [21], а с граней (110) и (111) — по два пика [22—25]. Наличие двух пиков термодесорбции водорода связывают [26] либо с присутствием на поверхности центров с разной энергией связи, либо с изменением энергии связи с ростом степени заполнения поверхности адсорбатом. Энергии связи, соответствующие разным десорбционным пикам одной и то же кристаллографической плоскости, часто отличаются друг от друга больше, чем энергии связи водорода с разными кристаллографическими плоскостями. Так, энергия активации десорбции водорода с грани Pt(100) составляет 62,8 кДж/моль [21], с грани (110) 71,2 кДж/моль [22], а с грани (111) 62,8—83,7 и 125,6—134,0 кДж/моль [24].

Сопоставление адсорбции водорода на низкоиндексных и ступенчатых гранях платины было начато в работе [27] и затем продолжено рядом исследователей [22, 25, 28], которые показали, что при низких степенях заполнения ступенчатой поверхности теплота адсорбции водорода составляет 50,2 кДж/моль, а начальная вероятность прилипания в четыре раза выше, чем на гладкой. При достижении степени заполнения, равной 0,3 монослоя, теплота адсорбции снижается до значения 39,8 кДж/моль, равного значению теплоты адсорбции на плоской грани платины (111). По-видимому, адсорбция водорода начинается на ступенях, а затем, когда они заполнены, продолжается на террасах, т. е. так же, как на плоской грани (111). Изучение термодесорбции водорода с различных граней и ступенчатых поверхностей платины дало возможность сделать вывод [22, 29], что термодесорбционные спектры ступенчатой поверхности можно получить наложением спектров плоских граней (111) и (100) с учетом плотности ступеней.

Аналогичные результаты получены при изучении адсорбции водорода на палладии [30], а термодесорбционные исследования, проведенные на иридии [31] и родии [32], показали, что плоские поверхности этих металлов мало отличаются от ступенчатых при адсорбции водорода.

Адсорбция монооксида углерода на низкоиндексных гранях металлов относительно нечувствительна к ориен-

тации граней. Так, при термодесорбции СО с граней (100), (110) и (111) платины энергии активации десорбции колеблются в пределах 96—138 кДж/моль [26], но мало изменяются при переходе от одной грани к другой. Теплоты адсорбции СО на гранях (111), (100), (110), (311) и (210) палладия составляют 142,4, 152,8, 167,5, 148,6 и 142,4 кДж/моль соответственно [33].

При изучении флэш-десорбции СО со ступенчатых поверхностей платины с террасами, ориентированными в плоскости (111) [29, 34], был обнаружен дополнительный пик в спектре десорбции по сравнению со спектром десорбции с плоской грани (111), указывающий на более прочную связь СО с платиной в присутствии ступеней. Исследование фотоэмиссии при адсорбции СО на поверхности платины, имеющей ступени и выступы [35], позволило сделать вывод о преимущественно диссоциативной адсорбции СО на них.

Диссоциативная адсорбция СО, обусловленная ступенями, наблюдалась и на других металлах. На поверхностях родия (755) и (331) было обнаружено углеотложение [32], а на плоскости (111) родия оно не происходит. В спектре термодесорбции СО отсутствовал высокотемпературный пик, по-видимому, в результате диффузии в объем металла кислорода, образующегося при диссоциации СО, что препятствует рекомбинации атомов. Диссоциация СО происходила только при нагревании, а при комнатной температуре адсорбция на ступенчатой поверхности не отличалась от адсорбции на плоских гранях.

Поликристаллические образцы платины адсорбируют кислород до степени заполнения 0,3—0,5 монослоя [36]. По поводу адсорбции кислорода на низкоиндексных гранях монокристалла платины данные противоречивы. Первоначально было показано, что кислород не адсорбируется на гранях (111) и (100) платины [27, 37]. Позднее выяснилось, что кислород довольно легко сорбируется на гранях (100), (110) и (111) [38—42]. Реконструированная грань платины (100) ведет себя при адсорбции двухатомных газов иначе, чем грань (100)—(1 × 1) [42]. Адсорбция кислорода на платине сильно зависит от наличия примесей водорода и оксида углерода на поверхности [38, 39]. Этим была объяснена [26] низкая адсорбируемость кислорода, показанная в работах [27, 37]. Адсорбция кислорода на ступенчатых поверхностях платины начинается с адсорбции на ступенях [34, 43, 44], где теплота адсорбции на 15% выше, чем на плоскостях террас.

Таким образом, исследования адсорбции двухатомных газов на различных поверхностях монокристаллов благородных металлов показали, что ориентация низкоиндексных граней слабо влияет на характер адсорбции, а в случае ступенчатых поверхностей адсорбция на ступенях оказывается более прочной и часто происходит с более высокой вероятностью прилипания. Эти эффекты связывают со структурными и электронными свойствами ступенчатых поверхностей.

Вопрос о том, насколько локализована связь адсорбатов со ступенями, является дискуссионным [26]. С одной стороны, адсорбция на террасах ступенчатых поверхностей в большинстве случаев неотличима от адсорбции на соответствующих низкоиндексных гранях, и, как указывалось выше, десорбционные спектры ступенчатых поверхностей можно составить из спектров ступеней и плоских граней с учетом плотности ступеней. С другой стороны, имеются данные [45] об экспоненциальной зависимости вероятности прилипания кислорода от плотности ступеней на поверхности платины, что можно объяснить [45] снижением энергетического барьера диссоциации кислорода на всей поверхности платины, если рассматривать присутствие ступеней как фактор дальнего действия. Однако при свободной миграции атомов кислорода, образовавшихся в результате диссоциативной адсорбции на ступенях, возрастание вероятности прилипания можно истолковать и в рамках локализованной модели [26]. Такая миграция возможна благодаря экзотермичности процесса адсорбции и небольшой разнице в энергиях связи между террасами и ступенями. Аргументом в пользу подобного толкования могут быть наблюдавшиеся [28] в ходе адсорбции водорода на Pt(997) две формы адсорбированного водорода при степенях заполнения, не достаточных для полного насыщения ступеней. При миграции атомов водорода со ступеней, где они образовались, на террасы активные центры ступеней освобождаются и могут участвовать в дальнейшей адсорбции. Для выяснения вопроса о степени локализованности связи адсорбатов со ступенями необходимы кинетические эксперименты в широком интервале температур.

4.2. АДСОРБЦИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ

Изучению адсорбции углеводородов на гранях монокристаллов металлов посвящено много исследований, целью которых чаще всего является получение углублен-

ных представлений о механизме гетерогенно-каталитических превращений углеводородов. Полученные результаты обобщены в ряде обзоров, рассматривающих эту тему с различных позиций (см., например, [46—48]). Для получения сведений о структуре и ориентации адсорбированных форм используют такие современные методы исследования, как анализ интенсивности пятен дифракции медленных электронов, масс-спектрометрию вторичных ионов, анализ формы линий электронной оже-спектроскопии, колебательную спектроскопию энергетических потерь электронов (СЭПЭ). Электронные свойства систем углеводород—металл изучают путем измерения работы выхода электрона, используя электронный микропроектор.

4.2.1. АДСОРБЦИЯ АЦЕТИЛЕНА

На грани Pt(111) при температуре 100 К ацетилен адсорбируется в двух состояниях [49]: часть молекул слабо деформирована по сравнению с молекулами ацетилена в газовой фазе, другая часть искажена более сильно, так что расстояние между двумя атомами углерода достигает величины 0,134—0,139 нм по сравнению с 0,12 нм для свободных молекул. Ацетилен, адсорбированный на Pt(111) при 300 К, образует так называемую метастабильную фазу [49], в которой молекулы ацетилена располагаются на 0,25 нм выше треугольника из атомов платины, а ось молекулы на 0,05 нм смещена относительно его центра. При нагревании до 350 К образуется другая, еще более устойчивая, форма, картина ДМЭ которой отличается от картины метастабильной формы только интенсивностью [50]. Предполагают [51], что в этой форме ось С—С молекулы ацетилена располагается перпендикулярно поверхности металла над центром тройной симметрии. Расстояние между атомами углерода составляет около 0,15 нм, а центр связи С—С отстоит от верхнего слоя атомов платины на 0,195 нм. Вероятно [49, 51—53], такая форма образуется при гидрировании адсорбированного ацетилена и представляет собой этилиденую ($=\text{CH}-\text{CH}_3$), этилидиновую ($\equiv\text{C}-\text{CH}_3$) [54] или винильную ($-\text{CH}=\text{CH}_2$) [52] формы. В качестве промежуточного соединения возможна винилиденная форма ($=\text{C}=\text{CH}_2$).

При адсорбции ацетилена на реконструированных поверхностях платины (100)—(5 × 1) и (5 × 20) при температурах 200—350 К поверхность платины быстро перестраивается и образуется структура $c(2 \times 2)$ [55, 56].

В спектрах термодесорбции C_2H_2 с грани Pt(100) имеется два пика, соответствующих температурам 470—600 К и связанных с дегидрированными формами на поверхности [56].

Близость фотоэмиссионных спектров ацетилена, адсорбированного при температурах 100—180 К на поверхностях палладия (111) и (100), к спектру газообразного ацетилена объясняется малым искажением π -адсорбированной молекулы C_2H_2 по сравнению со свободной молекулой [57, 58]. Однако анализ спектральных данных [48] позволил утверждать, что адсорбированные на Pd(111) формы ацетилена искажены, а расстояние между атомами углерода составляет 0,134—0,139 нм.

При нагревании адсорбированного на Pd(100) слоя до 300 К не происходит его модификации [58], а на грани Pd(111) образуется новая фаза [57], ультрафиолетовый электронный спектр которой близок к спектру адсорбированного этилена. Анализ спектров СЭПЭ для ацетилена, адсорбированного на Pd(100) при 300 К, показал [59], что адсорбированная молекула сильно искажена по сравнению со свободной.

Сочетанием методов электронного проектора и термодесорбции было обнаружено [60] образование из ацетилена бензола при температурах выше 173 К. Активными центрами образования бензола являются, по-видимому, ступенчатые поверхности вблизи грани (111) [60]. Позднее было найдено, что уже при температуре 140 К длительная выдержка адсорбированного ацетилена на грани Pd(111) приводит к его тримеризации в бензол [61]. Методом термопрограммированной десорбции ацетилена в интервале температур 175—800 К показано [62], что при температуре ок. 200 К адсорбированный на Pd(111) ацетилен подвергается циклизации до бензола с одновременным образованием этилена. Бензол частично десорбируется при температурах 200—350 К и при 500 К. Предполагают, что ацетилен адсорбируется на грани Pd(111) так, что связь C—C параллельна поверхности [62]. Образующиеся молекулы бензола расположены либо наклонно к поверхности (десорбируются при 200—350 К), либо параллельно ей (десорбируются при 500 К).

Сопоставление характера превращений ацетилена на гранях (111), (100) и (110) монокристалла палладия при низких (10^{-7} — 10^{-4} Па) и высоких ($2,7 \cdot 10^4$ — $1,6 \cdot 10^5$ Па) давлениях проведено в работе [63]. Циклотримеризация ацетилена легко протекала как при низких, так и при

высоких давлениях. В обоих интервалах давлений скорость тримеризации зависела от кристаллографической ориентации поверхности. В сверхвысоком вакууме активность низкоиндексных граней палладия убывала в ряду $(111) > (110) > (100)$, причем отношение скоростей образования бензола для перечисленных граней составляло $100 : 18 : 5$. При атмосферном давлении это отношение было $100 : 100 : 25$. При низких давлениях наряду с бензолом наблюдалось образование этилена и водорода; при давлениях, близких к атмосферному, бензол был единственным продуктом превращения ацетилен при температурах $280\text{--}500\text{ К}$. Сочетанием методов ЭОС и титрования поверхности монооксидом углерода было показано, что тримеризация ацетилен при атмосферном давлении вызывает зауглероживание поверхности, а образование бензола происходит только на чистой поверхности металла.

На переконструированной и реконструированной поверхностях Ir(100) ацетилен хемосорбируется при 140 К ассоциативно без заметного искажения молекулы [64]. Адсорбированный слой неупорядочен. На Ir(111), $[6(111) \times (100)]$ и $(100)\text{--}(1 \times 2)$ молекулы ацетилен образуют при комнатной температуре упорядоченные структуры $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ на гладких поверхностях и (2×2) — на ступенчатых [31].

Исследование ацетилен, адсорбированного при 120 К на грани Ru(0001), методом ультрафиолетовой электронной спектроскопии показало [58], что молекулы на поверхности искажены. По данным СЭПЭ высокого разрешения [65] при температурах ниже 230 К ацетилен адсорбируется молекулярно с регибридизацией в состояние, близкое к sp^3 . При температурах $230\text{--}250\text{ К}$ он дегидрируется и гидрируется, образуя две стабильные адсорбированные формы: этилидиновую и ацетилидиновую. Выше 350 К эти формы разлагаются по связи C—C с десорбцией водорода, оставляя на поверхности адсорбированные атомы C и метилидиновые фрагменты ($\equiv\text{C}\text{--}\text{H}$). Дальнейшее нагревание до $480\text{--}700\text{ К}$ приводит к обезводороживанию метилидиновых форм и зауглероживанию поверхности.

Хемосорбция ацетилен на грани Rh(111) сходна с хемосорбцией на грани Pt(111) [66], с той разницей, что метастабильная фаза имеет структуру $c(4 \times 2)$, а переход к более стабильной этилидиновой форме происходит при более низкой температуре (ок. 270 К). В обзоре [46]

это различие объясняют положением платины и родия в периодической таблице элементов, полагая, что связь малых молекул с переходными металлами тем прочнее, чем левее расположен металл в периодической таблице.

4.2.2. АДСОРБЦИЯ ЭТИЛЕНА

Этилен при низких температурах (100—200 К) хемосорбируется на низкоиндексных гранях платины ассоциативно [48, 52, 54], причем связь C=C ориентирована параллельно поверхности. Спектры колебательной СЭПЭ свидетельствуют, что с ростом степени заполнения поверхности Pt(111) этиленом происходит деформация адсорбированных молекул [54]. При температурах, близких к комнатной, адсорбированный на Pt(111) этилен претерпевает превращение в менее гидрированную форму, а ось молекулы становится перпендикулярной поверхности. Образование этой формы объяснялось переносом водорода от одного углеродного атома к другому с получением этилидена ($=\text{CH}-\text{CH}_3$) [54] или частичным дегидрированием, ведущим к этилидиновой [51—53, 67] или винильной [52] формам. Наиболее согласуется со спектроскопическими данными представление об образовании этилидиновой формы [51, 67]. α -Атом углерода в этилидиновом фрагменте соединен с тремя атомами платины связями длиной $0,2 \pm 0,05$ нм, а длина связи C—C составляет 0,15 нм. При нагревании выше 450 К этилидин постепенно теряет атомы водорода вплоть до образования графита [51].

На нереконструированной поверхности Pt(100) адсорбция этилена при 300—340 К приводит к образованию упорядоченной фазы $c(2 \times 2)$, идентифицированной как молекула ацетилена [55, 56]. При температуре 200 К на Pt(100)— (1×1) наблюдаются адсорбированные молекулы этилена, ацетилена и винильные группы [56]. На реконструированной поверхности Pt(100)— (5×20) при низких степенях заполнения происходит дегидрирование этилена с образованием адсорбированных атомов водорода и ацетилена, а с увеличением степени заполнения появляются поверхностные формы, содержащие большее число атомов водорода: $\text{C}_2\text{H}_{3\text{ адс}}$ и $\text{C}_2\text{H}_{4\text{ адс}}$ [56].

На ступенчатых поверхностях платины этилен легко разлагается уже при комнатной температуре, образуя упорядоченные или неупорядоченные углистые слои [34, 68]. Методом электронного микронзондирования было по-

казано [69], что при адсорбции этилена при температурах 90—500 К разрыв С—Н- и С—С-связей происходит на гладкой поверхности Pt(111) при более высоких температурах, чем на ступенчатой поверхности (533), а низкоиндексные грани (110) и (210) более активны, чем поверхность (533).

На грани Pd(111) при температурах ниже 100 К этилен хемосорбируется ассоциативно, причем молекула практически не искажается, а ось С—С параллельна плоскости поверхности [48, 70]. При комнатной температуре длительный контакт этилена с поверхностью Pd(111) приводит к диссоциации молекул этилена с образованием адсорбированных атомов водорода. Такой вывод был сделан по результатам измерения работы выхода электрона методом электронного проектора [71]: после длительного контакта с этиленом значение работы выхода уменьшалось до минимума, а затем возрастало до значения, достигаемого при адсорбции водорода. По данным СЭПЭ [72] основной формой, образующейся на поверхности Pd(111) при адсорбции при комнатной температуре, является, как и в случае Pt(111), — этилидиновая.

На нереконструированной (1×1) и реконструированной (5×1) поверхностях Ir(100) этилен адсорбируется ассоциативно при температурах ниже 140 К [63]. С повышением температуры до комнатной происходят искажение адсорбированных молекул и диссоциация С—С-связи с образованием метилена и метана. Как и в случае платины, реконструированная поверхность Ir(100)—(5×1) более активна в фрагментации адсорбированных форм, чем нереконструированная (1×1). На ступенчатой поверхности Ir[(111) \times (100)] при 420 К наблюдается дегидрирование адсорбированного этилена (по появлению в спектре термодесорбции пика водорода) [64]. Разложение этилена на ступенчатых поверхностях иридия происходит более легко, чем на плоских гранях (111) и (110).

Адсорбция этилена на Ru(0001) изучена методами термодесорбционной масс-спектрометрии и СЭПЭ [73]. При температурах ниже 110 К этилен хемосорбирован ассоциативно. При нагревании до 150—260 К часть этилена десорбируется, а часть дегидрируется, образуя этилидин ($\equiv\text{C}-\text{CH}_3$), ацетилидин ($-\text{C}\equiv\text{CH}$) и адсорбированные атомы водорода. Выше 330 К этилидин разлагается на адсорбированные атомы углерода и водорода. Нагревание до 380 К приводит к разрыву тройной связи в ацетилидине, а на поверхности появляются адсорбированные

атомы углерода и метилидиновые фрагменты ($\equiv\text{CH}$). Выше 500 К разлагаются метилидиновые группы и поверхность покрывается графитом.

4.2.3. АДСОРБЦИЯ БЕНЗОЛА

Хемосорбция бензола на поверхностях монокристаллов благородных металлов исследовалась в основном при комнатной и более высоких температурах. Методом ДМЭ было показано, что на грани Pt(111) хемосорбированные молекулы бензола образуют упорядоченную фазу, в которой они располагаются параллельно поверхности металла [74]. Работа выхода электрона платины при малых степенях заполнения поверхности бензолом снижается, но, пройдя через минимум, с ростом степени заполнения возрастает. При этом изменяется и структура упорядоченной фазы. Вероятно, первоначально параллельные поверхности молекулы бензола при высоких степенях заполнения поворачиваются так, что плоскость бензольного кольца оказывается наклонной или даже перпендикулярной к поверхности. Подобное явление происходит и на реконструированной поверхности Pt(100)—(5 × 1) [74]. Этот вывод не подтверждается данными СЭПЭ [75], согласно которым в обеих адсорбированных фазах бензол хемосорбируется параллельно поверхности. Изучение адсорбции бензола на поверхности Pt(111) методами СЭПЭ, измерения работы выхода электрона, ЭОС и термодесорбционной спектроскопии привело к выводу, что плоскость бензольного кольца направлена параллельно поверхности с частичным переносом электронов от молекулы бензола к металлу [76].

Сопоставление спектров ультрафиолетовой фотоэмиссии иридия, палладия и платины, проведенное в обзоре [47], показало, что по силе взаимодействия с бензолом при 300 К эти металлы образуют ряд $\text{Pd} > \text{Ir} \geq \text{Pt}$. На гранях палладия (111) и (100) бензол хемосорбируется ассоциативно, взаимодействуя через π -связи с одним атомом металла [77]. Сходство спектров СЭПЭ для бензола, хемосорбированного на гранях палладия (111) и (100), интерпретировано [77] как доказательство невысокого порядка симметрии активных центров на палладии.

При более низкой температуре (180 К) спектр СЭПЭ адсорбированного на $\overline{\text{Pd}}(111)$ бензола содержит гораздо меньше полос [78], чем спектр, записанный при адсорбции бензола при комнатной температуре [77], и сходен со

спектром жидкого бензола. По-видимому, при 180 К бензол физически адсорбирован на Pd(111) и ориентирован плоскостью кольца параллельно поверхности [78]. Наличие слабоадсорбированной формы бензола на палладии подтверждается и присутствием низкотемпературного пика (260 К) в спектре термодесорбции бензола, образующегося из ацетилена [63]. Сопоставление спектров СЭПЭ для бензола, адсорбированного на Pd(111) и Pt(111), показало [78], что при 180 К он прочнее адсорбируется на платине, чем на палладии.

Нормальные парафины C_3-C_8 конденсируются на Pt(111) при 100—220 К в виде упорядоченного монослоя [79]. При больших экспозициях образуются полислои углеводородов [80], сохраняющие ту же ориентацию, что и монослой [79]. На реконструированной поверхности Pt(110)—(1 × 2) бутан и пентан адсорбируются при температурах выше 200 К диссоциативно, а на поверхности иридия диссоциация наблюдается уже при температуре 125 К [81]. Этан, пропан, изобутан и неопентан при 130 К также хемосорбируются на Ir(110)—(1 × 2) диссоциативно, а в продуктах десорбции наблюдаются только водород и исходные углеводороды [82]. На поверхности остаются устойчивые углеводородные фрагменты, которые на основании количественного анализа спектров термодесорбции водорода идентифицированы как C_2 , C_3H_2 , C_4H_4 и C_5H_4 для этана, пропана, изобутана и неопентана соответственно [47]. Эти адсорбированные формы разлагаются при температурах ок. 525 К.

Циклогексан адсорбируется на гранях Pt(111) [83], Pd(111) [84] и Ru(001) [85, 86] молекулярно при температурах ниже 200 К. При температурах выше комнатной на Pt(111) [83], Pd(111) [84] циклогексан дегидрируется с образованием бензола. На иридии степень разложения циклогексана на ступенчатых поверхностях выше, чем на плоской грани (111) [31]. Подробное исследование адсорбции циклогексана на Ru(001) с использованием методов СЭПЭ, термодесорбционной масс-спектрометрии и ДМЭ [85, 86], показало, что при 90 К адсорбция циклогексана происходит без диссоциации. Три атома водорода СН-связей направлены к межатомным пустотам тройной симметрии, образуя слабую связь: три атома металла — водород — углерод, что обеспечивает слабое химическое связывание циклогексана с поверхностью. При дальнейшем нагревании от 90 до 230 К происходит частичная десорбция циклогексана, а часть циклогексана остается на

поверхности, причем спектр СЭПЭ адсорбированного циклогексана сходен со спектром хемосорбированного бензола. Это означает, что дегидрирование происходит при температурах ниже 230 К. Дальнейшее нагревание приводит к ускорению дегидрирования, при 440—470 К десорбируется водород, а на поверхности появляется углеродный слой.

Приведенные примеры показывают, что при адсорбции на поверхности благородных металлов двухатомных газов и углеводородов структурные эффекты, т. е. различная кристаллографическая ориентация поверхности адсорбента, выражаются в основном в более прочном связывании адсорбатов со ступенями, по сравнению с плоскими поверхностями. Различия же в адсорбционной активности разных низкоиндексных граней, как правило, невелики. Поскольку адсорбция является одной из стадий гетерогенно-каталитической реакции, структурные эффекты, проявляющиеся при адсорбции, должны сказываться и на скорости, и на селективности реакции.

4.3. ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТИ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ПРОТЕКАНИЕ РЕАКЦИЙ

Связь ориентации кристаллических граней с каталитической активностью была раскрыта в 1929 г. Баландиным [87] на основе представления о совпадении расположения активных точек на поверхности катализатора с симметрией превращаемой молекулы. Например, октаэдрическая грань решетки платины состоит из ряда треугольников и шестиугольная молекула циклогексана может налагаться на три атома платины парами углеродных атомов, а три других соседних атома платины притягивают по два атома водорода (рис. 20). С помощью этой секстетной модели было объяснено, почему катализаторами дегидрирования являются металлы с гранецентрированными кубическими (имеющие октаэдрические грани) и с гексагональными решетками (имеющие базисные грани). Были указаны пределы постоянных решеток металлов, обеспечивающих деформацию С—С- и С—Н-связей, необходимую для дегидрирования циклогексана в бензол, и истолкована более высокая способность расщеплять циклогексан на метан и углерод у металлов с меньшими атомными радиусами (никель, железо, кобальт, рутений),

чем у оптимальных для дегидрирования платины, родия, палладия.

Одним из способов изменения структуры поверхности металлических катализаторов является изменение размеров кристаллитов металла. В связи с этим предпринималось много попыток выяснить зависимость удельной активности катализаторов от размера их частиц. По теории активных ансамблей Кобозева [88], подтвержденной целым рядом исследований адсорбционных катализаторов

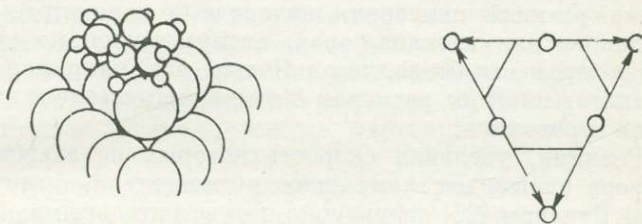


Рис. 20. Секстетная плоскостная модель дегидрогенизации циклогексана на ГЦК-металлах [87]

с очень небольшим содержанием металла, можно определить число атомов в активном центре. Если по теории Баландина минимальное число атомов в активном центре равно двум, то по теории активных ансамблей оно может быть равно и единице. Дальнейшее развитие теории Кобозева в трудах Полторака и сотр. показало [89], что изменение размеров кристаллитов катализатора должно сказываться на удельной каталитической активности, если эти размеры не превышают 1—5 нм. Для кристаллитов большего размера каталитическая активность не должна зависеть от размеров частиц. Это связано с тем, что у правильно ограниченных кристаллов размером 0,8—5 нм наиболее заметно изменяется доля атомов, находящихся на поверхности (на вершинах, ребрах и гранях) и имеющих более низкие координационные числа, чем атомы внутри кристалла. Например, для октаэдрического кристалла с длиной ребра 1,4 нм из 85 его атомов 6 находятся в вершинах, 36 на ребрах, 24 на поверхности граней и 19 в объеме. Для кристалла с длиной ребра 5 нм эти числа атомов составляют 6, 192, 960 и 2736 соответственно.

Измерение удельной каталитической активности высокодисперсных платиновых катализаторов, в которых размер частиц металла изменялся от 0,8 до 5 нм, показа-

ло, что в реакциях дегидрирования циклогексана и изопропанола, гидрогенолиза пропана, гидрирования гексена-1, циклогексена и бензола размеры частиц, а следовательно и структура поверхности катализатора, не влияют на удельную активность [90—93]. Подобный результат был получен и при гидрировании бензола на платине, палладии и никеле, нанесенных на различные носители, размер частиц металла в которых менялся от 1 до 20 нм [94]. Боресков показал [95], что удельная каталитическая активность платиновых катализаторов в отношении реакций окисления водорода и сернистого газа одинакова для катализаторов, отличающихся по удельной поверхности более, чем в 10 тыс. раз, например кристаллитов платины размером 5 нм на силикагеле и платиновой проволоки.

Реакции, удельная скорость которых не зависит от размера частиц металлического катализатора, были названы Бударом [96] структурно-нечувствительными. Были обнаружены и структурно-чувствительные реакции, удельная скорость которых сильно зависит от размеров частиц катализатора [97—99]. С появлением методов исследования, позволяющих изучать каталитические реакции углеводородов на различных гранях монокристаллов [100], выяснилось, что структурная чувствительность, обнаруживаемая при варьировании дисперсности нанесенных металлических катализаторов, проявляется и в различной активности разных граней монокристаллов [101].

К структурно-чувствительным реакциям относятся почти все реакции разрыва и образования C—C-связей в углеводородах. Так, скелетная изомеризация нормальных парафинов с числом атомов углерода не более четырех сильно ускоряется при уменьшении размера частиц катализатора [97]. При проведении этой реакции на разных гранях монокристаллов оказалось, что процесс ускоряется с ростом доли граней (100), а также в присутствии ступеней и выступов [102]. Структурно-чувствительной реакцией является также гидрогенолиз парафинов. Хотя на гранях Pt(100) и Pt(111) гидрогенолиз изобутана происходит с близкими скоростями, скорость реакции значительно возрастает при переходе к поверхности платины (10, 8, 7), характеризующейся большим количеством изломов [103]. Селективность гидрогенолиза *n*-бутана на нанесенных придиевых катализаторах очень чувствительна к размеру частиц металла [104].

Сравнение превращений *n*-бутана на плотноупакованной поверхности Ir(111) и на более шероховатой реконструированной поверхности Ir(100)—(1 × 2) показало [105], что при температурах ниже 475 К реакции протекают с разной селективностью и их энергии активации отличаются: на Ir(111) гидрогенолиз происходит с образованием метана и этана ($n\text{-C}_4\text{H}_{10} + 2\text{H}_2 \rightarrow 2\text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_6$) с кажущейся энергией активации 142 ± 8 кДж/моль, а на Ir(110)—(1 × 2) — с образованием только этана ($n\text{-C}_4\text{H}_{10} + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{C}_2\text{H}_6$) с кажущейся энергией активации 96 ± 8 кДж/моль. Эти результаты объяснены особой ролью в образовании промежуточного комплекса атомов поверхности, имеющих низкие координационные числа. Доля таких атомов на «волнистой» поверхности Ir(110)—(1 × 2) значительно больше, чем на плотноупакованной грани Ir(111).

Дегидроциклизация *n*-гептана в толуол на платине ускоряется в присутствии ступеней с ориентацией (100), а для образования бензола предпочтительны изломы на поверхности [103]. При ароматизации *n*-гексана на платине гексагональная поверхность оказывается в 3—7 раз активнее поверхности с квадратной элементарной ячейкой [16]. На гранях монокристалла платины с террасами (111) реакция происходит быстрее, чем на гранях с террасами (100). В отличие от данной реакции, C_5 -циклизация структурно нечувствительна и имеет наибольшую селективность при температурах ниже 570 К и высоких соотношениях водород/гексан. Такая разница объясняется действием двух факторов [106]. Один из них — более прочная хемосорбция водорода на микрогранях (100), чем на (111). Поэтому последние имеют более низкую стационарную концентрацию водорода на поверхности, чем микрограницы (100), а это более благоприятно для образования бензола по сравнению с метилциклопентаном. Другой причиной повышенной селективности ароматизации на микрогранях (111) может быть матричный эффект. В мультиплетной теории этот эффект был назван структурным соответствием.

Дейтерообмен водорода на поверхностях платины чувствителен к структуре поверхности при низких давлениях (ок. 10^{-5} Па). Это было показано методом молекулярных пучков при варьировании угла падения пучка смеси водорода и дейтерия [107—109]. Оказалось, что на ступенчатых поверхностях платины скорость образования HD повышается, если для реагентов становятся доступными

ребра ступеней, а на поверхности (110) — если доступны внутренние атомы желобов между рядами атомов верхнего слоя. Так, вероятность дейтерообмена на грани Pt(111) в 4 раза меньше, чем на поверхностях Pt(110) и Pt(332). Эти различия в активности плотноупакованных и ступенчатых поверхностей связывают с более высокой скоростью диссоциативной адсорбции водорода на ступенчатых поверхностях, о которой говорилось в разд. 4.1.

При более высоких давлениях (ок. 10^5 Па) дейтерообмен водорода перестает быть структурно-чувствительной реакцией, по-видимому, в результате достижения равновесия в диссоциативной хемосорбции водорода [101].

Условиями проведения реакции определяется и структурная чувствительность окисления монооксида углерода. При больших степенях заполнения поверхности кислородом выход CO_2 выше на плоской поверхности Pt(111), чем на ступенчатой, в избытке монооксида углерода ступенчатая поверхность активнее плоской [110]. Как предполагается [111], при высоких давлениях кислорода его диссоциативная адсорбция на поверхности достигает равновесия, процесс окисления CO лимитируется скоростью поверхностной реакции между адсорбированными атомами кислорода и молекулой CO, причем атомы кислорода, адсорбированные на плоских гранях и террасах ступенчатых поверхностей, реагируют с CO быстрее, чем атомы кислорода, адсорбированные на ступенях и изломах. Сопоставление скоростей реакции на грани Pt(111) и ступенчатой поверхности (321) подтвердило этот вывод [112]. При высоких давлениях монооксида углерода поверхность почти насыщена адсорбированными молекулами CO. Диссоциация кислорода, ингибируемая хемосорбированным CO, становится лимитирующей стадией процесса. В этих условиях реакция на различных поверхностях монокристалла палладия структурно нечувствительна [113].

Интересную чувствительность к структуре поверхности катализатора проявляет реакция окисления монооксида углерода на реконструированной поверхности Pt(100). Как уже упоминалось выше, гексагональная упаковка реконструированной поверхности Pt(100) при степени заполнения CO более 0,5 перестраивается в структуру (1×1) . При снижении степени заполнения поверхности монооксидом углерода наблюдается обратный переход к гексагональной упаковке. Полагают [19, 114, 115], что именно эти перестройки приводят к периодическим колебаниям скорости окисления оксида углерода на Pt(100).

Методом ДМЭ с пространственным разрешением было показано [19, 112], что фазовые перестройки поверхности происходят в виде волн, распространяющихся по всей поверхности образца.

Накопленные экспериментальные данные доказывают, что реакции разрыва и образования связей С—Н в углеводородах — структурно нечувствительны [101]. Это проявляется как в независимости скорости таких реакций от размера частиц в нанесенных катализаторах, так и в близости величин удельной скорости в расчете на один атом поверхности, достигаемых на дисперсных катализаторах и на гранях монокристаллов. Такие сопоставления сделаны для реакций гидрогенолиза циклопропана на платине [116], гидрирования циклогексена на платине [117], гидрирования монооксида углерода на родии [118] и гидрирования этилена на платиновых катализаторах [119]. Причину структурной нечувствительности перечисленных реакций авторы цитируемых работ видят в слабом взаимодействии адсорбатов с поверхностью катализатора, обусловленном отталкиванием между молекулами адсорбата [102]. Например, теплота адсорбции монооксида углерода на грани Pd(111) снижается с ростом степени заполнения поверхности адсорбатов от 147 до 42 кДж/моль, так что при высоких парциальных давлениях монооксида углерода на поверхности преобладают слабосвязанные молекулы [33]. Аналогичные изменения теплоты адсорбции с ростом степени заполнения показаны и для других систем [120].

Примером не чувствительных к структуре катализатора процессов являются реакции гидрирования — дегидрирования олефинов. Нечувствительность к структуре поверхности проявляется как при атмосферном давлении на нанесенных катализаторах [121], так и в опытах с монокристаллами [122]. Выше уже говорилось (см. разд. 4.2) о том, что адсорбция углеводородов на поверхности металлов происходит диссоциативно уже при комнатной температуре в вакууме. При давлениях, близких к атмосферному, почти мгновенно происходит образование углистых слоев на поверхности. Эти слои могут маскировать структуру поверхности катализатора, приводя к структурной нечувствительности реакций [101].

Роль углеводородных фрагментов, хемосорбированных на поверхности благородных металлов, и углистых слоев в каталитической активности металлов мы рассмотрим в следующем разделе.

Другими причинами структурной нечувствительности реакций на металлах считают [123] реконструкцию поверхности металла под влиянием хемосорбции реагентов и так называемую экстрактивную хемосорбцию. Как уже обсуждалось выше, хемосорбция некоторых газов, например, кислорода и монооксида углерода, может вызывать реконструкцию поверхностного слоя металлов. При этом особенности исходной структуры частиц разного размера могут нивелироваться. С этой точки зрения интерпретированы результаты по окислению водорода на нанесенных платиновых катализаторах [124], показавшие, что в избытке водорода реакция структурно чувствительна, а в избытке кислорода — нечувствительна. Причинами этого, по-видимому, являются нивелирование деталей поверхностной структуры при адсорбции монооксида кислорода и отсутствие реконструкции поверхности в избытке водорода [124]. Такое объяснение подтверждается рентгеноструктурным исследованием частиц платины размером до 3 нм, нанесенных на цеолит Y, в атмосфере водорода и кислорода [125]. Хемосорбция водорода не изменяет структуры кристаллической решетки частиц платины, а хемосорбция кислорода приводит к деструкции ее решетки как в частицах металла на внешней поверхности цеолита, так и в его полостях.

В качестве примера экстрактивной хемосорбции в работе [123] приведены результаты по жидкофазному гидрированию тройной связи в ди-*трет*-бутилацетилене [126]. Пространственное строение этой молекулы не позволяет разместить тройной связи на плоских поверхностях кристаллов. Исходя из этого ожидалось, что реакция будет ускоряться с ростом концентрации атомов, находящихся в углах и на ребрах кристаллической решетки. Однако, вопреки ожиданиям, катализаторы с меньшей дисперсностью оказались активнее катализаторов с большей дисперсностью, причем скорость гидрирования была близка к скорости гидрирования пространственно незатрудненного циклопентена. Предполагается [126], что для образования каталитического промежуточного соединения атомы металла «извлекаются» из своих мест в решетке, обуславливая тем самым структурную нечувствительность реакции.

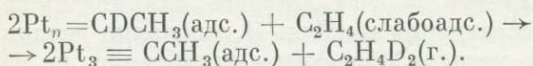
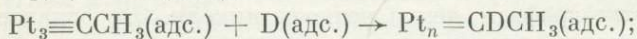
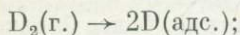
4.4. УГЛЕОБРАЗОВАНИЕ НА ПОВЕРХНОСТИ КАТАЛИЗАТОРОВ И ЕГО РОЛЬ В КАТАЛИЗЕ

Значение углеобразования в гетерогенном катализе органических веществ впервые подробно было рассмотрено в работах Баландина [5]. Кроме «обычной» дезактивации катализаторов в результате образования углистых отложений, известной еще Сабатье, было обнаружено, что при значительном углеобразовании на платинированном никроме в ходе дегидрирования циклогексана скорость основной реакции не только не падает, но сначала даже возрастает [127]. Это было объяснено при помощи дендритной гипотезы образования угля. Углистые отложения формируются в виде дендритов, основания которых находятся на границах раздела хрома и никеля. Молекулам циклогексана дендриты не мешают попадать на поверхность металла. Первоначальное ускорение реакции, происходящее по мере накопления углистого слоя, было объяснено развитием поверхности металла вследствие образования карбидов и последующего их восстановления. Позже правильность дендритной гипотезы была подтверждена экспериментально, когда удалось сфотографировать дендриты, образующиеся при распаде изопропанола [128]. Электронно-микроскопические исследования образования угольных дендритов на полированных никелевых пластинках показали, что не вся поверхность активна для углеобразования [129]. Кристалличность дендритов и их спиралевидная форма позволили предположить, что дендриты начинают расти на выходах винтовых дислокаций.

В угольных дендритах был обнаружен никель, имеющий гексагональную структуру с решеткой, более близкой к решетке графита, чем к решетке никеля. Это означает, что дендриты растут за счет летучего или подвижного углеродистого соединения никеля. В основании дендрита на поверхности металла образуется углубление, из чего был сделан вывод о внедрении угольного дендрита в глубь металла. Механизм углеобразования и тип образующихся углеотложений зависят от природы катализатора и превращаемого органического вещества. Как правило, при зауглероживании металлов происходит дегидрогенизационная поликонденсация органических молекул, протекающая параллельно основной каталитической реакции [130]. Однако в ряде случаев образование углистых отложений считают необходимой стадией целевого катали-

тического процесса. В частности, Руденко [130] указал, что углистые полимерные образования на поверхности катализатора могут служить источником водорода для превращения олефинов в предельные углеводороды.

Участие прочно адсорбированных углеводородных фрагментов в реакциях гидрирования подробно изучено в последние годы Соморджаем и сотр. [119, 131, 132]. При гидрировании этилена на грани (111) монокристалла платины при температурах 300—370 К и давлении ок. 15 кПа реакция происходит на поверхности металла, частично покрытой углистым слоем [119]. Сопоставление данных ДМЭ и термодесорбционных спектров, полученных при термическом разложении этих адсорбатов, с данными по адсорбции этилена на чистой поверхности Pt(111) [51, 133, 134] позволило утверждать, что углеводородные фрагменты имеют этилидиновую структуру. Этилидин не принимает прямого участия в гидрировании этилена, поскольку его гидрирование и дейтерообмен происходят гораздо медленнее, чем образование этана. Роль этилидиновых фрагментов сводится к переносу атомов водорода, образующихся при диссоциативной адсорбции водорода на чистой поверхности платины, к молекулам этилена, слабо адсорбированным на поверхности углистого слоя. Доступ молекул этилена к незанятым участкам поверхности металла стерически затруднен присутствием этилидиновых фрагментов на соседних участках. Таким образом, роль активных центров гидрирования этилена отводится не оставшейся непокрытой поверхности платины, а углистым отложениям [119]. Например, для образования дидейтероэтана в работе [135] предложен следующий механизм:



Такой же механизм предлагается для гидрирования пропилена и бутилена на гранях (111) платины и родия [119]. Образование алкилидиновых форм при адсорбции пропилена и бутилена на благородных металлах показано в работах [116, 136].

Позднее углеводородные фрагменты C_2H_3 , вертикально ориентированные к граням (111) родия и платины, рассматривались уже не как единственные активные центры гидрирования этилена, а как сокатализаторы, сквозь

которые от поверхности металла к гидрируемой молекуле проникают атомы водорода [131]. Изучение стабильности этилидиновых форм на грани (111) термодесорбционным и радиоизотопным методами показало [131], что они весьма устойчивы в атмосфере водорода при температурах 300—400 К. При нагревании выше 350 К эти формы легко гидрируются, десорбируясь с поверхности платины. Адсорбция меченного углеродом ^{14}C этилена при температуре выше 470 К показала присутствие на поверхности частично дегидрированных «активной» и «неактивной» форм отложений. Активная форма легко удалялась с поверхности гидрированием и участвовала в переносе водорода. Степень заполнения поверхности неактивной формой возрастала с повышением температуры.

В обзорной статье [101] отмечено, что при достаточно высоких температурах скорость гидрирования этилидиновых фрагментов может достичь такого значения, что занятые этилидином активные центры металла будут быстро освобождаться и смогут участвовать в прямом гидрировании этилена. Предварительно сорбированный на поверхности платины водород быстро реагирует с этиленом и препятствует образованию на поверхности этилидиновых форм [132, 137]. Однако в обычных условиях гидрирования этилена (ок. 300 К) на гранях (111) платины и родия этилидиновая форма гидрируется на несколько порядков медленнее, чем этилен, поэтому относительное время жизни этилидиновых форм достаточно велико для участия в гидрировании, а доля занятой ими поверхности достаточно большая, чтобы ингибировать прямое гидрирование этилена на чистой поверхности металла.

Важное значение углистых слоев на поверхности платины было показано и для превращений *n*-гептана на платине [138]. На ступенчатых поверхностях происходили реакции изомеризации и гидрирования, скорость которых не зависела от присутствия углистых отложений. Дегидроциклизация в толуол происходила только тогда, когда на поверхности появлялся упорядоченный слой углистого вещества. Такие отложения образовывались только на ступенчатых поверхностях платины. На гладких гранях Pt(111) упорядоченные углистые слои не были обнаружены, и дегидроциклизация на них не происходила.

На основании результатов изучения каталитических реакций углеводородов на поверхностях монокристаллов платины Соморджай [139] предложил модель рабочей поверхности металлического катализатора превращений

углеводородов. Согласно этой модели 80—90% поверхности катализатора занято необратимо адсорбированным углистым слоем, время существования которого на поверхности гораздо больше, чем время реакции. Структура углистого слоя непрерывно изменяется, переходя с повышением температуры от двумерного к трехмерному строению. В то же время отдельные участки поверхности остаются свободными от углистых наслоений и могут сорбировать молекулы реагентов. Именно эти участки ответственны за структурную чувствительность. Часть углистого слоя участвует в некоторых реакциях, обеспечивая перенос водорода и являясь местом перегруппировки и десорбции, другая часть углистого слоя неактивна [140].

Подробное исследование строения углистого слоя на поверхности Pt(111) и его влияния на хемосорбционные свойства металлов показало [141], что в углистом слое, полученном при разложении углеводородов при температуре 573 К и давлении ок. 10^{-6} Па, после прогрева при 873 К формируются небольшие островки углерода, не имеющие преимущественной ориентации. Способность платины адсорбировать монооксид углерода и бензол при комнатной температуре снижается. Уменьшается и энергия связи СО, бензола и водорода с поверхности платины, частично покрытой углеродом. Многочисленные двумерные островки углерода растут и сливаются, и после образования монослоя графита поверхность теряет адсорбционную способность в отношении оксида углерода и бензола. Исходя из изменений работы выхода электрона, вызываемых адсорбцией СО и бензола на чистой и зауглероженной поверхности платины, предполагается [141], что углистый слой затрудняет перенос электрона с адсорбата на металл.

Кинетика и механизм образования углеродсодержащих отложений на поверхности поликристаллической платины при риформинге гексанов исследовались в работе [142]. Состав поверхности до и после реакции определялся методом ЭОС. В начальной фазе реакции, проводившейся при атмосферном давлении водорода и температуре 623 К, катализатор дезактивировался за счет сильной адсорбции углеводородных частиц, причем практически мгновенно и почти независимо от условий реакции. На этой стадии могла реконструироваться поверхность [142]. Вторая стадия дезактивации происходила за счет образования углеродсодержащих отложений в результате реакций, параллельных реакциям риформинга. На этой

стадии наблюдается строгая корреляция между скоростью риформинга и концентрацией непокрытых отложениями центров поверхности платины. Отлагающийся углерод действует как инертный разбавитель активных центров, ингибируя процесс риформинга.

Перестройка поверхности Pt(100) под влиянием взаимодействия с углеродсодержащим адсорбатом подтверждена методом сканирующей туннельной микроскопии [143]. Для создания углистого слоя на поверхности проводилось разложение этилена при температуре 550 К. Чистая поверхность состояла из гладких террас размером от 3 до 10 нм. Обработка поверхности этиленом при экспозиции 10^{-4} Па·с заметно не изменяла вид поверхности. При увеличении экспозиции до 10^{-3} Па·с на поверхности появлялись островки, перестраивавшиеся с ростом экспозиции в небольшие террасы. Малая высота образовавшихся террас позволяет считать, что островки не содержат атомов платины, а представляют собой углистый слой. Развитие шероховатости начинается от края террас и распространяется от ступеней к центру. При достаточно больших экспозициях этилена $(25-32) \cdot 10^{-4}$ Па·с на поверхности уже не остается гладких участков, вся она покрывается микроскопически шероховатым слоем. Согласно анализу методом ЭОС, этот слой представляет собой графит. Авторы работы [143] считают, что им удалось впервые непосредственно наблюдать на атомном уровне изменения поверхности в ходе реакции и с определенностью подтвердить, что активными центрами разложения этилена на Pt(100) являются ступени террас. После отжига слабо загрязненной углеродом поверхности платины при температуре 1100 К на в целом гладкой поверхности появляется множество отдельных «пиков» высотой в несколько атомных слоев. Эти пики можно удалить только окислительной обработкой. Предполагается [143], что они представляют собой кластеры из атомов платины, скрепленные друг с другом углеродом. Таким образом, углистые отложения не просто блокируют поверхности платины, но при высокотемпературной обработке могут вызывать ее перестройку.

Углеродсодержащие формы, образующиеся на поверхности металлических катализаторов сразу после контакта с углеводородами, можно разделить на четыре типа [144]. Первый тип отложений назван молекулярным и состоит из адсорбированных углеводородов и их фрагментов. Отложения второго, карбидного типа представляют собой

фрагменты углеводородов, в которых атом углерода связан с металлом множественными связями. Третий тип отложений представляет собой сильно дегидрированные углеводородные фрагменты ароматической природы с неароматическими боковыми цепями. Последние могут взаимодействовать с водородом. Четвертый тип углеотложений, графитный, состоит из ароматических структур с низким содержанием водорода и не реагирует с ним.

Для определения типа углеотложений, образующихся при взаимодействии фольг платины, родия и иридия с этиленом при температурах 325, 525 и 775 К, использовались одновременно методы ЭОС и масс-спектрометрии вторичных ионов [144].

При 325 К адсорбция этилена приводит к возникновению на поверхности углеотложений в основном молекулярного типа, что согласуется с обсуждавшимся выше представлением об образовании этилидиновой формы ($\equiv\text{C}-\text{CH}_2$) этиленом, адсорбирующимся на благородных металлах при 325 К [53, 72, 73]. Углистые слои, появляющиеся на платине и иридии при 525 К, очень сходны, однако графитизация происходит на платине в большей степени, чем на иридии. На родии при 525 К обнаружен главным образом карбидный углистый слой, а также небольшое количество углеводородных фрагментов. При 775 К углистые отложения на платине имеют структуру графита, а на иридии углистый слой графитирован в меньшей степени и содержит больше водорода. На родии при 775 К образуются углистые слои с низким содержанием водорода и низкой степенью графитизации, главным образом обезводороженный аморфный и карбидный углерод.

На поверхности Ru(001) углистые слои изучались методами РФЭС с угловым разрешением, ЭОС и ДМЭ, причем углеродсодержащие отложения получались дегидрированием адсорбированного этилена [145]. При комнатной температуре этилен адсорбируется на рутении в виде упорядоченной фазы (2×2). Дегидрирование при 750 К протекает в три стадии с образованием разупорядоченного углеродного слоя. При нагревании до 1300 К этот слой перестраивается в островки графита с азимутальной упорядоченностью.

Углерод, получающийся при реакциях углеводородов на палладии, внедряется в кристаллическую решетку металла, образуя твердый раствор. Так, при гидрировании ацетилена при 373 К на пленке палладия толщиной

100 нм, напыленной на стекло, и на палладии, нанесенном на оксид кремния, параметр кристаллической решетки металла увеличивался, а концентрация углерода в палладии достигала 13% [146]. Столь высокое содержание углерода не удавалось получить при термообработке смесей палладий — графит даже при температурах, близких к температуре плавления. Каталитическая активность пленки при внедрении углерода возрастала, а селективность гидрирования ацетилена изменялась незначительно. В случае нанесенного палладиевого катализатора твердый раствор углерода в палладии сосуществовал с фазой чистого палладия.

Дальнейшее исследование твердых растворов углерода в палладии, образующихся при гидрировании ацетилена, в образцах палладия на оксиде кремния, палладиевой черни и палладиевой фольги показало, что пересыщенный твердый раствор углерода в палладии стабилен до 610 К [147]. При более высоких температурах он разлагается, образуя известный ранее пересыщенный твердый раствор, содержащий 11,5% углерода. В атмосфере водорода пересыщенный твердый раствор при 460 К переходит в металлический палладий, выделяя стехиометрическое количество метана. Внедрение углерода в палладий обнаружено и при обработке палладия этиленом при температурах выше 373 К [148]. Методом рентгеновской дифрактометрии идентифицирован твердый раствор углерода в палладии. По-видимому, атомы углерода размещаются в октаэдрических пустотах кристаллической решетки палладия [148].

Методами ЭОС и термодесорбционной масс-спектрометрии было показано [149], что сегрегированный из объема на поверхность Pd(111) углерод обладает высокой реакционной способностью по отношению к этилену, ацетилену и монооксиду углерода. При адсорбции этилена на Pd(111)—С происходит превращение слабосвязанной формы адсорбированного этилена в диссоциированную. Обнаружены новые типы адсорбированных частиц, отсутствующие при адсорбции этилена на чистой поверхности Pd(111). При обработке водородом поверхностный углерод восстанавливается, образуя такие же адсорбированные формы, которые наблюдаются при адсорбции ацетилена.

Суммируя результаты исследований поверхностных свойств металлических катализаторов, проведенных современными физическими методами, Соморджай [150] предложил разделять существующие процессы на три

типа. К первому типу относятся реакции, для течения которых необходимо присутствие на поверхности центров с высокой координацией. Такие реакции весьма чувствительны к атомной структуре и не встречаются в гомогенном катализе. Примером такой реакции является синтез аммиака на железном катализаторе. Второй тип реакций связан с образованием на поверхности металла особых углеродсодержащих покрытий. Участвующие в таких реакциях адсорбаты слабо связаны с углеродсодержащим слоем и нечувствительны к структуре металла. Примером второго типа реакций является гидрирование этилена на платине и родии, в которых углистый слой на поверхности металла служит для атомарного водорода передаточным звеном от поверхности металла к слабоадсорбированному адсорбату. Реакции третьего типа происходят на поверхностях металлов, модифицированных соадсорбатором. Катализатор таких реакций содержит добавки, изменяющие прочность связи реагентов с поверхностью или блокирующие отдельные центры поверхности, что приводит к изменению маршрута реакции. Примером этого типа реакций служит гидрообессеривание на осерненном молибдене [148]. Взаимодействие реагентов с поверхностью металлического катализатора может модифицироваться и введением в металл второго компонента.

Подробное изучение адсорбционных и каталитических свойств граней монокристаллов показывает, что на адсорбцию и каталитические превращения адсорбированных молекул на благородных металлах влияет не столько кристаллографическая ориентация идеальных низкоиндексных граней, сколько наличие ступеней и террас на поверхности.

Эти дефекты возникают в результате самопроизвольной реконструкции идеальных граней и под влиянием самой адсорбции. Как и в случаях, описанных в гл. 3, адсорбция облегчает подвижность атомов металла по поверхности. Именно ступени, как правило, ответственны за образование на поверхности углистых слоев при взаимодействии углеводородов с благородными металлами. Эти углистые слои, в свою очередь, способны принимать активное участие в некоторых каталитических реакциях, обеспечивая перенос реагентов к активным центрам.

Таким образом, реагенты и благородные металлы, катализирующие их превращения, всегда представляют собой динамические системы, в которых металл и реагирующие молекулы оказывают взаимное влияние друг на

друга. Важным аспектом динамики таких систем является перенос атомов металла и адсорбированных молекул или их фрагментов по поверхности.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Langmuir I.* Chemical reactions on surfaces // *Trans. Faraday Soc.* 1922. Vol. 17. P. 607—618.
2. *Taylor H. S.* Theory of the catalytic surface // *Proc. Roy. Soc. London A.* 1925. Vol. 108. P. 105—119.
3. *Баландин А. А.* Мультиплетная теория катализа. М.: Изд-во МГУ, 1963. Ч. 1. Структурные факторы в катализе. 102 с.
4. *Баландин А. А.* Мультиплетная теория катализа. М.: Изд-во МГУ, 1964. Ч. 2: Энергетические факторы в катализе. 241 с.
5. *Баландин А. А.* Современное состояние мультиплетной теории гетерогенного катализа. М.: Наука, 1968. 203 с.
6. *Estrup P. J.* Reconstruction of metal surfaces // *Chemistry and physics of solid surfaces.* V/Ed. R. Vanselow, R. Hove. Berlin: Springer, 1984. P. 205—230.
7. *Bonzel H. P., Ferrer S.* A new model for reconstructed (100)— 1×2 surfaces of iridium, platinum and gold // *Surface Sci.* 1982. Vol. 118. P. L263—L268.
8. *Grant J. T.* LEED study of the iridium (100) surface // *Ibid.* 1969. Vol. 18. P. 228—238.
9. *Heilmann P., Heinz K., Mueller K.* The superstructure of the clean platinum (100) and iridium (100) surfaces // *Ibid.* 1979. Vol. 83. P. 487—497.
10. *Wendelken J. F., Zehner D. M.* Gold (100): characterization of reordered and «normal» surfaces via LEED, AES and ELS // *Ibid.* 1978. Vol. 71. P. 178—184.
11. *Barteau M. A., Ko E. J., Madix R. J.* The adsorption of CO, O₂ and H₂ on Pt(100)— (2×20) // *Ibid.* 1981. Vol. 102. P. 99.
12. *Norton P. R., Davies J. A., Jackson D. P., Matsunami N.* A study of phase transition and relaxation of a platinum (100) surface by MeV ion backscattering and channeling // *Ibid.* 1979. Vol. 85. P. 269—275.
13. *Norton P. R., Davies J. A., Greber D. K.* et al. The platinum (100)— (5×20) phase transition: a study by Rutherford backscattering, nuclear microanalysis, LEED and thermal desorption spectroscopy // *Ibid.* 1981. Vol. 108. P. 205—224.
14. *Broden G., Pirug G., Bonzel H. P.* Chemisorption of carbon monoxide on the reconstructed platinum (100) surface // *Ibid.* 1978. Vol. 72. P. 45—52.
15. *Thiel P. A., Behm R. J., Norton P. R., Ertl G.* Mechanism of an adsorbate-induced surface phase transformation: carbon monoxide on platinum (100) // *Ibid.* 1982. Vol. 121. P. L553.
16. *Van Hove M. A., Koestner R. J., Stair P. C.* et al. The surface reconstruction of the (100) crystal facel of iridium, platinum and gold. I. Experimental observations and possible structural models // *Ibid.* 1981. Vol. 103. P. 189—217.
17. *Niehus H., Hiller C., Comsa G.* Row pairing by hydrogen adsorption at Pd(110) // *Ibid.* 1986. Vol. 173. P. L599—605.
18. *Davies S. M., Somorjai G. A.* Hydrocarbon conversion over metal catalysts // *Chemical physics of solid surfaces and heterogeneous catalysis* / Ed. D. A. King, D. P. Woodruff. Amsterdam: Elsevier, 1982. Vol. 4. P. 217—364.

19. *Ertl G., Norton P. R., Rüstig J.* Kinetic oscillations in the platinum-catalyzed oxidation of CO // *Phys. Rev. Lett.* 1982. Vol. 49. P. 177—180.
20. *Cox M. P., Ertl G., Imbihl R.* Spatial self-organization of surface structure during an oscillating catalytic reaction // *Ibid.* 1985. Vol. 54. P. 1725—1728.
21. *Netzer F. P., Kneringer G.* The adsorption of hydrogen and the reaction with oxygen on Pt(100) // *Surface Sci.* 1975. Vol. 51. P. 526—538.
22. *Lu K. E., Rye R. R.* Flash desorption and equilibrium of molecular hydrogen and molecular deuterium on single crystal surfaces of platinum // *Ibid.* 1974. Vol. 45. P. 677—695.
23. *McCabe R. W., Schmidt L. D.* Adsorption of hydrogen and carbon monoxide on clean and oxidized (110) platinum // *Ibid.* 1976. Vol. 60. P. 85—98.
24. *Weinberg W. H., Monroe D. R., Lampton V., Merrill R. P.* Interaction of H₂ and O₂ on platinum (111) // *J. Vac. Sci. and Technol.* 1977. Vol. 14. P. 444—452.
25. *Christmann K., Ertl G., Pignet T.* Adsorption of hydrogen on a Pt(111) surface // *Surface Sci.* 1976. Vol. 54. P. 365—392.
26. *Ko E. I., Madix R. J.* Structural effects on single crystal¹ surfaces of metals: electronic properties, adsorption and reactivity // *Advances in mechanics and physics of surfaces* / Ed. R. M. Latinison, R. J. Courtel. L.; N. Y.: Harwood Acad. publ. 1981. Vol. 1. P. 153—198.
27. *Lang B., Joyner R. W., Somorjai G. A.* Low-energy diffraction studies of chemisorbed gases on stepped surfaces of platinum // *Surface Sci.* 1972. Vol. 30. P. 454—474.
28. *Kristmann K., Ertl G.* Interaction of hydrogen with platinum (111): the role of atomic steps // *Ibid.* 1976. Vol. 60. P. 365.
29. *Collins D. M., Spicer W. E.* The adsorption of carbon monoxide, oxygen and hydrogen on platinum. I. Thermal desorption spectroscopy studies // *Ibid.* 1977. Vol. 69. P. 85—113.
30. *Conrad H., Ertl G., Latta E. E.* Adsorption of hydrogen on palladium single crystal surfaces // *Ibid.* 1974. Vol. 41. P. 435.
31. *Niewenhuys B. E., Hagen D. I., Rovida G., Somorjai G. A.* LEED, AES and thermal desorption studies of chemisorbed hydrogen and hydrocarbons (acetylene, ethylene, benzene, cyclohexane) on the (111) and stepped [6(111) × (100)] iridium crystal surfaces; comparison with platinum // *Ibid.* 1976. Vol. 59. P. 155—176.
32. *Castner D. G., Somorjai G. A.* LEED and thermal desorption studies of small molecules (hydrogen, oxygen, carbon monoxide, acetylene and carbon) chemisorbed on the stepped rhodium (755) and (331) surfaces // *Ibid.* 1979. Vol. 83. P. 60—82.
33. *Conrad H., Ertl G., Koch J., Latta E. E.* Adsorption of carbon monoxide on palladium single crystal surface // *Ibid.* 1974. Vol. 43. P. 464—480.
34. *Netzer F. P., Wille R. A.* Adsorption studies on stepped Pt(111) surfaces: O₂, CO, C₂H₄, C₂N₂ // *Ibid.* 1978. Vol. 74. P. 547.
35. *Iwasawa Y., Mason R., Textor M., Somorjai G. A.* The reactions of carbon monoxide at coordinatively unsaturated sites of platinum surface // *Chem. Phys. Lett.* 1976. Vol. 44. P. 468—470.
36. *Norton P.* Investigation of the adsorption of oxygen contained species on platinum by photoelectron spectroscopy // *Surface Sci.* 1975. Vol. 47. P. 98—114.

37. *Weinberg W. H., Lambert R. M., Comrie C. M., Linnett J. W.* Oxygen chemisorption on platinum. II. Model calculation // *Ibid.* 1972. Vol. 30. P. 299—309.
38. *Kneringer G., Netzer F. P.* Adsorption studies of oxygen and carbon monoxide on platinum (100) surface // *Ibid.* 1975. Vol. 49. P. 125—142.
39. *Ducros R., Merrill R. P.* The interaction of oxygen with platinum (110) // *Ibid.* 1976. Vol. 55. P. 227—245.
40. *Wilf M., Dawson R. T.* The adsorption and desorption of oxygen on the Pt(110) surface; a thermal desorption and LEED / AES study // *Ibid.* 1977. Vol. 65. P. 399—418.
41. *Bonzel H. P., Ku P.* Kinetics of oxygen adsorption on a platinum (111) surface // *Ibid.* 1973. Vol. 40. P. 85—101.
42. *Helms C. R., Bonzel H. P., Keleman S.* The effect of the surface structure of platinum on its electronic properties and the adsorption of carbon monoxide, molecular oxygen and molecular hydrogen: A comparison of platinum (100)—(5 × 20) and platinum (100)—(1 × 1) // *J. Chem. Phys.* 1976. Vol. 65. P. 1773—1782.
43. *Schwaha K., Bechtold E.* The adsorption of oxygen on the stepped platinum [9(111) × (111)] face // *Surface Sci.* 1977. Vol. 65. P. 277—286.
44. *Gland J. L., Korchak V. N.* The adsorption of oxygen on a stepped platinum crystal // *Ibid.* 1978. Vol. 75. P. 733—750.
45. *Hopster H., Ibach H., Comsa G.* Catalytic oxidation of carbon monoxide on stepped platinum (111) surfaces // *J. Catal.* 1977. Vol. 46. P. 37—48.
46. *Weinberg W. H.* Catalysis from the point of view of surface chemistry // *Survey of progress in chemistry* / Ed. G. G. Wubbel. N. Y.; L.: Acad. press, 1983. V. 10. P. 1—58.
47. *Bertolini J. C., Massardier J.* Hydrocarbons on metals // *Chemical physics of solid surfaces and heterogeneous catalysis* / Ed. D. A. King, D. P. Woodruff. Amsterdam: Elsevier, 1984. Vol. 3, pt B. P. 107—136.
48. *Demuth J. E.* On the structure of chemisorbed acetylene and ethylene on Ni, Pd and Pt surfaces // *Surface Sci.* 1979. Vol. 84. P. 315—328.
49. *Kesmodel L. L., Baetzold R. G., Somorjai G. A.* The surface structure and bonding of (2 × 2) acetylene overlayers on platinum (111): LEED intensity analysis // *Ibid.* 1977. Vol. 66. P. 299—320.
50. *Stair P. C., Somorjai G. A.* The adsorption of acetylene on the (111) crystal face of platinum: detection of two chemically different adsorption states by low-energy electron diffraction // *Chem. Phys. Lett.* 1976. Vol. 41. P. 391—393.
51. *Kesmodel L. L., Dubois L. H., Somorjai G. A.* LEED analysis of acetylene and ethylene chemisorption on the Pt(111) surface: evidence of ethylidyne formation // *J. Chem. Phys.* 1979. Vol. 70. P. 2180—2188.
52. *Demuth J. E.* The reaction of ethylene and acetylene with Pt(111) at room temperature: the formation of vinyl-like species // *Surface Sci.* 1979. Vol. 80. P. 367—387.
53. *Koestner R. J., Stör J., Gland J. L., Horsley J. A.* Orientation and bonding of ethylene and ethylidyne on Pt(111) by means of near-edge X-ray absorption fine structure spectroscopy // *Chem. Phys. Lett.* 1984. Vol. 105. P. 332—335.

54. *Ibach H., Lehwald S.* Identification of surface radicals by vibration spectroscopy: reactions of acetylene, ethylene and hydrogen on platinum (111) // *J. Vac. Sci. and Technol.* 1978. Vol. 15. P. 404—415.
55. *Morgan A. E., Somorjai G. A.* Low-energy-electron-diffraction studies of the adsorption of unsaturated hydrocarbons and carbon monoxide on platinum (111) and (100) single-crystal surfaces // *J. Chem. Phys.* 1969. Vol. 51. P. 3309—3320.
56. *Fischer T. E., Kelemen S. R.* Adsorption of ethylene on Pt(100) surface // *Surface Sci.* 1977. Vol. 69. P. 485—507.
57. *Demuth J. E.* Chemisorption of acetylene on palladium (111) and platinum (111): formation of thermally activated olefinic structure complex // *Chem. Phys. Lett.* 1977. Vol. 45. P. 12.
58. *Fischer T. E., Kelemen S. R.* Influence of substrate structure on the bonding of chemisorbed acetylene to transition metal surfaces // *Surface Sci.* 1978. Vol. 74. P. 47—53.
59. *Kesmodel L. L.* Acetylene chemisorption on Pd(100): evidence for a strongly distorted species // *J. Chem. Phys.* 1983. Vol. 79. P. 4646—4648.
60. *Inoue Y., Kojima I., Moriki S., Yasumori I.* Template effect of adsorbed acetylene on catalysis by palladium surface // VI Intern. Congr. Catal. L., 1976. 8 p. Prepr. A6.
61. *Sesselman W., Woratschek B., Ertl G.* et al. Low temperature formation of benzene from acetylene on Pd(111) surface // *Surface Sci.* 1983. Vol. 130. P. 245—258.
62. *Tysoe W. T., Nyberg G. L., Lambert R. M.* Low temperature chemistry of the Pd(111) surface: benzene and ethylene from acetylene // *Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983. N 11. P. 623.
63. *Rucker T. G., Logan M. A., Gentle T. M.* et al. Conversion of acetylene to benzene over palladium single-crystal surfaces. I. The low pressure stoichiometric and the high pressure catalytic reactions // *J. Phys. Chem.* 1986. Vol. 90. P. 2703—2708.
64. *Broden G., Rhodin T., Capenhart W.* Geometric and electronic effects in the chemisorption of acetylene, ethylene and benzene on the normal and reconstructed iridium(100) surfaces // *Surface Sci.* 1976. Vol. 61. P. 143—176.
65. *Parmeter J. E., Hills M. M., Weinberg W. H.* Interaction of acetylene with the ruthenium (001) surface // *J. Amer. Chem. Soc.* 1986. Vol. 106. P. 3563—3569.
66. *Sexton B. A., Castner D. G., Somorjai G. A.* LEED and thermal desorption studies of small molecules (H_2 , O_2 , CO , CO_2 , NO , C_2H_4 , C_2H_2 , and C) chemisorbed on the rhodium (111) and (100) surfaces // *Surface Sci.* 1978. Vol. 71. P. 549—540.
67. *Steininger H., Ibach H., Lehwald S.* Surface reactions of ethylene and oxygen on Pt(111) // *Ibid.* 1982. Vol. 117. P. 685—698.
68. *Baron K., Blakely D. W., Somorjai G. A.* Low-energy electron diffraction studies of the surface structures of adsorbed hydrocarbons (*n*-heptane, toluene, benzene, ethylene and cyclohexane) on stepped (high Miller index) platinum surfaces // *Ibid.* 1974. Vol. 41. P. 45—66.
69. *Van Strien A. J., Niewenhuis B. E.* Ethylene adsorption and decomposition on platinum single crystal surfaces // *Ibid.* 1979. Vol. 80. P. 226—237.
70. *Tysoe W. T., Nyberg G. L., Lambert R. M.* Structural, kinetics and reactive properties of palladium (111)-ethylene system // *J. Phys. Chem.* 1984. Vol. 88. P. 1960—1963.

71. *Kojima I., Miyasaka E., Yasumori I.* The studies of FCC transition metals of VIII group by field emission microscope. II. The adsorption of hydrogen, ethylene and acetylene on palladium // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. Pt. I.* 1982. Vol. 78. P. 1423—1430.
72. *Kesmodel L. L., Gates J. A.* Ethylene adsorption and reaction on Pd (111): an angle-dependent EELS analysis // *Surface Sci.* 1981. Vol. 111. L747 — L754.
73. *Hills M. M., Parmeter J. E., Mullins C. B., Weinberg W. H.* Interaction of ethylene with the ruthenium (0001) // *J. Amer. Chem. Soc.* 1986. Vol. 108. P. 3554—3562.
74. *Gland J. L., Somorjai G. A.* Low energy electron diffraction and work function studies of benzene, naphthalene and pyridine adsorbed on platinum (111) and platinum (100) single crystal surfaces // *Surface Sci.* 1973. Vol. 38. P. 157—186.
75. *Lehwald S., Ibach H., Demuth J. E.* Vibration spectroscopy of benzene adsorbed on platinum (111) and nickel (111) // *Ibid.* 1978. Vol. 78. P. 577—590.
76. *Abon M., Bertolini J. C., Billy J. et al.* Adsorption states of benzene and toluene on Pt(111): a vibrational EELS, $\Delta\Phi$, AES and TDS study // *Ibid.* 1985. Vol. 162. P. 395—401.
77. *Waddill G. D., Kesmodel L. L.* Benzene chemisorption on palladium surfaces. I. High resolution electron energy-loss vibrational spectra and structural models // *Phys. Rev. B.: Condens. Matter.* 1985. Vol. 31. P. 4940—4946.
78. *Grassian V. H., Muettterties E. L.* Vibrational electron energy loss spectroscopic study of benzene, toluene and pyridine adsorbed on Pd(111) at 180 K. // *J. Phys. Chem.* 1987. Vol. 91. P. 389—396.
79. *Firment L. E., Somorjai G. A.* Surface structure of normal paraffins and cyclohexane monolayers and thin crystal grown on the (111) crystal face of platinum. A low-energy electron diffraction study // *J. Chem. Phys.* 1977. Vol. 66. P. 2901—2913.
80. *Salmeron M., Somorjai G. A.* Adsorption and bonding of butane and pentane on the Pt(111) crystal surface. Effects of oxygen treatments and deuterium preadsorption // *J. Phys. Chem.* 1981. Vol. 85. P. 3835—3840.
81. *Szuromi P. D., Engstrom J. R., Wittrig T. S., Weinberg W. H.* Comparative studies of alkane activation by low-index surfaces of iridium and platinum // *J. Vac. Sci. and Technol.* 1985. A 3, pt 2. P. 1560—1561.
82. *Wittrig T. S., Szuromi P. D., Weinberg W. H.* The interaction of ethane, propane, isobutane and neopentane with (110) surface of iridium // *J. Chem. Phys.* 1982. Vol. 76. P. 3305—3315.
83. *Demuth J. E., Ibach H., Lehwald S.* Carbon-hydrogen vibration softening and the dehydrogenation of hydrocarbon molecules on nickel (111) and platinum (111) // *Phys. Rev. Lett.* 1978. Vol. 40. P. 1044—1047.
84. *Rubloff G. W., Lueth H., Demuth J. E., Grobman W. D.* Dehydrogenation of cyclohexane on clean surfaces of palladium studied by UV — photoemission // *J. Catal.* 1978. Vol. 53. P. 423—427.
85. *Hoffman F. M., Felter T. E., Thiel P. A., Weinberg W. H.* Adsorption of cyclohexane on Ru(001): A high resolution electron loss and UV-photoemission study // *J. Vac. Sci. and Technol.* 1981. Vol. 18. P. 651—652.

86. *Hoffman F. M., Felter T. E., Thiel P. A., Weinberg W. H.* The adsorption of cyclic hydrocarbons on ruthenium (001). II. Cyclohexane // *Surface Sci.* 1983. Vol. 130. P. 173—190.
87. *Баладин А. А.* К теории гетерогенных каталитических реакций: Модель дегидрогенизационного катализа // *Журн. русск. физ.-хим. Об-ва.* 1929. Т. 61. С. 909—937.
88. *Кобозев Н. И.* Теория образования каталитически активных ансамблей на поверхности // *Журн. физ. химии.* 1939. Т. 13. С. 1—26.
89. *Полтораки О. М.* Лекции по теории гетерогенного катализа. М.: Изд-во МГУ, 1968. 153 с.
90. *Полтораки О. М., Боронин В. С.* Хемосорбция и катализ на платинированных силикагелях. I. Дисперсность платины по хемосорбционным данным // *Журн. физ. химии.* 1965. Т. 39. С. 1476—1482.
91. *Полтораки О. М., Боронин В. С.* Митоздрия как новый метод изучения активных центров кристаллических катализаторов // *Там же.* 1966. Т. 40. С. 2671—2687.
92. *Полтораки О. М., Боронин В. С., Митрофанова А. Н.* Митоздрический метод изучения активных центров кристаллических катализаторов // *Основы предвидения каталитического действия.* Тр. IV Междунар. конгр. по катализу / Под ред. Я. Т. Эйдуса, В. Э. Вассерберга, С. Л. Кипермана. В 2 т. [Т.] 2. М.: Наука, 1970. С. 258—268.
93. *Митрофанова А. Н., Боронин В. М., Полтораки О. М.* Дегидрогенизация циклогексана на платинированных силикагелях разного типа // *Вестн. МГУ. Сер. Химия.* 1966. № 5. С. 40.
94. *Абен П. С., Платтью И. С., Стоумахер Б.* Гидрогенизация бензола на нанесенных платиновом, палладиевом и никелевом катализаторах // *Основы предвидения каталитического действия.* Труды IV Междунар. конгр. по катализу / Под ред. Я. Т. Эйдуса, В. Э. Вассерберга, С. Л. Кипермана. В 2 т. [Т.] 1. М.: Наука, 1970. С. 322—327.
95. *Боресков Г. К.* Механизм действия твердых катализаторов // *Гетерогенный катализ в химической промышленности.* М.: Химиздат, 1955. С. 5—28.
96. *Boudart M.* Catalysis by supported metals // *Adv. Catal.* 1969. Vol. 20. P. 153—166.
97. *Anderson J. R., Avery N. R.* The isomerization of aliphatic hydrocarbons over evaporated films of platinum and palladium // *J. Catal.* 1966. Vol. 5. P. 446—463.
98. *Крафт М., Шпидлер Г.* Некоторые зависимости между структурными и каталитическими свойствами платины, нанесенной на окись алюминия // *Основы предвидения каталитического действия.* Труды IV Междунар. конгр. по катализу / Под ред. Я. Т. Эйдуса, В. Э. Вассерберга, С. Л. Кипермана. В 2 т. [Т.] 2. М.: Наука, 1970. С. 268—274.
99. *Benson J. E., Boudart M.* Hydrogen-oxygen titration method for measurement of supported platinum surfaces areas // *J. Catal.* 1965. Vol. 4. P. 704—710.
100. *Blakely D. W., Kozak E., Sexton B. A., Somorjai G. A.* New instrumentation and techniques to monitor chemical surface reactions on single crystals over a wide pressure range (10^{-8} — 10^{-5} torr) in the same apparatus // *J. Vac. Sci. and Technol.* 1976. Vol. 13. P. 1091—1096.
101. *Somorjai G. A., Carazza J.* Structure sensitivity of catalytic

- reactions // *Ind. and Eng. Chem. Fundam.* 1986. Vol. 25. P. 63—69.
102. *Davis S. M., Zaera F., Somorjai G. A.* Surface structure and temperature dependence of light alkane skeletal rearrangement reactions catalyzed over platinum single-crystal surfaces // *J. Amer. Chem. Soc.* 1982. Vol. 104. P. 7453—7461.
 103. *Gillespie W. D., Herz R. K., Petersen E. E., Somorjai G. A.* The structure sensitivity of heptane dehydrocyclization and hydrogenolysis by platinum single crystals at atmospheric pressure // *J. Catal.* 1981. Vol. 70. P. 147—159.
 104. *Foger K., Anderson J. R.* Hydrocarbon reactions on supported iridium catalysts // *Ibid.* 1979. Vol. 59. P. 325—339.
 105. *Engstrom J. R., Goodman D. W., Weinberg W. H.* Hydrogenolysis of *n*-butane over the (111) and (110)—(1×2) surfaces of iridium. A direct correlation between catalytic selectivity and surface structure // *J. Amer. Chem. Soc.* 1986. Vol. 108. P. 4653—4655.
 106. *Davis S. M., Zaera F., Somorjai G. A.* Surface structure and temperature dependence of *n*-hexane skeletal rearrangement reactions by platinum single crystal surfaces: marked structure sensitivity of aromatization // *J. Catal.* 1984. Vol. 85. P. 206—223.
 107. *Gale R. J., Salmeron M., Somorjai G. A.* Variation of surface reaction probability with reactant angle of incidence: a molecular study of asymmetry on stepped platinum crystal surfaces for hydrogen-hydrogen bond breaking // *Phys. Rev. Lett.* 1977. Vol. 38. P. 1027—1029.
 108. *Salmeron M., Gale R. J., Somorjai G. A.* Molecular beam study of hydrogen-deuterium exchange reaction on stepped crystal surfaces: Dependence on reactant angle of incidence // *J. Chem. Phys.* 1977. Vol. 67. P. 5324—5334.
 109. *Salmeron M., Gale R. J., Somorjai G. A.* A modulated molecular beam study of the mechanism of the H₂—D₂ exchange reaction on Pt(111) and Pt(332) crystal surfaces // *Ibid.* 1979. Vol. 70. P. 2807—2818.
 110. *Hopster H., Ibach H., Comsa G.* Catalytic oxidation of carbon monoxide on stepped platinum (111) surface // *J. Catal.* 1977. Vol. 46. P. 37—48.
 111. *Engel T., Ertl G.* Elementary steps in the catalytic oxidation of carbon monoxide on platinum metals // *Adv. Catal.* 1979. Vol. 28. P. 1—78.
 112. *Gland J. L., McClellan M. R., McFeely F. R.* Carbon monoxide oxidation on kinked platinum (321) surface // *J. Vac. Sci. and Technol.* 1985. A3, pt 2. P. 1560—1561.
 113. *Ertl G., Koch J.* Catalytic oxidation of carbon monoxide on palladium surface // *Proc. V. Intern. Congr. Catal.*, 1972 / Ed. J. W. Hightower. Amsterdam: North-Holland, 1973. P. 969—979.
 114. *Imbihl R., Cox M. P., Ertl G.* Kinetic oscillations in the catalytic CO oxidation on Pt(100): experiments // *J. Chem. Phys.* 1986. Vol. 84. P. 3519—3534.
 115. *Ertl G.* Reactive transformation of surface structure // *Ber. Bunsenges. phys. Chem.* 1980. Vol. 90. P. 284—291.
 116. *Koestner R. J., van Hove M. A., Somorjai G. A.* // *J. Phys. Chem.* 1983. Vol. 87. P. 203—212.
 117. *Davis S. M., Somorjai G. A.* Correlation of cyclohexene reactions on platinum crystal surfaces over ten-order-of-magnitude

- pressure range. Variations of structure sensitivity, rates and reaction probabilities // *J. Catal.* 1980. Vol. 65. P. 78—83.
118. *Watson P. R., Somorjai G. A.* The hydrogenation of carbon monoxide over rhodium oxide surfaces // *Ibid.* 1981. Vol. 72. P. 347—363.
 119. *Zaera F., Somorjai G. A.* Hydrogenation of ethylene over platinum (111) single-crystal surfaces // *J. Amer. Chem. Soc.* 1984. Vol. 106. P. 2288—2293.
 120. *Toyoshima I., Somorjai G. A.* Heats of chemisorption of O₂, H₂, CO, CO₂ and N₂ on polycrystalline and single crystal transition metal surfaces // *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 1979. Vol. 19. P. 105—159.
 121. *Segal E., Madow R. J., Boudart M.* Catalytic hydrogenation of cyclohexene. I. Vapor-phase reaction on supported platinum // *J. Catal.* 1978. Vol. 52. P. 45—49.
 122. *Blakely D. W., Somorjai G. A.* The dehydrogenation and hydrogenolysis of cyclohexene on stepped (high Miller index) platinum surfaces // *Ibid.* 1976. Vol. 42. P. 181—196.
 123. *Boudart M.* Heterogeneous catalysis by metals // *J. Mol. Catal.* 1985. Vol. 30. P. 27—38.
 124. *Hanson F. V., Boudart M.* The reaction between molecular hydrogen and molecular oxygen over supported platinum catalysts // *J. Catal.* 1978. Vol. 53. P. 56—67.
 125. *Gallezot P., Bienenstock A., Boudart M.* The atomic structure of platinum clusters // *Nouv. j. chim.* 1978. Vol. 2. P. 263—266.
 126. *Kung H. H., Pellet R. J., Burwell R. L. (Jr.)*. Structure sensitivity in the hydrogenation of hindered hydrocarbons // *J. Amer. Chem. Soc.* 1976. Vol. 98. P. 5603—5614.
 127. *Баландин А. А., Котелков Н. З.* Катализ циклогексана и дендритная гипотеза отложения угля // *Изв. АН СССР. ОХН.* 1942. № 4. С. 230—231.
 128. *Баландин А. А., Патрикеев В. В.* Угольные дендриты при каталитическом распаде спиртов на металлах // *Докл. АН СССР.* 1943. Т. 40. С. 171—174.
 129. *Баландин А. А., Руденко А. П., Стегнер Г.* Образование угольных дендритов при разложении спиртов на никеле // *Изв. АН СССР. ОХН.* 1961. № 5. С. 762—770.
 130. *Руденко А. П.* Роль углистых отложений на катализаторах в органическом катализе // *Современные проблемы физической химии.* М.: Изд-во МГУ, 1968. Т. 3. С. 263—333.
 131. *Davis S. M., Zaera F., Gordon B. E., Somorjai G. A.* Radiotracer and thermal desorption studies of dehydrogenation and atmospheric hydrogenation of organic fragments obtained from [¹⁴C] ethylene chemisorbed over Pt(111) surfaces // *J. Catal.* 1985. Vol. 92. P. 240—246.
 132. *Godbey D., Zaera F., Yeates R., Somorjai G. A.* Hydrogenation of chemisorbed ethylene on clean, hydrogen and ethylidyne covered platinum (111) crystal surface // *Surface Sci.* 1986. Vol. 167. P. 150—166.
 133. ^m*Kesmodel L. L., Dubois L. H., Somorjai G. A.* Dynamical LEED study of ¹³C₂H₂ and C₂H₄ chemisorption on Pt (111); Evidence for ethylidyne group // *Chem. Phys. Lett.* 1978. Vol. 56. P. 267—271.
 134. *Demuth J. E.* On the nature of the species formed from the reaction of ethylene on Pt(111) at room temperature // *Surface Sci.* 1980. Vol. 93. P. L82 — L88.

135. *Salmeron M., Somorjai G. A.* Desorption, decomposition and deuterium exchange of unsaturated hydrocarbons (ethylene, acetylene, propylene and butenes) on platinum (111) crystal face // *J. Phys. Chem.* 1982. Vol. 86. P. 341—350.
136. *Avery N. R., Sheppard N.* On the structure of C₄ hydrocarbon species resulting from the adsorption of linear butenes on Pt(111) surface as studied by thermal desorption and electron energy loss spectroscopy // *Surface Sci.* 1986. Vol. 169. P. L367—373.
137. *Wieckowski A., Rosasco S. D., Salaita G. N. et al.* Comparison of gas-phase and electrochemical hydrogenation of ethylene at platinum surfaces // *J. Amer. Chem. Soc.* 1985. Vol. 107. P. 5910—5920.
138. *Lang B., Joyner R., Somorjai G. A.* Low-pressure studies of dehydrocyclization of *n*-heptane on platinum surface using mass-spectrometry, Auger electron spectroscopy and low energy electron diffraction // *J. Catal.* 1972. Vol. 27. P. 405—415.
139. *Davis S. M., Zaera F., Somorjai G. A.* The reactivity and composition of strongly adsorbed carbonaceous deposits on platinum. Model of working hydrocarbon conversion catalyst // *Ibid.* 1982. Vol. 77. P. 439—459.
140. *Somorjai G. A.* The molecular surface science of heterogeneous catalysis: history and perspective // *Chemistry and physics of solid surfaces. V* / Ed. R. Vanselow, R. Howe. Berlin: Springer, 1984. P. 1—22.
141. *Abon M., Billy J., Bertolini J. C., Tardy B.* Carbon on Pt(111): characterization and influence on the chemisorptive properties // *Surface Sci.* 1986. Vol. 167. P. 1—17.
142. *Luck F., Aeiyyach S., Maire G.* Carbonaceous deposits on platinum: kinetics of buildup and influence on activity and selectivity for conversion reactions of hexanes // VIII Intern. Congr. Catal. Weinheim, 1984. V. 2. P. 695—705.
143. *Hösler W., Behm R. J., Ritter E.* Defects on the Pt(100) surface and their influence on surface reactions.— A scanning tunneling microscopy study // *IBM J. Res. Dev.* 1986. Vol. 30. P. 403—410.
144. *Niemantsverdriet J. W., van Langeveld A. D.* Coke formation on platinum metals studied by Auger electron spectroscopy and secondary ion mass spectrometry // *Fuel.* 1986. Vol. 65. P. 1396—1399.
145. *Hrbek J.* Carbonaceous overlayers on Ru(001) // *J. Vac. Sci. and Technol.* 1986. Vol. 4. P. 86—89.
146. *Frackewicz A., Janko A., Stachurski J.* Carburization of palladium catalysts during hydrogenation of acetylene // *Heterogeneous catalysis: Proc. IV Intern. Symp.* / Eds. D. Shopov, A. Andreev, A. Palazov, L. Petrov. Sofia: Publ. House Bulg. Acad. Sci., 1979. Pt 1. P. 135—138.
147. *Stachurski J., Frackewicz A.* A new phase in Pd—C system formed during the catalytic hydrogenation of acetylene // *J. Less-Common Met.* 1985. Vol. 108. P. 249—256.
148. *Ziemecki S. B., Jones G. A.* Interstitial carbon in palladium // *J. Catal.* 1985. Vol. 95. P. 621—622.
149. *Ratajczykowa J.* Reactivity of surface carbon on palladium (111) // *Surface Sci.* 1985. Vol. 152/153, pt 2. P. 627—637.
150. *Zaera F., Gellman A. J., Somorjai G. A.* Surface science studies of catalysis: classification of reactions // *Accounts Chem. Res.* 1986. Vol. 19. P. 24—31.

Часть вторая

**ПЕРЕНОС РЕАГЕНТОВ
ЧЕРЕЗ МЕМБРАННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ
НА ОСНОВЕ
БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ**

Динамизм катализа на благородных металлах, обсуждавшийся в первой части, обусловлен структурными изменениями поверхности металла в условиях катализа и воздействием этих изменений на течение реакций. Эти процессы в той или иной степени обнаруживаются в любых каталитических системах с участием благородных металлов и связаны с подвижностью атомов металла по поверхности. Реже проявляется другой аспект динамичности систем катализатор—реагенты, связанный с избирательным переносом через катализатор одного из участников каталитической реакции.

Уникальным свойством избирательной проницаемости среди благородных металлов обладают палладий (в отношении водорода) и серебро (в отношении кислорода). Это позволяет использовать указанные металлы в виде тонких перегородок, разделяющих каталитический реактор на несообщающиеся камеры. В одну из камер подается превращаемое вещество, другая камера служит для подачи или отвода водорода или кислорода. Катализатор-перегородка называется мембранным катализатором.

■ В последующих главах рассмотрены результаты изучения водородопроницаемости палладия и его сплавов и кислородопроницаемости серебра, а также каталитических реакций с участием водорода или кислорода на этих металлах. Избирательный перенос водорода или кислорода придает таким системам ряд особых свойств и позволяет повысить их практическую эффективность. Как и в случаях, описанных в первой части, динамизм каталитических систем с избирательным переносом реагентов проявляется не только в изменениях скорости и селективности реакций, но и в изменении свойств самого катализатора.

ПАЛЛАДИЙ И ЕГО СПЛАВЫ В РЕАКЦИЯХ
С УЧАСТИЕМ ВОДОРОДА

5.1. СИСТЕМА ПАЛЛАДИЙ — ВОДОРОД

Взаимодействие водорода с металлическими катализаторами складывается из ряда процессов и включает хемосорбцию водорода на поверхности, растворение его в металле, каталитические реакции, где водород является одним из участников или нестехиометрическим компонентом, образование гидридов. В результате возникает система металл—водород, свойства которой определяют то или иное направление каталитической реакции. Этому вопросу посвящен целый ряд работ, в том числе обзорных [1, 2]. Особенно важно рассматривать катализатор реакций водорода как систему металл—водород в случае палладия, обладающего не только уникальной способностью растворять значительные количества водорода, но и избирательной проницаемостью для водорода.

При растворении водорода в палладии образуются два однородных твердых раствора, которые называются α - и β -фазами. Эти фазы, как и свободный от водорода палладий, имеют гранецентрированную кубическую решетку, но постоянная решетки возрастает от 0,3890 нм для Pd до 0,3894 нм для α -фазы и 0,4025 нм для β -фазы при 297 К. При этих условиях максимальное значение атомного соотношения $n = \text{H/Pd}$ для α -фазы равно 0,008, а минимальное значение n для β -фазы 0,607. Интервалу между указанными значениями n соответствует двухфазная область, в которой увеличение n не сопровождается возрастанием равновесного давления водорода. При меньших n устойчива α -фаза и количество растворенного водорода связано с давлением водорода соотношением $n = K_{\alpha} P_{\text{H}_2}^{1/2}$. Для чистой β -фазы справедливо уравнение $n = a + b \ln P_{\text{H}_2}$. С повышением температуры растворимость водорода в палладии уменьшается и сокращается двухфазная область. Данные о границах этой области представлены ниже [3] (см. с. 126).

Свойства α - и β -фаз совпадают при температуре 565 К и значении $n = 0,250 \pm 0,005$, которому соответствует равновесное давление водорода 1,97 МПа [3].

Близкие значения критических температуры и давления (565 К и 2,0 МПа) найдены для массивного образца

T, K	$n_{\alpha \text{ max}}$	$n_{\beta \text{ min}}$
293	$0,008 \pm 0,002$	$0,607 \pm 0,002$
343	$0,017 \pm 0,002$	$0,575 \pm 0,002$
393	$0,030 \pm 0,002$	$0,540 \pm 0,003$
433	$0,046 \pm 0,002$	$0,504 \pm 0,003$
473	$0,075 \pm 0,002$	$0,459 \pm 0,004$
516	$0,117 \pm 0,002$	$0,399 \pm 0,005$
561	$0,21 \pm 0,01$	$0,29 \pm 0,01$

палладия [4], показано существенное снижение этих параметров при переходе к пленке палладия толщиной 122 нм, нанесенной на кварц. Критическая температура, измеренная по изотермам адсорбции и десорбции водорода, составляет для пленки 470 К, а критическое давление — всего 0,31 МПа. Этот результат объясняется ослаблением взаимодействия между атомами водорода в пленке, обусловленным влиянием кварцевой подложки. Однако здесь возможны и другие объяснения, например, изменение соотношения между числом атомов палладия, находящихся на поверхности и в объеме.

Изотермы адсорбции и десорбции водорода на палладиевой фольге совпали для чистых α - и β -фаз [3], но, как и в ряде других работ, не совпали в двухфазной области: определенное значение n достигалось в ходе поглощения водорода при более высоком давлении, чем в ходе десорбции. Гистерезис наблюдался также на изотермах зависимости магнитной восприимчивости χ_g от n . Для палладиевой черни, удельная поверхность которой составляла 12—25 м²/г в зависимости от температуры отжига, петля гистерезиса изотерм $p(n)$ оказалась меньше, чем для массивного палладия при той же температуре. Это было объяснено [3] тем, что кристаллическая решетка палладиевой черни имеет больше дефектов, которые могут служить центрами формирования зародышей β -фазы. Кроме того, в мелких кристаллитах палладиевой черни возникают не столь значительные механические напряжения, как в фольге или проволоке при перемещении границы раздела α - и β -фаз от поверхности в объем металла.

Исследование дифракции нейтронов показало [5], что в β -фазе атомы водорода при комнатной температуре занимают около 70% октаэдрических пустот кристаллической решетки палладия (на серединах ребер куба), образуя решетку типа каменной соли. Для α -фазы аналогичное определение сделать не удалось из-за гораздо меньшего

содержания водорода, но с помощью $^3\text{He}^+$ такой же результат был получен для α -фазы Pd—D [6]. Вывод об одинаковых типах связей атомов водорода в α - и β -фазах сделан [7] на основании изучения спектров протонного магнитного резонанса. Энергии активации диффузии атомов водорода в указанных фазах одинаковы и равны 24 кДж/моль [8]. Ввиду близости многих свойств α - и β -фаз существование двухфазной области может быть обусловлено слабым притяжением между атомами H, которые занимают соседние места в решетке β -фазы [9]. В α -фазе атомы H беспорядочно расположены в тех же октаэдрических пустотах решетки, но на гораздо больших средних расстояниях друг от друга. Однако окончательных выводов о природе растворенного водорода и о теоретической модели, адекватно описывающей водород-водородное притяжение, пока не сделано [10].

Поглощение водорода палладием при комнатной температуре сопровождается при $\alpha \rightarrow \beta$ -переходе значительным увеличением объема решетки (1,57 см³/г-ат.Н). Десорбция водорода с $\beta \rightarrow \alpha$ -переходом дает обратный эффект. По данным работы [11], после 92 циклов адсорбции и десорбции водорода листок палладиевой фольги толщиной 0,1 мм стал в 30 раз толще (соответственно остальные размеры уменьшились). Переходы $\alpha \rightarrow \beta$ и $\beta \rightarrow \alpha$ заметно изменяют модуль Юнга и твердость палладия, приводят к появлению трещин. Постепенное искажение формы образца сопровождается появлением поверхностных дефектов [12], которые могут включать обширную сеть дислокаций [13]. Присутствие на поверхности палладия дефектов и дислокаций влияет на каталитическую активность и может изменять коэффициент диффузии водорода [14] и его растворимость [15—18].

Повторения $\alpha \rightarrow \beta$ - и $\beta \rightarrow \alpha$ -переходов изменяют кристаллографическую ориентацию поверхности палладия. Для пленок палладия толщиной 19 и 48 нм, нанесенных возгонкой при остаточном давлении ниже 10^{-3} Па на стекло или покрывавший стекло аморфный слой углерода, интенсивность дифракционного пика от плоскостей (111) возрастала после каждого из первых 7 циклов $\alpha \rightleftharpoons \beta$ при 300 К, а при дальнейшем увеличении их числа почти не менялась [19]. Полуширина пика, соответствующего плоскости (111), оставалась постоянной, а пики, соответствующие другим плоскостям, исчезали. Эти эффекты не зависели от подложки палладиевых пленок и обоснованно трактуются как доказательство перегруппировки атомов

палладия в беспорядочно ориентированных кристаллитах, приводящей к образованию текстуры (111) [19].

Такое явление, обусловленное минимальной энергией плотноупакованной грани (111), наблюдалось ранее [20] при отжиге, но повышение температуры вело к росту кристаллитов (спеканию), чего не происходило в опытах работы [19]. Смещения атомов палладия при $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -переходах делают возможным формирование текстуры (111) даже при комнатной температуре.

Каталитическая активность в отношении гидрирования ацетилена возросла в 10 раз после формирования текстуры (111). Изучение адсорбции ацетилена на гранях (111), (110) и (100) монокристаллов палладия показало [19], что только на первой из них после нагревания до 500 К не образуются углеродистые отложения, которые были обнаружены на других гранях методом ЭОС. На основании совокупности этих результатов авторы исследования [19] объяснили увеличение активности промышленного палладиевого катализатора после специальной обработки в водороде [24].

Состояния водорода, адсорбированного при 200 или 300 К на поликристаллической палладиевой проволоке, исследовались методом термодесорбции [22]. Были обнаружены три формы, энтальпия адсорбции которых составляла 92, 104,6 и 146,4 кДж/моль H_2 . После адсорбции водорода при 100 К была обнаружена еще одна форма с энтальпией адсорбции 58 кДж/моль H_2 . Эта форма была отождествлена с абсорбированным водородом [22]. Последний вывод вызвал возражения [23] в связи с малой скоростью диффузии водорода в палладий при 100 К и достаточной растворимостью водорода в палладии при 200 или 300 К, т. е. в условиях, при которых слабоудерживаемая форма водорода не наблюдалась. В обзоре [10] эту форму связывают с молекулами водорода, адсорбированными на соседних атомах палладия.

На гранях (110) и (111) монокристалла палладия адсорбированный водород находится в виде атомов [24]. Диссоциативная адсорбция на этих гранях практически не требует энергии активации и энергетически более выгодна, чем растворение водорода в палладии. При удалении адсорбированного водорода он пополняется за счет растворенного водорода. Поэтому проникновение водорода в палладий и диффузия в объеме металла сильно зависят от природы адсорбированного состояния. Получены доказательства повышенной концентрации растворенного

водорода в приповерхностных слоях [25]. Однако присутствие растворенного водорода не влияет на структуру адсорбированного слоя и энтальпию адсорбции. Последняя для грани (111) оказалась равной 88 кДж/моль H_2 , а для грани (110) 102 кДж/моль H_2 , что близко к величинам 92 и 104,6 кДж/моль H_2 , найденным [22] для поликристаллического палладия.

Наряду с этими формами прочной адсорбции водорода существует слабая форма, удаляемая откачкой при комнатной температуре. Изостерическая теплота слабой адсорбции водорода на палладии составляет от 44,8 кДж/моль H_2 при степени заполнения поверхности $\theta = 0,06$ до 36,4 кДж/моль H_2 при $\theta = 0,3$ [23]. Слабая адсорбция происходит после покрытия палладия слоем прочно адсорбированного водорода на центрах другого типа и в динамическом равновесии с абсорбированным водородом. Слабая адсорбция не является физической. Одни исследователи ее считают диссоциативной [26], другие — молекулярной [27, 28]. К первой точке зрения присоединились авторы работы [23], полагавшие, что слабохемосорбированные атомы водорода находятся между поверхностными атомами палладия.

Изучение хемосорбции водорода на палладиевой черни и палладии, нанесенном на уголь, с использованием температурно-программированной десорбции показало [29], что энтальпия прочной адсорбции равна 90 ± 5 кДж/моль H_2 , а слабой 34 кДж/моль H_2 . Десорбция слабоадсорбированного водорода имеет первый порядок по степени заполнения поверхности, а кинетический порядок десорбции прочно адсорбированного водорода — второй. Эти данные, хорошо согласующиеся с результатами исследований [24, 29], были истолкованы на основе представления о том, что слабоадсорбированные атомы H перед десорбцией рекомбинируют с атомами H, находящимися под ними — между поверхностным и следующим слоем атомов палладия — а прочно адсорбированные атомы рекомбинируют попарно.

При изучении кинетики десорбции водорода с грани Pd(110) при температуре 368—413 К обнаружено [20], что десорбция водорода происходит путем рекомбинации двух прочно адсорбированных атомов водорода и требует энергии активации ок. 80 кДж/моль H_2 . Картер [30] полагает, что адсорбционные центры $\frac{1}{2}$ располагаются во впадинах между поверхностными атомами палладия, а их заполнение вызывает реконструкцию поверхности путем смещения атомов палладия. В другой работе [31] адсор-

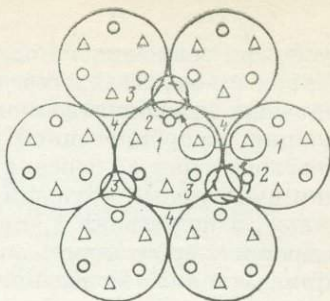
бция водорода на грани Pd(110) изучалась с использованием методов видеодифракции медленных электронов, термодесорбционной масс-спектрометрии и измерения работы выхода электрона. При 120 К обнаружена диссоциативная адсорбция H_2 , в результате которой при степени покрытия, близкой к единице, образуется упорядоченная водородная фаза (2×1), которая затем перестраивается в фазу (1×2). По термодесорбционным данным водород адсорбируется на Pd(110) в четырех состояниях: два из них, соответствующие высокотемпературной десорбции, приписывают хемосорбированным атомам водорода, а два других, наблюдаемых только на реконструированной поверхности,— атомам водорода, занимающим приповерхностные центры под внешним слоем атомов палладия.

Экспериментальные доказательства образования подповерхностной формы водорода на грани (110) монокристалла палладия получены в работе [32]. Эта форма водорода обнаруживается по резкому энергетическому барьеру, существующему между формами, хемосорбированными на поверхности и растворенными в объеме палладия. Она образуется при низких температурах после реконструкции поверхностного слоя палладия, вызванной адсорбцией монослоя водорода.

В обзоре [33] приведены данные, подтверждающие существование подповерхностного водорода в образцах нанесенного поликристаллического палладия. Сопоставление изотерм абсорбции водорода частицами палладия, размер которых уменьшался от 15 до 3 нм, показало, что высокодисперсные образцы растворяют водород только после насыщения поверхности, а наклон прямолинейного участка изотерм уменьшается при уменьшении размера частиц палладия. Это указывает на повышение растворимости водорода и рассматривается как доказательство присутствия особой формы водорода в нескольких ближайших к поверхности атомных слоях палладия.

Расчеты показали, что наилучшее согласие с экспериментальными данными достигается, если объем подповерхностного слоя принимают равным объему двух атомных слоев палладия, при этом константа равновесной абсорбции водорода в приповерхностном слое в 15 раз превышает константу абсорбции в объеме палладия. Расчетная энтальпия десорбции подповерхностного водорода составляет 32 кДж/моль при 300 К, что гораздо ближе к энтальпии десорбции водорода из объема (19 кДж/моль), чем к энтальпии десорбции хемосорбированного водорода

Рис. 21. Схема взаимодействия молекул и атомов водорода с t_{2g} - и e_g -орбиталями грани Pt(111) [38]



(90 кДж/моль). Это объясняет, почему водород не растворяется в подповерхностной области до почти полного заполнения поверхности.

Как уже говорилось выше, различные формы хемосорбированного водорода могут возникать вследствие реконструкции поверхности палладия, вызванной адсорбцией водорода. Так, при исследовании адсорбции водорода методом спектроскопии обратного рассеяния пучка атомов гелия обнаружено образование двух упорядоченных структур водорода на грани Pd(110) [34, 35]. Структура (2×1) соответствует мономолекулярному слою водорода, а структура (1×2) — полутора мономолекулярным слоям и возникает при реконструкции верхнего атомного слоя палладия. При термической активации структура (1×2) переходит в структуру (2×1) , причем избыточный водород внедряется внутрь кристалла. Тем же методом показано [36], что при хемосорбции водорода при 110 К на поверхности палладия (100) образуется упорядоченная структура (2×2) . Рассматривая адсорбцию водорода на грани Pd(100) при 200 К и исходя из данных колебательной спектроскопии энергетических потерь электронов, наиболее вероятными центрами адсорбции считают центры, состоящие из двух атомов палладия плотноупакованного ряда и одного атома палладия из нижележащего слоя [37].

Слабая адсорбция водорода, происходящая после завершения прочной адсорбции, наблюдалась и на других металлах с гранецентрированной кубической решеткой, например на платине. Адсорбция водорода на грани Pt(111), атомы которой показаны на рис. 21 большими кружками, рассмотрена [38] с учетом двух типов атомных d -орбиталей платины: t_{2g} и e_g , образующих с гранью углы $54^\circ 44'$ и $35^\circ 16'$ соответственно. Места выхода t_{2g} -орбиталей обозначены малыми кружками, а места выхода e_g -орбиталей — треугольниками. При растяжении связи в молекуле H_2

до 0,1 нм возможна ее адсорбция на отмеченных цифрами 1 двух t_{2g} -орбиталях соседних атомов платины. Наиболее прочная адсорбция атомов Н, образующихся при диссоциации адсорбированной молекулы, осуществляется при переходе через положения 2, в которых показанный средним пунктирным кружком атом Н связан с одной e_g -орбиталью, в положения 3, где осуществляется перекрывание с тремя e_g -орбиталями, по одной от каждого ближайшего атома металла. Менее прочная адсорбция атомов Н возможна в положениях 1 и еще слабее связаны с металлом атомы Н в междоузлиях 4, более удаленных от мест выхода орбиталей, чем междоузлия 3.

Представление о разной прочности связей с поверхностью металла двух атомов, образовавшихся при диссоциации адсорбированной молекулы H_2 , позволило истолковать кинетику абсорбции и десорбции водорода тонкой фольгой палладия [39]. Наиболее вероятно, что атомы Н проникают в решетку палладия и выходят из нее через междоузлия 4, так как в междоузлиях 3 энтальпия адсорбции далеко превосходит энтальпию растворения. Такая модель позволяет объяснить описанные выше особенности динамического равновесия газообразного, адсорбированного и растворенного в палладии водорода.

Имеются литературные данные о влиянии адсорбированного водорода на работу выхода и электросопротивление палладия, на основании которых делаются выводы о знаке заряда хемосорбированных форм водорода. При очень малых степенях покрытия палладия адсорбированным водородом наблюдается образование отрицательно заряженного слоя адсорбированного водорода [40—42]. При степенях покрытия 0,01—0,7 положительно заряженная атомарная форма адсорбированного водорода находится в равновесии с водородом, растворенным в палладии. В области более высоких заполнений отмечается появление электроположительного, вероятно, молекулярно-хемосорбированного водорода.

Квантовохимические расчеты адсорбции и абсорбции водорода палладием показали, что взаимодействие между водородом и палладием сопровождается небольшим переносом заряда [43]. В случае адсорбции на гранях (100) и (111) монокристалла палладия, а также при абсорбции в октаэдрических междоузлиях кристаллической решетки водород выступает как акцептор электронов, а при переходе из трех- и четырехкоординированных положений при диффузии — как их донор.

Энергетическое состояние адсорбированного водорода, число его форм и их количественное соотношение обуславливают поведение палладия в каталитических процессах с участием водорода.

5.2. КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГИДРИДНЫХ ФАЗ ПАЛЛАДИЯ И ЕГО СПЛАВОВ

Каталитическая активация растворенного в палладии водорода использовалась для многих процессов гидрирования (см. например, обзор [44]). Ниже приводятся опубликованные за последние годы сведения об отличиях каталитических свойств α - и β -фаз системы Pd—H.

Реакция гидрирования ацетилена на α - и β -гидридах палладия, фазовый состав которых определялся в ходе катализа рентгеноструктурным анализом, исследована в работах [19, 45, 46]. Даже в условиях, соответствующих термодинамически устойчивой β -фазе системы палладий—водород, катализатор может представлять собой α -фазу вследствие потребления сорбированного водорода на гидрирование. Наличие β -фазы в катализаторе увеличивает степень превращения ацетилена в этан, но селективность по этилену весьма низкая. Увеличение содержания α -фазы снижает активность и повышает селективность в отношении образования этилена. Предполагается, что на α -фазе ацетилен гидрируется в этилен, адсорбирующийся слабее ацетилена, вследствие чего дальнейшее гидрирование этилена затруднено [45]. Ацетилен в отличие от этилена адсорбируется на β -фазе и гидрируется до этана за счет «гидридного» водорода. В результате многократных $\alpha \rightarrow \beta$ -переходов происходит реконструкция поверхности палладия, упоминавшаяся выше [19]: возрастает доля граней Pd(111). При этом каталитическая активность в отношении гидрирования ацетилена в этилен возрастает в 10 раз, что объясняется непрочностью связи ацетилена с гранью (111), благодаря которой снижается зауглероженность поверхности палладия [45].

Гидрирование ацетилена в этан на обогащенном водородом палладиевом катализаторе наблюдалось и в работе [47], однако при более низком парциальном давлении водорода основным продуктом был этилен. Только этилен был найден [48, 49] в продуктах гидрирования ацетилена на сплаве палладия с 10% никеля, сквозь который поступал водород. Образование β -фазы в этом катализаторе было исключено, так как давление водорода у входной поверхности не превышало 0,1 кПа.

Различие кинетических характеристик α - и β -фаз гидрогена палладия показано в работах [50, 51] для случая гидрирования бензола на сплаве Pd—Ru. В условиях существования α -фазы система Pd—Ru-сплав—водород гидрирует до циклогексана прочно адсорбированный бензол. В присутствии β -фазы в реакции возможно участие и обратимо адсорбированного бензола, причем гидрирование происходит со значительно большей скоростью. Из работы [51] следует, что водород влияет на адсорбцию циклогексана, бензола, *n*-гексана также благодаря электростатическому взаимодействию заряженных частиц в адсорбированном слое. При малых степенях покрытия поверхности водородом в условиях существования α -фазы, когда в основном образуется форма $H^{-\delta}$, предпочтительно адсорбируются положительно поляризованные частицы углеводородов. Более высокие степени покрытия поверхности водородом с преобладанием формы $H^{+\delta}$ способствуют адсорбции отрицательно поляризованных частиц углеводородов (бензол, циклогексан) и уменьшают адсорбцию положительно поляризованных частиц (*n*-гексан, циклопентан). Переход системы Pd—Ru-сплав—водород в β -фазу изменяет характер поляризации *n*-гексана и циклопентана.

В обзоре [52] отмечалось, что сведения о гидридных фазах палладия, полученные даже в условиях каталитической реакции, часто характеризуют объем, а не поверхностный слой катализатора. Концентрации водорода в приповерхностном и глубинных слоях катализатора могут существенно отличаться. При совместной адсорбции водорода и гидрируемого вещества проникновение водорода в глубь металла зависит от состояния поверхности, соотношения адсорбционных констант водорода и других реагентов, скорости вступления водорода в реакцию гидрирования. Если водород и гидрируемое вещество подаются к разным поверхностям палладиевой мембраны, то возможно независимое до некоторой степени регулирование степеней заполнения гидрируемой поверхности этими двумя реагентами. Это создает новые возможности управления селективностью реакции.

5.3. СИСТЕМЫ БИНАРНЫЙ СПЛАВ ПАЛЛАДИЯ — ВОДОРОД

Многokратное повторение $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -переходов при температурах ниже 565 К приводит к потере палладием механической прочности. От этого недостатка свободны мно-

гие сплавы на основе палладия, не уступающие ему по водородопроницаемости. В качестве непористых мембранных катализаторов предпочтительно использовать именно сплавы палладия, так как легирование палладия вторым компонентом часто не только упрочняет мембрану, но и модифицирует ее каталитические свойства.

Из систем палладиевый сплав—водород наиболее полно изучены бинарные сплавы палладия с металлами I Б и VIII групп периодической системы. Диаграммы состояния сплавов палладия подробно рассмотрены в работе [53].

При температурах кристаллизации бинарные сплавы палладия с медью, серебром, золотом, железом, кобальтом, никелем, родием и платиной образуют непрерывные ряды твердых растворов замещения и поэтому являются однофазными. Однако при более низких температурах образуются соединения $PdCu$, $PdCu_3$, Ag_2Pd_3 , $AgPd$, $FePd_3$, $FePd$, а твердые растворы $Pd-Rh$ распадаются на две фазы. Рутений, осмий и иридий образуют с палладием по два ограниченных твердых раствора. Максимальная растворимость рутения составляет 16% при 1873 К и уменьшается до 3% с понижением от этой температуры до 873 К. Максимальная растворимость иридия в палладии при 1273 К близка к 25%, а осмия 1,1%.

Сплавы палладий—медь, содержащие до 20% меди, имеют гранцентрированную кубическую (ГЦК) решетку, постоянная которой убывает с ростом концентрации меди, как и растворимость водорода в этих сплавах [55]. Последнее справедливо и для бинарных сплавов палладия с серебром, золотом и платиной, у которых постоянная ГЦК-решетки возрастает с увеличением содержания второго компонента. У всех рассмотренных сплавов область концентраций водорода, соответствующая сосуществованию α - и β -фаз системы сплав—водород, сокращается с ростом содержания второго компонента [55].

Единственным исключением являются сплавы палладия с родием, для которых двухфазная область системы сплав—водород расширяется по мере увеличения содержания родия [56]. С увеличением содержания родия в сплавах на основе палладия растворимость водорода проходит через максимум, а постоянная ГЦК-решетки убывает. Максимум растворимости водорода наблюдался у сплавов с 4—5% Rh [57] и 3,7% Rh [58].

В обзоре [55] при сопоставлении результатов абсорбции водорода бинарными сплавами палладия с серебром,

свинцом, церием и бором отмечается симбатность степени снижения растворимости водорода росту содержания второго компонента и степени расширения кристаллической решетки сплава. Там же высказано предположение, что расширение области сосуществования α - и β -фаз гидрида с ростом содержания родия в сплаве коррелирует с полученными методом мессбауэровской спектроскопии данными [59] о предпочтительном размещении абсорбированных атомов водорода вокруг атомов родия. Еще одна интересная особенность системы палладий—родий—водород — увеличение петли гистерезиса с ростом содержания родия — была предположительно объяснена образованием β -фазы гидрида чистым родием [60]. Это предположение было экспериментально подтверждено в работе [61].

Параметры D_0 и E_D в выражении коэффициента диффузии $D = D_0 \exp[-E_D/(RT)]$ водорода в некоторых бинарных сплавах палладия представлены в табл. 4. Коэффициент диффузии зависит от n — атомной концентрации водорода в сплаве. Например, для сплава Pd—23% Ag D уменьшается в 8 раз при возрастании n от 0 до 0,18, а с дальнейшим увеличением n — проходит через максимум, соответствующий $n = 0,38$ и величине D , вдвое превышающей ее значение при $n \rightarrow 0$. В табл. 4 параметры D_0 и E_D указаны для $n \rightarrow 0$.

Как видно из табл. 4, энергии активации E_D диффузии водорода в палладии и его сплавах с серебром очень близки и слабо изменяются с увеличением содержания второго компонента, что приводит к сильной убыли коэффициента диффузии. Только в немногих случаях, например, у сплавов палладий—золото, коэффициенты диффузии водорода остаются почти неизменными при увеличении содержания второго компонента до 20%.

Проницаемость (поток) водорода через плоскую пластину толщиной l и площадью S определяется как

$$J = DS (C_1 - C_2)/l,$$

где C_1 и C_2 — концентрация водорода соответственно во входном и выходном приповерхностных слоях пластины.

Если концентрацию C_2 поддерживают много меньшей C_1 , например путем откачки водорода, прошедшего через мембрану, а C_1 выражают через парциальное давление водорода у входной поверхности мембраны $p_{вх}$, то

$$J = (DSK/l) (p_{вх})^m,$$

где K — константа растворимости водорода в мембране.

Таблица 4

Параметры D_0 и E_D коэффициента диффузии водорода в палладии и его бинарных сплавах при $n \rightarrow 0$

Второй компонент сплава	Количество второго компонента, %	$D_0 \cdot 10^3$, см ² /с	E_D , кДж/моль	Литература
Чистый Pd	—	5,3	22,8	[10]
	—	5,2	24,1	[62]
	—	5,2	26,0	[63]
	—	2,9	22,0	[64]
	—	4,0	24,1	[65]
Ag	7	2,8	23,4	[66]
	10	4,3	22,4	[66]
	20	3,4	22,4	[66]
	25	2,2	23,0	[64]
	30	2,3	23,4	[66]
Au	5	2,6	21,9	[63]
	44,7	0,6	30,6	[65]
Ni	5,3	5,8	27,5	[63]
Rh	5	5,8	26,4	[62]
	10	6,5	28,0	[62]
	20	8,0	32,2	[62]
Ru	4	5,2	43,6	[62]
	4	5,2	29,1	[63]
Cr	9,3	1,0	23,9	[67]
	16,8	1,0	28,7	[67]
	24,2	1,3	32,7	[67]

Показатель степени m зависит от состава мембраны. Произведение $DK \equiv P$ называют коэффициентом водородопроницаемости. Соотношения этих величин для некоторых сплавов палладия и чистого палладия при 773 К даны в табл. 5.

В промышленных установках для выделения водорода из газовых смесей первыми были использованы мембраны из сплавов палладия с 24—30% Ag, которые обладают высокой водородопроницаемостью. Однако после 48 ч выдерживания фольги из сплава с 25% Ag при температуре 373 К под давлением водорода 50 МПа в ней образовались трещины [67]. Более устойчивыми являются сплавы палладий—хром [67], а также сплавы Pd—Cu, содержащие от 56 до 52% меди. Последние превосходят палладий по водородопроницаемости, если они подвергнуты отжигу не выше

Таблица 5

Соотношения коэффициентов водородопроницаемости сплавов палладия при 623 К

Состав сплава, ат. %	$P_{\text{спл}}/P_{\text{Pd}}$	Литература	Состав сплава, ат. %	$P_{\text{спл}}/P_{\text{Pd}}$	Литература
80 Pd—20 Ag	1,72	[68]	98,5 Pd—1,5 La	1,41	[72]
75 Pd—25 Ag	1,73	[68]	94,3 Pd—5,7 Ce	2,06	[71]
70 Pd—30 Ag	1,02	[68]	90,0 Pd—10,0 Ce	0,89	[70]
48 Pd—52 Ag	0,09	[68]	98,5 Pd—1,5 Nd	2,15	[70]
75 Pd—25 Ag	2,0	[69]	98,6 Pd—1,4 Sm	2,18	[70]
97 Pd—3 Au	1,06	[68]	92,0 Pd—8,0 Gd	4,20	[70]
88,2 Pd—11,8 Au	0,96	[68]	99,1 Pd—0,9 Sn	1,15	[71]
73,5 Pd—26,5 Au	0,42	[68]	98,2 Pd—1,8 Sn	0,61	[71]
60,3 Pd—39,7 Au	0,09	[68]	95,5 Pd—4,5 Sn	0,35	[71]
84,4 Pd—15,6 Cu	0,48	[68]	99,5 Pd—0,5 Pb	1,69	[70]
58,8 Pd—41,2 Cu	0,08	[68]	99,0 Pd—1,0 Pb	1,85	[70]
41,3 Pd—52,7 Cu	1,06	[68]	97,4 Pd—2,6 Pb	2,28	[70]
42,2 Pd—57,8 Cu	0,18	[68]	97,1 Pd—2,9 Re	0,94	[70]
32,8 Pd—67,2 Cu	0,01	[68]	83,2 Pd—16,8 Ni	0,19	[68]
96,7 Pd—3,3 Cu	2,18	[70]	99 Pd—1,0 Ru	1,12	[72]
93,5 Pd—6,5 Cu	1,28	[70]	98 Pd—2,0 Ru	1,13	[72]
90,4 Pd—9,6 Cu	0,87	[70]	95,6 Pd—4,4 Ru	1,22	[72]
87,3 Pd—12,7 Cu	1,08	[70]	93,7 Pd—6,3 Ru	1,09	[72]
84,3 Pd—15,7 Cu	0,64	[70]	90,1 Pd—8,9 Ru	0,87	[72]
81,4 Pd—18,6 Cu	0,46	[70]	90,6 Pd—9,4 Ru	0,60	[72]
50,4 Pd—49,6 Cu	0,13	[70]	95,5 Pd—4,5 Ru	1,74	[73]
48,3 Pd—51,7 Cu	0,31	[70]	95,0 Pd—5,0 Ru	0,33	[68]
45,2 Pd—54,8 Cu	0,79	[70]	93 Pd—2,0 Rh	1,13	[70]
44,2 Pd—55,8 Cu	0,46	[70]	95 Pd—5,0 Rh	1,05	[70]
42,2 Pd—57,8 Cu	0,26	[70]	93 Pd—7,0 Rh	0,82	[70]
95,3 Pd—4,7 B	0,94	[68]	90 Pd—10,0 Rh	0,59	[70]
97,6 Pd—2,4 Y	1,97	[70]	85 Pd—15,0 Rh	0,38	[70]
94,0 Pd—6,0 Y	3,50	[69]	80 Pd—20,0 Rh	0,18	[70]
88,0 Pd—12,0 Y	3,76	[69]			
92,0 Pd—8,0 Y	5,0	[71]			

673 К с сохранением ОЦК-решетки PdCu_3 [74]. Однако максимальная температура их эксплуатации 623 К, что ограничивает производительность по водороду. От этих недостатков свободны сплавы Pd—Ru [73], водородопроницаемость которых при содержании рутения 4—6% выше,

чем у палладия. Мембраны из этих сплавов устойчивы к циклическим изменениям температуры под давлением водорода и при его откачке, могут использоваться при 823 К и при этой температуре имеют в 5 раз более высокую длительную прочность [72].

Высокий коэффициент водородопроницаемости имеют некоторые сплавы палладия с редкоземельными элементами [69, 71, 75]. Несмотря на большое различие атомных диаметров этих элементов и палладия, они образуют твердые растворы в довольно широкой области концентраций [53]. Сплавы палладия с церием, защищенные патентом [75], при высоких давлениях водорода превосходят по проницаемости сплав палладия с 25% Ag. Однако позднее была показана [68] плохая воспроизводимость водородопроницаемости сплавов Pd—Ce, обусловленная окислением поверхности примесью кислорода в водороде с образованием островков стойкого оксида церия. Более устойчивой и высокой оказалась водородопроницаемость сплавов палладия с иттрием [69, 71] и гадолинием [71]. Изучение растворимости водорода в сплавах палладия с церием, иттрием и гадолинием показало [71], что их более высокая водородопроницаемость чем у Pd—25% Ag обусловлена большим температурным градиентом растворимости водорода в этих сплавах при близости коэффициентов диффузии.

При изучении физических и механических свойств сплавов палладия с редкоземельными элементами оказалось [76], что кристаллическая решетка этих сплавов характеризуется ярко выраженным ближним порядком. Позднее выяснилось [77], что состояние упорядоченности сплавов Pd—5,75%Ce и Pd—8%Y не влияет на растворимость в них водорода и заметно влияет на их водородопроницаемость, повышающуюся при переходе от беспорядка к порядку. Энергия активации диффузии водорода в упорядоченных сплавах значительно ниже, чем в неупорядоченных. Влияние упорядоченности кристаллической решетки сплава Pd₇Ce (12,2% Ce) на растворимость водорода было исследовано методами рентгеновского и электронно-микроскопического анализа и измерения электрического сопротивления [78]. Упорядоченную решетку получали отжигом образца при 1173 К и медленным охлаждением в печи. Неупорядоченную решетку получали закалкой образца от температуры 1080 К. Растворимость водорода в закаленных образцах оказалась выше, чем в отожженных, что объяснено [78] «захватом» час-

ти атомов Н дефектами решетки, возникающими при закалке.

В обзоре [79] подчеркивается, что высокая водородопроницаемость сплавов палладия с редкоземельными элементами и хорошие механические свойства этих сплавов [80] открывают возможность их использования в технологии очистки водорода.

Водородопроницаемость сплавов Pd—1% Er или Dy при температурах 590—840 К выше, чем у палладия, несмотря на более низкую растворимость водорода в этих сплавах [81]. Их окисление на воздухе при 1373 К ведет к формированию зоны внутреннего окисления, состоящей из включений Er_2O_3 и Dy_2O_3 , хотя внешняя оксидная пленка не обнаруживается. Поллитермы проницаемости водорода внутренне окисленных образцов практически совпали с известными для чистого палладия. Это уменьшение водородопроницаемости в результате внутреннего окисления авторами [81] объясняется удалением легирующего элемента из металлической матрицы.

Фольги из сплавов Pd—In при первичном нагревании не пропускают водород до температуры 523—573 К [70]. По мере выдержки при температуре 623—633 К водородопроницаемость возрастает и достигает максимального значения. Полагают, что это явление связано с наличием на поверхности мембраны пленки триоксида индия, которая разрушается за счет восстановления водородом при температурах выше 523 К [70]. Водородопроницаемость сплавов Pd—In проходит через максимум, соответствующий при температурах ниже 423 К 8% In, а выше 423 К — 6% In. Сплавы Pd с 10—12% In теряют водородопроницаемость при длительном пребывании в атмосфере водорода при температурах 773—873 К. Это явление может быть связано с обогащением поверхности мембраны индием, приводящим к снижению растворимости водорода в мембране [70].

Водород, получаемый методом диффузионной очистки с применением водородопроницаемых мембран из палладиевых сплавов, имеет высокую степень чистоты: 99,9999 [79]. За рубежом в настоящее время используются портативные генераторы, с помощью которых получают водород из водных смесей метанола каталитическим разложением и дальнейшей диффузией через палладий-серебряные мембраны. Получаемый диффузионной очисткой промышленных отходящих газов водород имеет достаточно низкую себестоимость и в последнее время начинает использо-

ваться в крупных масштабах [79, 82]. В связи с этим особенно важным становится вопрос о влиянии примесей в водороде на водородопроницаемость мембран из палладия и его сплавов.

5.4. ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ В ВОДОРОДЕ НА ВОДОРОДОПРНИЦАЕМОСТЬ

Влияние примесей легких газов, содержащихся в продуктах конверсии метана с водяным паром (70,8% H_2 ; 23,2% CO_2 , 3,95% CH_4 и 2,05% CO), на водородопроницаемость мембран из палладиевых сплавов изучалось в работе [83]. При температурах 773—873 К наблюдалось обильное образование сажи на поверхности мембран, что резко снижало их водородопроницаемость. Было выяснено, что основными реакциями, приводящими к образованию сажи, являются: $CO_2 + H_2 \rightleftharpoons CO + H_2O$ и $2CO \rightleftharpoons C + CO_2$, которые идут только на поверхности металла, но не в газовой фазе. Метан является инертной примесью. Позднее было показано [84] отсутствие влияния метана на водородопроницаемость палладиевых мембран. В качестве способов преодоления сажеобразования предложены [83] увлажнение конвертированного газа, сдвигающее равновесие первой реакции влево, и создание, например медных [85] антикаталитических покрытий для металлических деталей.

Присутствие оксида углерода влияет на водородопроницаемость мембран из палладиевых сплавов и при значительно более низких температурах. Добавление небольших количеств CO в этан-этиленовую фракцию в качестве промотора селективного гидрирования примеси ацетилена на мембранном катализаторе из сплава $Pd-10\% Ru$ при 413 К резко снижает водородопроницаемость мембраны и десорбцию водорода в газовую фазу [86], уменьшая потери этилена за счет гидрирования до этана. Влияние CO на водородопроницаемость и гидрирование этилена обусловлено его более прочной адсорбцией на поверхности мембраны по сравнению с водородом и углеводородами C_2 .

Влияние на сорбцию и проницаемость водорода предварительной обработки палладиевой мембраны кислородом, моно- и диоксидом углерода изучалось в работе [87]. Ни кислород, ни диоксид углерода не оказывали влияния на сорбцию водорода, а монооксид углерода сильно подавлял ее. Аналогичный результат упомянут авторами обзо-

ра [10]: монооксид углерода блокирует переход водорода через границу раздела газ—металл за счет сильной хемосорбции. Методами термодесорбционной спектроскопии и электронно-стимулированной десорбции изучена совместная адсорбция CO и H₂ на Pd и обнаружено появление в спектрах новых особенностей, не характерных для спектров индивидуально адсорбированных CO и H₂ [88]. Предполагается, что при совместной адсорбции CO и H₂ на палладии образуется поверхностный комплекс H—CO.

Примеси O₂, CO, CO₂, N₂ и метана незначительно влияют на водородопроницаемость мембраны из сплава Pd—25% Ag в вакуум [89]. Даже после кратковременного контакта с парами масла из вакуумного насоса водородопроницаемость мембраны резко снижается, но затем быстро восстанавливается после воздушной обработки.

Взаимодействие молекул и атомов водорода с поверхностью палладиевых мембран, имеющих специально нанесенное углеродное покрытие, изучено в интервале температур 300—1000 К [90]. При определенной концентрации углерода на поверхности скорость растворения молекулярного водорода в палладии и водородопроницаемость мембраны в области низких давлений водорода снижаются. В то же время вероятность растворения поступающих из газовой фазы атомов водорода остается высокой и не зависит от температуры. Причину различия характеров зависимости проницаемости молекулярного и атомарного водорода через пассивированную углеродом поверхность авторы работы [90] видят в более высокой прочности связи атомов водорода с поверхностью палладия и их повышенной миграционной способности. Ранее подобное снижение водородопроницаемости палладиевых мембран вследствие образования угольной пленки относили за счет снижения степени диссоциации на угольной пленке молекул водорода, катализируемой палладием [91]. Были проведены опыты по диссоциации CsCl на чистом палладии и покрытом слоем углерода, показавшие, что ионный поток Cs⁺ в тысячу раз снижается после покрытия палладия слоем графита, образующегося из паров бензола. Снижение скорости растворения молекулярного водорода в палладии и водородопроницаемости палладиевых мембран происходит и при пассивации поверхности мембраны серой [92].

Возможно также ускорение переноса водорода через мембраны за счет вступления его атомов на выходной поверхности мембраны в химическую реакцию, более быст-

рую, чем рекомбинация. Так, при диффузии водорода в поток этилена достигается более высокая водородопроницаемость палладия, чем при диффузии в поток аргона [93]. Еще большее ускорение переноса водорода наблюдалось [93, 94] при диффузии водорода в поток кислорода. При контакте выходной для водорода поверхности мембраны из сплава Pd—10% Ru с диоксидом углерода в интервале температур 573—773 К водородопроницаемость мембраны оказывалась выше, чем при диффузии водорода в поток аргона [95]. Увеличение проницаемости водорода на 34—45% обнаружено при гидрировании циклополиолефинов на мембранном катализаторе из палладий-рутениевого сплава [96]. Более подробно влияние реакций гидрирования на водородопроницаемость мембран из сплавов палладия будет рассмотрено ниже (см. гл. 6) при обсуждении каталитических реакций на мембранных катализаторах.

5.5. КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БИНАРНЫХ СПЛАВОВ ПАЛЛАДИЯ БЕЗ НОСИТЕЛЯ

Катализаторы, содержащие два металла, обладают рядом преимуществ перед монометаллическими. Однако приготовление биметаллических катализаторов на носителях затруднено тем, что для образования однородных по составу частиц сплава при восстановлении адсорбированных катионов необходимы довольно высокие температуры, вызывающие спекание этих частиц. При нанесении сплавов пропиткой очень трудно добиться идентичности состава объема и поверхности [97] и структурной однородности сплава [98, 99].

Наряду с отмеченными трудностями получения нанесенных биметаллических катализаторов пропиткой растворами солей и восстановлением имеются осложнения, обусловленные взаимодействием металлов с носителями при высоких температурах. Например, состав пленки сплава Pd—50% Pt, нанесенной на слой оксида алюминия, который покрывал пластинку плавленного кварца, закономерно изменялся после прогрева в запаянной кварцевой ампуле в присутствии воздуха при 1273 К. Содержание палладия в сплаве за 32 ч уменьшилось с 50 до 35%, а при температуре 1373 К через 16 ч палладия в сплаве обнаружить не удалось [100]. Предполагается, что образующийся в присутствии воздуха оксид палладия диффундирует сквозь слой оксида алюминия, образуя твердый раствор

[100]. Ранее в ходе восстановления при 873 К палладия на силикагеле рентгеноструктурным анализом было обнаружено [101] взаимодействие Pd с носителем, которое истолковано как образование интерметаллического соединения палладия с кремнием после катализированного восстановления оксида кремния.

В качестве моделей биметаллических катализаторов использовались пленки, полученные возгонкой в вакууме [102, 103]. Было найдено, что даже сплавы, образующие непрерывный ряд твердых растворов, например палладий—золото, в пленках имеют различную текстуру в зависимости от состава: богатые палладием пленки — текстуру (111), а богатые золотом — текстуру (110). Только после приготовления нетекстурированных пленок палладия было достигнуто согласие с полученными на проволоках из палладий—золотых сплавов значениями энергий активации разложения муравьиной кислоты [104].

Рассмотрим каталитические свойства бинарных сплавов палладия, свободных от носителя и однородных по составу, в отношении реакций с отщеплением и присоединением водорода, так как именно в этих реакциях сплавы палладия могут использоваться в качестве мембранных катализаторов. Интерес к исследованию катализа на сплавах палладия с другими металлами связан также с изучением роли электронного фактора и так называемого кластерного эффекта в катализе сплавами, поэтому большая группа работ посвящена сплавам палладия с элементами IB группы, резко отличающихся от палладия по структуре и свойствам [105—109].

Ленты из сплавов Pd—Ag использовались для изучения гидрирования этилена в интервале температур 273—673 К [110]. Кажущаяся энергия активации реакции была постоянной и равной 23 кДж/моль при увеличении содержания серебра в сплаве от 0 до 60%, а при дальнейшем обогащении сплава серебром резко возрастала до 33,5 кДж/моль. При повышении концентрации серебра в сплаве от 0 до 20% каталитическая активность снижалась, при дальнейшем увеличении концентрации серебра возрастала, достигая исходной величины при 35% Ag, и быстро падала до нуля при концентрации 65% Ag. Предварительная обработка водородом отравляла чистый палладий, но не влияла на активность сплавов или повышала ее. Растворимость водорода в сплавах была максимальной при содержании серебра 35% и снижалась до нуля при ~65% Ag. Эти результаты показывают, что для

данной системы существенны вакансии d -уровня, а максимум активности может быть связан с максимумом растворимости водорода.

При исследовании гидрирования бензола на порошках сплавов Pd—Ag обнаружено [111], что сплавы, содержащие 20 и 50% Ag, имеют более низкую активность, чем чистый палладий, причем активность падает с ростом концентрации серебра. Удельная активность порошкообразных сплавов палладия с серебром для гидрирования бензола быстро уменьшается с ростом содержания серебра в сплаве [112] и достигает нулевого значения у сплава, содержащего 35% Ag. Резкое падение активности при добавлении даже небольших количеств серебра авторы связывают с обогащением серебром поверхности катализатора по сравнению с объемом сплава, а потерю активности при содержании серебра более 35% объясняют заполнением $4d$ -уровня палладия $5s$ -электронами серебра.

Аналогичные результаты получены [113] при исследовании активности фольг из сплавов Pd—Ag.

Активность фольг из сплавов палладия с 20, 40 и 50% серебра в дегидрировании циклогексана уменьшалась с ростом концентрации серебра [114]. Кажущаяся энергия активации дегидрирования циклогексана на этих сплавах почти не зависела от содержания серебра.

Энергия активации гидрирования нитробензола на порошкообразных сплавах Pd—Ag значительно повышалась [115] при переходе от образцов, богатых палладием (17,7 кДж/моль), к образцам, богатым серебром (101,5 кДж/моль). Полученные результаты можно объяснить изменением электронной плотности в зоне проводимости палладия при сплавлении [115].

Гидрирование бутина-2 на проволоках из сплавов Pd—Au, содержащих от 8 до 94% Au, в интервале температур 263—638 К показало [116], что на сплавах, богатых палладием, основным продуктом гидрирования остается *цис*-бутен-2 до полного исчезновения бутина-2, после чего происходит быстрая изомеризация *цис*-бутена-2 до образования термодинамически равновесной смеси, а затем начинает получаться *н*-бутан. Сплавы, богатые золотом, активны при более высоких температурах, а соотношение *цис*- и *транс*-бутена-2 с увеличением концентрации золота изменяется в пользу *транс*-изомера. Изменений активности, соответствующих заполнению d -уровня палладия, не наблюдалось, а энергия активации гидрогенизации бутина-2 была приблизительно постоянной (55,9—

59,6 кДж/моль) во всем интервале концентраций золота в сплаве. При сравнении кинетических данных с вероятностью нахождения групп из двух, трех, четырех и пяти атомов палладия на кристаллографической грани (100) сплавов, было предположено, что активными центрами сплавов являются квартеты из атомов палладия, а золото действует просто как разбавитель палладия [116].

При гидрировании бензола в интервале температур 357—422 К удельная активность сплавов Pd—Au, полученных восстановлением оксидов, уменьшалась с увеличением концентрации золота в сплаве [117]. Кажущаяся энергия активации реакции имела минимальное значение при содержании в сплаве 20,1% Au, что было приписано изменению механизма реакции от секстетного к дублетному при переходе от чистого палладия к сплавам.

Преобразования бутена-1 исследовались в импульсном режиме при температурах 573 и 673 К на сплавах Pd—Au, изготовленных в виде микросфер диаметром ок. 50 мкм [118]. В отсутствие водорода на золоте из бутена-1 получались бутен-2 и небольшое количество бутадиена. На сплавах Pd—Au преобладала реакция дегидрирования, причем активность падала с каждым последующим импульсом бутена-1. В присутствии небольших количеств водорода на золоте преобладала изомеризация бутена-1, а сплавы Pd—Au имели изомеризующую активность, максимум которой приходился на сплав, содержащий 60% Au. Сплавы, богатые палладием, быстро отравлялись, а чистое золото и сплав Pd—60% Au сохраняли активность. При более высоких концентрациях водорода на сплаве Pd—60% Au бутен-1 гидрировался в бутан в отличие от всех остальных катализаторов. Потеря гидрирующей способности сплавами, богатыми палладием, была приписана высокой скорости абсорбции водорода в микросферах. Способность золота изомеризовать бутен в присутствии водорода приписана диссоциативной адсорбции олефина на золоте, обеспечивающей хемосорбированный водород для изомеризации. Стабильность активности чистого золота и отравление сплавов объяснено [118] различной прочностью связи бутильного радикала с золотом и со сплавами, богатыми палладием. Так как в случае палладия эта связь прочнее, то поверхность отравляется по мере увеличения числа импульсов. Кроме того, на сплавах палладия водород удаляется с поверхности за счет диффузии в массу металла, а у золота такая диффузия значительно слабее, поэтому изомеризующая активность выше.

Распределение продуктов гидрирования бутадиена-1,3 почти не зависело от концентрации золота в сплавах Pd—Au, что рассматривалось как доказательство π -аллильного механизма гидрирования бутадиена [119]. В то же время состав продуктов гидрирования сильно зависел от температуры в интервале 353—403 К. Вероятно, это связано с $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -переходами гидрида палладия [119].

Удельная каталитическая активность в гидрировании бензола сплавов Pd—Cu, изученных в работе [117], уменьшалась с ростом содержания меди в сплаве и достигала нулевого значения при концентрации 60% Cu. Энергия активации реакции при увеличении концентрации меди, как и в случае гидрирования на сплавах Pd—Au, проходила через минимум, причем он соответствовал содержанию в сплаве 20,1% Cu. Предполагается [117], что каталитические свойства сплавов Pd—Au и Pd—Cu определяются образованием тройной системы палладий — металл IB группы — водород.

Существенная роль водорода в направлении превращений циклогександиола-1,2 на фольгах из сплавов Pd—Cu показана в работе [120]. При использовании водорода в качестве газа-носителя паров циклогександиола вместо гелия выход пирокатехина значительно повышался.

Палладиевые катализаторы, модифицированные молибденом и вольфрамом, исследовались в реакции дегидрирования циклогексана [121]. Максимальной активностью обладали катализаторы, содержащие 5% Mo и W. При дальнейшем увеличении концентрации металлов VI группы активность быстро снижалась. Активность фольг из сплавов Pd—Mo в реакции гидрирования бензола возрастала при переходе от образца, содержащего 2,2% Mo, к образцу, содержащему 16,4% Mo [122]. Скорость реакций деметилирования толуола и дегидрирования 2-метилбутена-2 на этих фольгах также возрастала с ростом концентрации молибдена в сплаве. Термообработка образцов при 1023 К в потоке воздуха с последующим восстановлением в водороде повышала активность сплавов.

Палладий-ренийевые катализаторы, приготовленные в виде порошков восстановлением оксидов металлов при 673 К [123], снижали активность в реакции дегидрирования циклогексана при переходе от чистого палладия к образцу, содержащему 5% Re. При содержании 10% Re наблюдался локальный максимум, затем активность монотонно снижалась. Восстановление катализаторов при 873 К приводило к появлению максимума активности

у катализатора, содержащего 28,9% Re, причем все катализаторы, содержащие рений, были в этом случае активнее чистого палладия. Такое повышение активности объяснялось образованием сплавов между компонентами катализатора. Кроме того, полученные результаты позволяют предположить несовпадение составов поверхности и объема образцов катализаторов.

Значительное число исследований посвящено сплавам палладия с металлами VIII группы, близкими ему по каталитическим свойствам и электронной конфигурации.

Активность в реакции дегидрирования циклогексана фольг из палладия и сплавов палладия с 9,5 и 20% Ni сравнивали в работе [114], сопоставляя температуры, при которых достигается 33%-ная глубина дегидрирования циклогексана. Наиболее активным оказался сплав, содержащий 9,5% Ni. Он превосходит по активности палладий, который, в свою очередь, активнее сплава Pd—20% Ni. На порошкообразных палладий-никелевых катализаторах, полученных восстановлением смеси NiO и Pd(NO₃)₂, проводили дегидрирование циклогексана при температуре 583 К и гидрирование бензола при 423 К [124]. Катализаторы состояли из обогащенных палладием твердых растворов и почти чистой никелевой фазы. Сорбционная емкость катализаторов по водороду резко снижалась при добавлении относительно малых количеств никеля, что, по-видимому, обусловлено обогащением поверхности катализаторов никелем [124]. Удельная активность палладий-никелевых катализаторов в реакции дегидрирования циклогексана почти линейно снижалась с ростом концентрации никеля, а в реакции гидрирования — возрастала до содержания никеля ок. 70%, и затем незначительно снижалась. Различный характер изменения активности в реакциях дегидрирования и гидрирования определяется разным влиянием на эти реакции растворимости водорода в катализаторе [124].

В обзорной статье [108] отмечается, что оба компонента палладий-никелевых сплавов способны при высоких температурах вызывать глубокое дегидрирование углеводородов с образованием углистых отложений на поверхности. Различная активность палладия и никеля в основной и побочных реакциях при высоких температурах обуславливает трудности интерпретации результатов, полученных на катализаторах разного состава. Более целесообразным оказывается сопоставление селективностей катализаторов с различным содержанием компонентов [108].

Этот подход иллюстрируется анализом результатов взаимодействия циклопентана и дейтерия при 200—430 К на пленках из сплавов Pd—Ni, полученных в работе [125]. Для палладия характерен обмен на дейтерий десяти атомов водорода в циклопентане, но уже на сплаве Pd—5% Ni происходит обмен на дейтерий только двух атомов водорода, что характерно для чистого никеля. Вероятно, механизм D₁₀-обмена требует участия в лимитирующей стадии ансамбля из нескольких соседних атомов палладия [125], а уже небольшое разбавление никелем резко снижает число таких ансамблей и вызывает переход к D₂-обмену.

Каталитическая активность фольг из сплавов Pd—Ru, содержащих 5—10% Ru, в отношении дегидрирования циклогексана проходит через максимум для сплава с 8,6% Ru [72]. Обработка этих сплавов воздухом при 1023 К, а затем водородом при 623 К увеличила их активность в результате развития рельефа, выявленного с помощью электронного микроскопа [126]. При гидрировании малеиновой кислоты и октена-1 на порошкообразных сплавах Pd—Ru [127] максимальная скорость поглощения водорода в обеих реакциях достигалась у сплава, содержащего 75% Ru. При анализе роли электронного фактора на примере гидрирования метилбутинола было показано [127], что эквимольная смесь палладия и рутения, имеющая концентрацию *d*-вакансий, близкую к концентрации *d*-вакансий в родии, не воспроизводит каталитических свойств родия. Активность бинарных сплавов Ru—Rh и Rh—Pd тоже проходит через максимумы. Несмотря на близость электронных свойств этих соседних в периодической таблице металлов, они дают синергические эффекты при сплавлении. Кроме того, в работе [127] на примере системы Ru—Pt показано, что разные каталитические реакции имеют различные оптимальные числа *d*-вакансий на атом. Так, максимум активности в гидрировании олефинов приходится на 1,5 *d*-вакансии на атом, а для гидрирования ацетиленовых связей эта величина составляет 0,7.

Порошки сплавов Pd—Rh, содержащие 2, 4, 6, 8 и 10% Rh, испытывались в реакции гидрирования бензола [128]. Удельная активность сплавов возрастала с ростом содержания родия, причем сплав, содержащий 10% Rh, был в 2 раза активнее чистого палладия. При возрастании концентрации родия от 0 до 4% активность резко увеличивается, а затем ее повышение замедляется.

Такой ход кривой удельной активности объяснен [128] тем, что сплавы Pd—Rh образуют гомогенную систему только при содержании родия менее 4%, а при более высоких концентрациях родия сплавы представляют собой двухфазную систему.

Каталитическая активность в отношении дегидрирования циклогексана фольг из сплавов Pd с 7, 10, 15 и 20% Rh после обработки воздухом при 1023 К и затем водородом при 623 К возрастала по сравнению с активностью образцов, которые подвергались обработкам при 623 К [129].

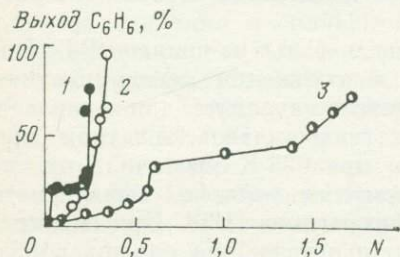


Рис. 22. Зависимость степени превращения циклогексана в бензол при 623 К и скорости подачи 0,67 моль/(ч·м²) циклогексана на фольгах из сплавов палладия с 5 (1) и 10% Rh (2) и 10% Ru (3) от состава их поверхности [130]

С целью выяснения влияния растворенного в катализаторе водорода на каталитическую активность сплав Pd—15% Rh после указанных выше обработок воздухом и водородом подвергался обработке аргоном при 1023 К в течение 4 ч, а затем водородом при той же температуре в течение 30 мин. Это понизило содержание водорода в сплаве по сравнению с достигаемым в ходе обработки водородом при 623 К. Упала и каталитическая активность, а последующая обработка водородом при 623 К полностью восстановила ее.

Изучение состава поверхностного слоя фольг из сплавов Pd с 5 и 10% Rh методом РФЭС [130] показало, что он не изменяется даже после двухчасового прогревания в вакууме или водороде при 673 К. Однако в ходе опытов по дегидрированию циклогексана при 623 К содержание родия в поверхностном слое катализатора толщиной менее 5 нм постепенно возрастало. Соотношение интенсивностей пиков родия и палладия $N = I_{Rh}/I_{Pd}$, равное $0,05 \pm 0,003$ и $0,095 \pm 0,005$ для исходных сплавов с 5 и 10% Rh соответственно, увеличилось в первом случае до 0,27, а во втором — до 0,37. При этом росла каталитическая активность: выход бензола увеличивался с повышением значения N (рис. 22). При одинаковых концентрациях родия в поверхностном слое более высокую катали-

тическую активность по дегидрированию циклогексана имеет сплав с объемным содержанием 5% Rh. Возможно, это связано с различной растворимостью водорода в этих сплавах, которая в большей степени определяется составом объема сплава, чем составом поверхности и, как показано [55], выше у сплавов с меньшим содержанием родия.

Для фольги толщиной 0,1 мм из сплава Pd—10% Ru соотношение интенсивностей пиков $N = I_{Ru}/I_{Pd}$ до и после первого опыта по дегидрированию циклогексана в указанных выше условиях было равно $0,026 \pm 0,005$, т. е. поверхностный слой был обеднен рутением по отношению к объему. Пропускание паров бензола при 623 К в течение 14 ч практически не изменило N , обработка водородом при той же температуре увеличила N только до 0,04. В ходе дегидрирования циклогексана при 623 К поверхностный слой обогащался рутением гораздо быстрее, чем после обработки водородом и после 53 ч работы N достигло значения 1,76, а степень превращения циклогексана в бензол 75% (см. рис. 22). Эти значения не изменялись в ходе дальнейших 15 ч работы катализатора [131]. Результаты опытов показаны на рис. 22 кривой 3, которая имеет сходство с кривой 1, но более вытянута по оси абсцисс.

Приведенные данные показывают, что каталитическая активность бинарных сплавов палладия, даже свободных от носителей и имеющих высокую однородность, существенно зависит не только от их состава, но и от предварительной обработки, количества сорбированных газов и ряда других факторов. Для точных оценок каталитической активности нужны эксперименты с очищенными в сверхвысоком вакууме гранями монокристаллов сплавов. До настоящего времени это осуществлено лишь для немногих металлов. Однако некоторые выводы можно сделать и из тех сведений, которые получены для поликристаллических сплавов в условиях, более близких к промышленным. Для сплавов Pd—Ni и Pd—Ru каталитическая активность в отношении дегидрирования циклогексана проходит через максимум при содержании второго компонента сплава менее 10%. Если атомы второго компонента статистически замещают атомы решетки палладия, то при указанной концентрации наиболее вероятно, что в каждой плоской сетке, а следовательно, и на грани монокристалла атом второго компонента окружен только атомами палладия. Доля структур с двумя соседними атомами вто-

рого компонента при этих условиях гораздо меньше [102]. Иными словами, грань кристалла сплава является палладиевой матрицей, в которой распределены преимущественно одиночные атомы второго компонента. Такая матрица имеет черты сходства с гранью кристалла, на которой «заморожены» одиночные атомы металла, вышедшие при более высокой температуре из изломов ступеней роста кристалла. С помощью последней модели было объяснено повышение каталитической активности при закалке пленок платины (см. гл. 1).

ЛИТЕРАТУРА

1. Попова Н. М., Бабенкова Л. В., Савельева Г. А. Адсорбция и взаимодействие простейших газов с металлами VIII группы. Алма-Ата: Наука, 1979. 280 с.
2. Paal Z., Menon P. G. Hydrogen effects in metall catalysts // Catal. Rev.-Sci. Eng. 1983. Vol. 25. P. 229—324.
3. Frieske H., Wicke E. Magnetic susceptibility and equilibrium diagram of palladium hydride // Ber. Bunsenges. phys. Chem. 1973. Bd. 77. S. 48—52.
4. Bakker H. L. M., de Bruin-Hordijk G. J., Feenstra R. et al. Hydrogen adsorption and critical point lowering in thin PdH_x // Electronic structure and properties of hydrogen in metals: Proc. NATO Intern. Symp. / Ed. P. Jena, C. B. Satterthwaite. N. Y.: Plenum press, 1983. P. 659—664.
5. Worsham J. E., Wilkinson M. K., Shull C. G. Neutron-diffraction observation on the palladium-hydrogen and palladium-deuterium systems // J. Phys. and. Chem. Solids. 1957. Vol. 3. P. 303—310.
6. Carstanjen H. D., Dünstl J., Löbl G., Sizmann R. Lattice location and determination of the thermal amplitudes of deuterium in α - $\text{PdD}_{0,007}$ by channaling // Phys. status solidi. A. 1978. Vol. 45. P. 529—563.
7. Burger J. P., Poullis N. Y., Hass W. Nuclear magnetic resonance (NMR) of protons absorbed in palladium and in dilute palladium—iron // Physika. 1967. Vol. 27. P. 514—522.
8. Wicke E. Diffusion von Wasserstoff in Metallen (Palladium und Palladium-Ligierungen) // Dinamica delle reazioni chimiche, Roma: Consiglie nat. ricerche, 1967. P. 265—281.
9. Lacher J. R. Solubility of hydrogen in palladium // Proc. Roy. Soc. London A. 1937. Vol. 161. P. 525—537.
10. Wicke E., Brodowsky H. Hydrogen in palladium and palladium alloys // Hydrogen in metals / Ed. G. Alefeld, J. Volke. Berlin: Springer, 1978. Vol. 11. P. 73—156.
11. Krause W., Kahlenberg L. Palladium-hydrogen // Trans. Electrochem. Soc. 1935. Vol. 68. P. 449—461.
12. Lewis F. A. The palladium-hydrogen system. Pt. II // Platinum Metals Rev. 1982. Vol. 26. P. 70—78.
13. Jamieson H. C., Weatherley G. C., Manchester F. D. The β — α transformation in palladium-hydrogen alloys // J. Less-Common Metals. 1976. Vol. 50. P. 85—91.

14. *Sicking G. H., Huber B.* Diffusion of tritium in cold-worked palladium // *Ibid.* 1980. Vol. 74. P. 457—462.
15. *Flanagan T. B., Lynch J. F., Clewley J. D., Turkovich B.* von. The influence of lattice defects on hydrogen solubility in palladium // *Ibid.* 1976. Vol. 49. P. 13—36.
16. *Kircheim R.* Interaction of hydrogen with dislocation in palladium. I. Activity and diffusivity and their phenomenological interpretation // *Acta met.* 1981. Vol. 29. P. 835—843.
17. *Kircheim R.* Interaction of hydrogen with dislocation in palladium. II. Interpretation of activity results by Fermi-Dirac distribution // *Ibid.* P. 845—853.
18. *Flanagan T. B., Kishimoto S.* Hydrogen traps in cold-worked palladium // *Electron structure and properties of hydrogen in metals: Proc. NATO Symp. / Ed. P. Jena, C. B. Satterthwaite.* N. Y.: Plenum press, 1983. P. 623—628.
19. *Janko A., Palczewska W., Szymerska I.* The effect of palladium hydride phase transformation on the reconstruction and catalytic activity of palladium films // *J. Catal.* 1980. Vol. 61. P. 264—269.
20. *King D. A.* Nitrogen adsorption on nickel and palladium films // *Surface Sci.* 1968. Vol. 9. P. 375—395.
21. Пат. 960658 Англия, МКИ² В01j Acetylene hydrogenation / *H. Blume, J. Muenzig.* Заяв. № 03.01.62; Оpubл. 10.06.64.
22. *Aldag A. W., Schmidt L. D.* Interaction of hydrogen in palladium // *J. Catal.* 1971. Vol. 22. P. 260—268.
23. *Lynch J. F., Flanagan T. B.* Dynamic equilibrium between chemisorbed and adsorbed hydrogen in palladium—hydrogen system // *J. Phys. Chem.* 1973. Vol. 77. P. 2628—2634.
24. *Conrad H., Ertl G. E., Latta E. E.* Adsorption of hydrogen on palladium single crystal surfaces // *Surface Sci.* 1974. Vol. 41. P. 435—446.
25. *Christman K., Ertl G., Schober O.* LEED intensities from clean and hydrogen covered nickel (100) and palladium (111) surfaces // *Ibid.* 1973. Vol. 40. P. 61—70.
26. *Gundry P. M., Tompkins F. C.* Chemisorption of gases on nickel films. I. Kinetic studies // *Trans. Farady Soc.* 1956. Vol. 52. P. 1609—1615.
27. *Dowden D. A.* Chemisorption and valency // *Chemisorption / Ed. W. E. Gardner.* L.: Butterworth, 1958. P. 3—16.
28. *Mignolet J. C. P.* Geometric study of adsorption on simple crystallographic faces: Interpretation of the two adsorption of hydrogen on bare metallic surface // *Bull. Soc. chim. belg.* 1958. Vol. 67. P. 358—372.
29. *Konvalinka J. A., Scholten J. J. F.* Sorption and temperature-programmed desorption of hydrogen from palladium on activated carbon // *J. Catal.* 1977. Vol. 48. P. 347—385.
30. *Carter W. B.* Investigation of desorption kinetics of hydrogen from the palladium (110) surface // *Report.* 1982. DOE/NBM — 1046; *Chem. abstr.* 1983. Vol. 98. 204945v.
31. *Cattania M. G., Penka W., Behm R. J.* et al. Interaction of hydrogen with palladium (110) surface // *Surface Sci.* 1983. Vol. 126. P. 382—391.
32. *Behm R. J., Penka W., Cattania M. G.* et al. Evidence for «subsurface» hydrogen on Pd (110). An intermediate between chemisorbed and dissolved species // *J. Chem. Phys.* 1983. Vol. 78. P. 7486—7490.

33. *Wicke E.* Some present and future aspects of metal-hydrogen systems // *Ztschr. phys. Chem. (BRD)*. 1985. Vol. 143. P. 1—21.
34. *Rieder K. H., Baumberger M., Stocker W.* Selectiver Übergang von Wasserstoff von spezifischen Chemisorptionplätzen auf Pd(110) ins Innere // *Helv. phys. acta*. 1984. Vol. 57. P. 214—216.
35. *Baumberger M., Rieder K. H., Stocker W.* Selektiver Übergang von Wasserstoff von spezifischen Chemisorptionplätzen auf Pd(110) ins Innere // *Ibid.* 1986. Vol. 59. P. 110.
36. *Rieder K. H., Stocker W.* Hydrogen chemisorption on Pd(100) studied with He scattering // *Surface Sci.* 1984. Vol. 148. P. 139—147.
37. *Tardy B., Bertolini J. C.* Site d'adsorption de l'hydrogène sur Pd(100) à 200 K. // *C. r. Acad. sci. Sér. 2*. 1986. Vol. 302. P. 813—815.
38. *Weinberg W. H., Merrill R. P.* Crystal field orbital-bond energy bond-order (CFSO-BEBO) model for chemisorption. Application to hydrogen adsorption on platinum (111) surface // *Surface Sci.* 1972. Vol. 33. P. 393—415.
39. *Auer W., Grabke H. J.* The kinetics of hydrogen absorption in palladium (α - and β -phase) // *Ber. Bunsenges. phys. Chem.* 1974. Vol. 78. P. 58—67.
40. *Suhrmann R., Schumiski G., Wedler G.* Mutual exchange of chemisorbed deuterium and hydrogen on palladium films vapor-deposited in ultrahigh vacuum // *Ztschr. phys. Chem. BRD*. 1964. Vol. 42. P. 187—200.
41. *Dus R.* Hydrogen adsorption and absorption on evaporated palladium films // *Surface Sci.* 1974. Vol. 42. P. 324—328.
42. *Кнорр Э., Понец В., Черны С.* Взаимодействие водорода с кислородом на испаренных пленках палладия // *Кинетика и катализ*. 1963. Т. 4. С. 437—442.
43. *Fritsche H. G.* Die Wasserstoff — Palladium — Bindung bei Adsorption des Wasserstoff an den (100) und (111)-Oberflächen sowie Diffusion und Adsorption im Kristallgitter aus der Sicht der SW-X- α Methode // *Ztschr. Naturforsch. A*. 1983. Vol. 38. P. 1118—1132.
44. *Грязнов В. М.* Катализ с переносом водорода // *Физическая химия. Современные проблемы* / Под ред. Я. М. Колотыркина. М.: Химия, 1982. С. 96—133.
45. *Borodzinski A., Dus R., Frak R.* et al. A study of the role of the palladium hydride phase in the activity and selectivity of palladium catalysts in acetylene hydrogenation // *Proc. VI Intern. Congr. Catal.* / Ed. G. C. Bond, P. B. Wells. L.: Chem. Soc., 1976. Vol. 1. P. 150—161.
46. *Palczewska W.* The catalytic reactivity of hydrogen absorbed and adsorbed on palladium // *Изв. хим. Бълг. АН*. 1980. P. 92—96.
47. *Oliver R. G., Wells P. B.* The hydrogenation of alkadienes. VIII. Deuterium tracer study of alkene formation in the palladium-catalyzed hydrogenation of propadiene and 1,2-butadiene and its implications concerning the breakdown of selectivity // *J. Catal* 1977. Vol. 47. P. 364—370.
48. *Зеляева Е. А., Грязнов В. М.* Гидрирование ацетилен на мембранном катализаторе из сплава палладий — никель // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 1979. Т. 22. С. 684—687.
49. *Грязнов В. М., Зеляева Е. А., Гульянова С. Г., Филиппов А. М.*

Превращения ацетилена и этилена на сплаве палладий — никель // Там же. С. 911—912.

50. *Dobrochotov V. G., Gryaznov V. M., Pavlova L. F.* Effect of the hydrogen concentration on the adsorption and catalytic properties of Pd—Ru alloys // *J. Less-Common Metals*. 1983. Vol. 89. P. 585—586.
51. *Доброхотов В. Г., Павлова Л. Ф.* Адсорбция и превращения циклических углеводородов на сплаве палладия с 6% рутения и его гидридных фазах // Мембранные катализаторы, проницаемые для водорода и кислорода / Под ред. В. М. Грязнова. М.: ИНХС. 1985. С. 88—108.
52. *Грязнов В. М.* Катализ на водородопроницаемых мембранах // *Металлы и сплавы как мембранные катализаторы* / Под ред. В. М. Грязнова, Е. И. Клабуновского. М.: Наука, 1981. С. 4—35.
53. *Благородные металлы: Справочник* / Под ред. Е. М. Савицкого. М.: Металлургия, 1984. 592 с.
54. *Burch R., Buss R. G.* Adsorption of hydrogen by palladium-copper alloys. Pt I. Experimental measurements // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. Pt 1*. 1975. Vol. 71. P. 913—921.
55. *Lewis F. A.* The palladium-hydrogen system. Pt III. Alloy systems and hydrogen permeation // *Platinum Metals Rev.* 1982. Vol. 26. P. 121—128.
56. *Witherspoon T. C., Mcfall W. D., Lewis F. A.* Adsorption of hydrogen by palladium-rhodium alloys and the possible existence of β -phase rhodium-hydride // *Nature*. 1973. Vol. 242. P. 44—45.
57. *Barton J. C., Green J. A. S., Lewis F. A.* Changes of electrode potential and electrical resistance as a function of hydrogen content of some Pd—Ni and Pd—Rh alloys // *Trans. Faraday Soc.* 1966. Vol. 62. P. 96J—97J.
58. *Кальварская Т. М., Карпова Р. Т., Твердовский И. П.* Исследование сорбции водорода дисперсными сплавами Pd—Rh // Работы по термодинамике и кинетике химических процессов. Л.: Химия, 1970. С. 94—196. (Тр. Ин-та прикладной химии; вып. 66).
59. *Karger M., Wagner F. E.* ^{99}Ru Mössbauer study of the local environments of rhodium and ruthenium in β -PdH_x // *J. Less-Common Metals*. 1980. Vol. 73. P. 282—291.
60. *Baranowski B., Majchrzak S., Flanagan T. B.* A high-pressure investigation of the rhodium-palladium-hydrogen system // *J. Phys. Chem.* 1973. Vol. 77. P. 35—39.
61. *Антонов В. Б., Белаиш И. Т., Дегтярева В. Ф., Понятовский Е. Г.* Получение гидрида родия при высоком давлении водорода // Докл. АН СССР. 1978. Т. 239. С. 342—343.
62. *Artman D., Flanagan T. B.* Diffusion of hydrogen in rhodium—palladium alloys // *J. Phys. Chem.* 1973. Vol. 77. P. 2804—2807.
63. *Пузанова Н. М., Рябова Р. А., Коган Г. Е., Гельд Р. В.* Влияние сплавления на энергию активации диффузии H в сплавах палладия // Изв. вузов. Физика. 1979. № 1 С. 7—12.
64. *Holleck G. L.* Diffusion and solubility of hydrogen in palladium and palladium-silver alloys // *J. Phys. Chem.* 1970. Vol. 74. P. 503—511.
65. *Maestas S., Flanagan T. B.* Diffusion of hydrogen in gold-palladium alloys // *Ibid.* 1973. Vol. 77. P. 850—854.
66. *Züchner H., Boes N.* Electrochemical methods for diffusion me

- asurements // *Ber. Bunsenges. phys. Chem.* 1972. Bd. 76. S. 783—791.
67. *Swansiger W. A., Swister Y. H., Darginis J. P., Shoenefelder C. W.* Hydrogen permeation in palladium—chromium alloys // *J. Phys. Chem.* 1976. Vol. 80. P. 308—312.
 68. *Knapton A. G.* Palladium alloys for hydrogen diffusion membranes. A review of high permeability materials // *Platinum Metals Rev.* 1977. Vol. 21. P. 44—50.
 69. *Hughes D. T., Harris J. R.* A comparative study of hydrogen permeability and solubility in some palladium solid solution alloys // *J. Less-Common Metals.* 1978. Vol. 61. P. 9—21.
 70. *Мищенко А. П.* Влияние состава, метода термообработки и других методов активации на водородопроницаемость сплавов палладия // *Металлы и сплавы как мембранные катализаторы / Под ред. В. М. Грязнова, Е. И. Клубуновского. М.: Наука, 1981. С. 56—74.*
 71. *Hughes D. T., Harris J. R.* Hydrogen diffusion membranes based on some palladium-rare earth solution alloys // *Ztschr. phys. Chem. N. F.* 1979. Bd. 117. S. 185—193.
 72. *Грязнов В. М., Мищенко А. П., Полякова В. П. и др.* Сплавы палладий—рутений как мембранные катализаторы // *Докл. АН СССР.* 1973. Т. 211. С. 624—627.
 73. Пат. 3238700 США, МКИ² СО1 в. Purification of hydrogen / *J. Cohn.* № 387564; Заявл. 15.05.62; Оpubл. 15.05.64.
 74. Пат. 343974 США, МКИ² ВО1 d. Separating of hydrogen from gas mixtures / *D. L. McKinley.* Заявл. 18.11.65—17.08.67; Оpubл. 22.04.69.
 75. Пат. 1346422 Англия, МКИ² СО1в. Palladium alloys membranes for separating hydrogen from gaseous mixtures containing it / *J. P. Farr, J. R. Harris.* Заявл. 27.05.70; Оpubл. 09.12.71.
 76. *Hirst J. R., Wise M. L. H., Fort D. et al.* Hydrogen softening in some palladium-rare earth solid solution alloys // *J. Less-Common Metals.* 1976. Vol. 49. P. 193—211.
 77. *Hughes D. T., Evans J., Harris J. R.* The influence of order on hydrogen diffusion in the solid solution alloys Pd — 5,75 at.% Ce and Pd — 8 at.% Y // *Ibid.* 1980. Vol. 76. P. 255—262.
 78. *Smith D. A., Jones I. P., Harris J. R.* Lattice order and hydrogen solubility in Pd₇Ce // *Ibid.* 1984. Vol. 103. P. 33—34.
 79. *Grashoff G. J., Pilkington C. E., Corti C. W.* The purification of hydrogen // *Platinum Metals Rev.* 1983. Vol. 27. P. 157—158.
 80. *Fort D., Harris J. R.* The physical properties of some palladium alloy hydrogen diffusion materials // *J. Less-Common Metals.* 1975. Vol. 41. P. 313—327.
 81. *Спектор А. Д., Козманов Ю. Д., Каган Ф. Е., Лобанов В. В.* Диффузия, проницаемость и растворимость водорода в сплавах Pd—1 ат.% Er, Pd—1 ат.% Dy // *Физика металлов и металловедение.* 1981. Т. 51. С. 354—367.
 82. *Philpott J. E.* Hydrogen diffusion technology // *Platinum Metals Rev.* 1985. Vol. 29. P. 12—16.
 83. *Gol'tsov V. A., Latyshev V. V., Koshel V. I., Timofeev N. I.* Hydrogen diffusion and penetration through Pd — alloys // *Hydrogen in Metals: Proc. Intern. Congr., Paris, 1977.* 1978. P. 107—111.
 84. *Назаркина Е. Б., Волюнский Е. В., Кириченко Н. А.* Диффузия водорода через палладиевые мембраны при высоких температурах // *Тр. ВНИИ по переработке нефти.* 1978. Вып. 27. С. 48—51.

85. Кошель В. И., Добрадин А. А., Чистов Е. М. Каталитическая активность конструкционных материалов по отношению к реакции сажеобразования // Вестн АН БССР. Сер. физ.-энерг. наук. 1983. № 2. С. 120—128.
86. Тарасова В. Е., Павлова Л. Ф. Гидрирование смеси ацетилена и этилена на мембранном катализаторе из сплава Pd—Ru (10%) // Металлы и сплавы как мембранные катализаторы / Под ред. В. М. Грязнова, Е. И. Клабуновского. М.: Наука, 1981. С. 120—128.
87. Inoue H., Nagamoto H., Shinkai M. Reactor with catalytic membrane // Assahi Garasu Koguo Gijutsu Shoreikai Kenkyu Hokoku. 1977. P. 277—294.
88. Van Hieu N., Craig J. H. Effect of CO on hydrogen adsorption on palladium // Surface Sci. 1985. Vol. 160. P. 1483—1487.
89. Hiroshi Y., Satoshi K., Yuji N. Effect of impurities on hydrogen permeability through palladium alloy membranes at comparatively high pressures and temperatures // J. Less-Common Metals. 1983. Vol. 89. P. 429—436.
90. Дорошин Ю. А., Лифшиц А. И., Самарцев А. А. Влияние углеродных покрытий на взаимодействие молекул и атомов водорода с поверхностью палладия и на проникновение водорода сквозь палладиевые мембраны // Хим. физика. 1985. Т. 4. С. 1112—1119.
91. Тонтегоде А. Р. Причины снижения проницаемости палладиевых мембран при образовании на них угольной пленки // Письма в ЖТФ. 1977. Т. 3. С. 635—638.
92. Дорошин А. Ю., Лифшиц А. И., Самарцев А. А. Специфика взаимодействия атомов водорода с поверхностью палладия при ее пассивации сорбционными слоями серы // Поверхность. Физика, химия, механика. 1985. № 8. С. 31—35.
93. Wicke E., Meyer K. Über den Einfluss von Grenzflächenvorgängen bei der Permeation von Wasserstoff durch Palladium // Ztschr. phys. Chem. N. F. 1969. Bd. 64. S. 225—228.
94. Баранов Ю. М., Семенов В. П., Байчток Ю. К., Сосна М. Х. Влияние окисления водорода, диффундирующего через мембрану из палладиевого сплава, на ее водородопроницаемость // Теорет. основы хим. технологии. 1984. Т. 18. С. 249—251.
95. Серов Ю. М., Гульянова С. Г., Гурьянова О. С. Сплавы палладия — катализаторы гидрогенизации оксидов углерода // Мембранные катализаторы, проницаемые для водорода и кислорода / Под ред. В. М. Грязнова. М.: ИНХС, 1985. С. 129—141.
96. Ермилова М. М., Грязнов В. М., Смирнов В. С. Кинетика и механизм гидрирования циклополиолефинов на водородопроницаемом катализаторе из сплава на основе палладия // Гетерогенный катализ: Тр. IV Междунар. симпоз., Варна (Болгария) / Под ред. Д. Шопова и др. София: БАН, 1979. Ч. 2. С. 45—50.
97. Wood B. J., Wise H. Surface composition of Pd—Au and Pd—Ag catalysts by Auger electron spectroscopy // Surface Sci. 1975. Vol. 52. P. 151—160.
98. Moss R. L., Pope D., Dav's B. J. The structure and activity of supported metal catalysts. IX. Preparation, dispersion and activity of palladium—silver on silica catalysts // J. Catal. 1980. Vol. 61. P. 57—65.
99. Chen M., Schmidt L. D. Morphology and composition of Pt—Pd

- alloy crystallites on SiO_2 in reactive atmospheres // *Ibid.* 1979. Vol. 56. P. 198—204.
100. *Clark R. W., Tien J. K., Wynblatt P.* Loss of palladium from model platinum—palladium catalysts during annealing // *Ibid.* 1980. Vol. 61. P. 15—18.
 101. *Moss R. L., Pope D., Davis B. J., Edwards D. H.* The structure and activity of supported metal catalysts. VIII. Chemisorption and benzene hydrogenation on palladium / silica catalysts // *Ibid.* 1979. Vol. 58. P. 206—219.
 102. *Moss R. L.* Alloy films of platinum metals as model catalysts for research. Pt. 1. Preparation and characterization // *Platinum Metals Rev.* 1973. Vol. 17. P. 90—95.
 103. *Moss R. L.* Alloy films of the platinum metals as model catalysts for research. Pt. 2. Catalytic activity patterns // *Ibid.* P. 137—143.
 104. *Clarke J. K. A., Rafter E. A.* The formation, structure and activity for formic acid dehydrogenation of evaporated Pd—Au alloy films // *Ztschr. phys. Chem.* 1969. Vol. 67. P. 169—177.
 105. *Allison E. G., Bond G. C.* The structure and catalytic properties of palladium—silver and palladium—gold alloys // *Catal. Rev.* 1972. Vol. 7. P. 233—290.
 106. *Clarke J. K. A.* Selectivity in catalysis by alloys // *Chem. Rev.* 1975. Vol. 75. P. 291—306.
 107. *Sachtler W. M. H., van Santen R. A.* Surface composition and selectivity of alloy catalysts // *Adv. Catal.* 1977. Vol. 26. P. 69—119.
 108. *Ponec V.* Surface composition and catalysis by alloys // *Surface Sci.* 1979. Vol. 80. P. 352—366.
 109. *Слинкин А. А.* Современные проблемы в области катализа на сплавах // *Кинетика и катализ.* 1981. Т. 22. С. 71—85.
 110. *Kowaka M.* Absorption of hydrogen and catalytic activity of palladium-silver alloys // *J. Jap. Inst. Metals.* 1959. Vol. 23. P. 655—658.
 111. *Emmet P. H., Skau N.* Catalytic hydrogenation of C_6H_6 on metal catalysts // *J. Amer. Chem. Soc.* 1943. Vol. 65. P. 1029—1034.
 112. *Engels S., Hager J., Hille J., Nau P. E.* Untersuchungen an Metallkatalysatoren. I. Strukturelle und katalytische Untersuchungen // *Ztschr. anorg. und allg. Chem.* 1974. Bd. 405. S. 239—249.
 113. *Rienäcker G., Engels S.* Katalytische Untersuchungen an Legierungen. XXV. Die Parawasserstoff—Umwandlung an Silber—Palladium-Legierungen // *Ibid.* 1965. Bd. 336. S. 259—269.
 114. *Грязнов В. М., Полякова В. П., Савицкий Е. М.* и др. Влияние природы и количество второго компонента бинарных палладиевых сплавов на их каталитическую активность в отношении дегидрогенизации циклогексана // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1970. С. 2520—2524.
 115. *Metcalfe A., Rowden M. W.* Hydrogenation of nitrobenzene over palladium-silver catalysts // *J. Catal.* 1971. Vol. 22. P. 30—34.
 116. *Rushford H. C., Whan D. A.* Catalytic hydrogenation of but-2-yne on palladium-gold alloys // *Trans. Faraday Soc.* 1971. Vol. 67. P. 3577—3584.
 117. *Cadenhead D. A., Masse N. G.* The microcatalytic hydrogenation of benzene over VIII and I B groups metals and alloys // *J. Phys. Chem.* 1966. Vol. 70. P. 3558—3564.

118. *Inami S. H., Wood B. J., Wise H.* Isomerization and dehydrogenation of butene catalyzed by noble metals and their alloys // *J. Catal.* 1969. Vol. 13. P. 397—403.
119. *Joice B. J., Rooney J. J., Wells P. B., Wilson G. R.* Nature and reactivity of intermediates in hydrogenation of 1, 3-butadiene catalyzed by cobalt and palladium — gold alloys // *Discuss. Faraday Soc.* 1966. Vol. 41. P. 223—231.
120. *Сарылова М. Е., Мищенко А. П., Грязнов В. М., Смирнов В. С.* Влияние состава бинарных сплавов палладия на направление каталитических превращений циклогександиола-1,2 // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1977. № 2. С. 430—432.
121. *Engels S., Lehmann L.* Untersuchungen an Metallkatalysatoren. XVII. Phasebau, Dispersität und Dehydrieraktivität Molybdän wolframmodifizierter Palladium Katalysatoren // *Ztschr. anorg. und allg. Chem.* 1977. Bd. 435. S. 214—224.
122. *Орехова Н. В.* Исследование каталитических реакций гидрирования и дегидрирования некоторых углеводородов на бинарных сплавах палладия // *Нефтехимический синтез и высокомолекулярные соединения: Сб. работ мол. ученых/Под ред. В. В. Панова, А. Б. Дучковой.* М.: Наука, 1973. Кн. 1. С. 200—209.
123. *Engels S., Lehmann L.* Untersuchungen den Metallkatalysatoren. XVI. Zur physikalisch — chemischen und katalytischen Eigenschaften von Palladium — Rhenium Katalysatoren // *Ztschr. anorg. und allg. Chem.* 1977. Bd. 431. S. 201—206.
124. *Engels S., Lehmann L.* Untersuchungen den Metallkatalysatoren. Charakterisierung und katalytische Aktivität Palladium-Nickel Pulvers // *Ztschr. Chem.* 1977. Bd. 17. S. 195—196.
125. *Vlasveld J. L., Ponc V.* The reaction between cyclopentane and deuterium on palladium and palladium-nickel alloys // *J. Catal.* 1976. Vol. 44. P. 352—358.
126. *Храпова Е. В., Грязнов В. М., Калуга В. И.* и др. Зависимость каталитической активности сплавов палладий — рутений от их состава и условий термообработки // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1973. С. 2431—2436.
127. *Bond G. C., Webster D. E.* Mixed metal catalysts in catalytic hydrogenation // *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 1969. Vol. 158. P. 540—543.
128. *Engels S., Hager J., Hill J.* Untersuchungen an Metallkatalysatoren. II. Sorptionverhalten und Hydrieraktivität pulverförmiger Palladium — Rhodium — Legierungen // *Ztschr. anorg. und allg. Chem.* 1974. Bd. 406. S. 45—51.
129. *Храпова Е. В., Грязнов В. М., Мзее Р. О.* и др. Влияние состава и условий термообработки палладий-родиевых сплавов на их каталитическую активность в отношении дегидрогенизации циклогексана // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1974. С. 2182—2188.
130. *Устинова Т. С., Шпиро Е. С., Грязнов В. М.* и др. Изменения состава поверхностного слоя сплавов палладия и родия при воздействии каталитической реакции // *Там же.* 1976. С. 441—447.
131. *Ustinova T. S., Smirnov V. S., Antoshin G. V.* et al. Influence of catalytic reaction on the surface composition and roughness factor of palladium-ruthenium alloys // *React. Kinet. and Catal. Lett.* 1978. Vol. 9. P. 227—232.

ПРЕВРАЩЕНИЯ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ВЕЩЕСТВ С ПЕРЕНОСОМ ВОДОРОДА ЧЕРЕЗ МЕМБРАННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ

Каталитические реакции органических веществ с поглощением или выделением водорода играют важную роль во многих отраслях промышленности и в научных исследованиях. Дегидрирование парафинов нефти позволяет получать мономеры каучука и других синтетических материалов. Повышение содержания ароматических углеводородов в бензине путем дегидрирования нафтенов и дегидроциклизации парафинов увеличивает его октановое число, а для устранения осмоления бензина проводят селективное гидрирование диеновых углеводородов в олефиновые. Гидрирование тройной связи до двойной используется при синтезе многих фармацевтических препаратов. Наряду с практически важными результатами исследования этих процессов дают ценную информацию о связи реакционной способности различных органических молекул с их строением, о свойствах катализаторов, видах адсорбции и др.

Из применяемых катализаторов гидрирования наиболее активны металлы группы платины. Особая роль принадлежит палладиевым катализаторам селективного гидрирования. Разработаны способы нанесения палладия и других металлов на носители с образованием монодисперсных частиц размером до 2 нм. Постоянно проводятся работы, направленные на повышение эффективности и селективности процессов гидрирования и дегидрирования. Это связано с необходимостью создания малооперационных и безотходных технологий, а также с ограниченностью многих видов сырья [1]. Например, для повышения селективности прибегают к частичному отравлению палладиевых катализаторов органическими веществами, солями свинца, азот- и серосодержащими соединениями и некоторыми другими. Эти яды постепенно переходят в продукты гидрирования, загрязняя их, кроме того, по мере удаления яда с катализатора его селективность падает. Ряд процессов гидрирования в жидкой фазе приходится вести под высоким давлением водорода. Это требует применения дорогостоящей аппаратуры высокого давле-

ния, а также использования малоэффективного периодического режима работы. Переход к непрерывным способам каталитического гидрирования необходим для интенсификации технологии и автоматизации промышленных установок.

Селективность и эффективность процессов дегидрирования и гидрирования можно существенно повышать путем комбинирования катализаторов с мембранами, обеспечивающими избирательный перенос водорода в зону реакции или из нее. Любой металлический катализатор гидрирования участвует в переносе водорода из газовой смеси или из жидкости, адсорбируя молекулы водорода и активируя их для реакции чаще всего путем диссоциации на атомы. На любом катализаторе дегидрирования атомы водорода отщепляются от реагирующих молекул и рекомбинируют.

Если катализатор активен для дегидрирования какого-либо вещества и удерживает образующийся водород в состоянии, активном для гидрирования другого вещества, то даже при низкой растворимости водорода в катализаторе реакции дегидрирования и гидрирования могут сопрягаться, взаимно ускоряясь. Если же растворимость и коэффициент диффузии водорода в катализаторе значительны, то возможен перенос водорода через макроскопические слои катализатора. Катализатор, одновременно являющийся мембраной, проницаемой для водорода, качественно отличается от ранее известных катализаторов гидрирования и дегидрирования.

6.1. ТИПЫ ВОДОРОДПРОНИЦАЕМЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Для реакций с участием водорода могут быть применены различные типы мембранных катализаторов.

Палладий и некоторые сплавы на его основе, как уже отмечалось, обладают более высокой проницаемостью для водорода, чем другие непористые твердые тела. При наличии у палладия или его сплава достаточной каталитической активности в отношении осуществляемой реакции мембранным катализатором может служить фольга из этого материала, разделяющая реактор на две зоны — зону подачи водорода и зону подачи гидрируемого вещества. Водород, диффундирующий в виде атомов через мембранный катализатор, реагирует с адсорбированными на поверхности молекулами гидрируемого вещества.

Для повышения водородопроницаемости и снижения расхода драгоценных металлов уменьшают толщину мембраны. При значительных перепадах давления более удобен мембранный катализатор в виде тонкостенной трубки из палладия или его сплава. Все эти катализаторы не имеют сквозных пор и будут далее обозначаться как непористые мембранные катализаторы (НМК).

Если подача атомарного водорода к работающей поверхности катализатора не является необходимой, то пригодны пористые мембранные катализаторы (ПМК) — пористые пластины или трубки из компонентов синтезируемого катализатора или из инертного материала, на который нанесено каталитически активное вещество. Перенос водорода через ПМК происходит с более высокой скоростью и при меньшем перепаде давления, чем через НМК. Толщина, а следовательно, и механическая прочность ПМК выше, чем у НМК. Однако наличие сквозных пор у ПМК не позволяет исключить перенос гидрируемого вещества в зону подачи водорода, обеспечить независимое регулирование поверхностных концентраций водорода и гидрируемого соединения. При сопряжении реакций с выделением и поглощением водорода, обсуждаемом ниже, ПМК, в отличие от НМК, не исключают смешения продуктов двух реакций [2].

Некоторые преимущества НМК и ПМК можно объединить, создав, как предлагалось [3, 4], композицию из мембраны и катализатора, не имеющую сквозных пор. Композитные мембранные катализаторы (КМК) отличаются от НМК тем, что, наряду с пленкой из палладия и его сплава, они включают по меньшей мере еще один материал — пористый или объемно-проницаемый для водорода. Впервые КМК были приготовлены [5] путем покрытия металлокерамического листа слоем полидиметилсилоксана, на который после вулканизации наносили пленку палладия или его сплава толщиной до 1 мкм. Спеченный из металлического порошка лист придает КМК механическую прочность, а слой полидиметилсилоксана образует непористую поверхность для нанесения пленки палладия. Металлокерамический лист может иметь такие покрытия с обеих поверхностей и при сплошных пленках палладия использоваться для сопряжения реакций, как и НМК. Для температур выше 473 К промежуточный слой между металлокерамикой и каталитически активными пленками должен быть из более термостойкого материала. Для топливных элементов и выделения водорода из газовых

смесей предложен [6] фильтр, который представляет собой пористую пластину из оксида алюминия, покрытую слоем палладия или его сплавом, толщина которого больше диаметра пор. Если такой фильтр проницаем только для водорода, то его можно использовать как КМК. Возможны и другие способы получения КМК в соответствии со спецификой условий их применения.

КМК характеризуются более высокими водородопроницаемостью и производительностью по гидрированию на единицу массы драгоценного металла, чем НМК, но они сложны в изготовлении, монтаже в реакторах и использовании.

Технология изготовления НМК в форме фольги и тонкостенных трубок разработана Институтом металлургии им. А. А. Байкова АН СССР (ИМЕТ) совместно с промышленными предприятиями, и выпуск НМК освоен. Соединение НМК с другими деталями реакторов осуществляется пайкой или сваркой. Длительные испытания реакторов с трубчатыми и пластинчатыми НМК на Стерлитамакском опытно-промышленном нефтехимическом заводе [7] и на опытном заводе Всесоюзного научно-исследовательского и проектного института мономеров Минхимпрома СССР подтвердили результаты, полученные в лабораторных условиях. НМК сохраняли форму и герметичность, практически полностью восстанавливали активность после каждой регенерации, не наблюдалось потерь драгоценных металлов. Следовательно, стоимость НМК входит только в первичные, но не в эксплуатационные затраты. В случае повреждения НМК, например, при образовании трещин или отверстий в фольге или в трубке, они легко извлекаются из реакторов и могут быть сданы на аффинаж без осложнений, связанных с удалением палладиевых покрытий КМК или ПМК.

Однако в некоторых случаях предпочтительными могут оказаться не НМК, а КМК или ПМК. Например, для гидрирования веществ, неустойчивых при температурах выше комнатной, КМК обеспечит перенос большего количества водорода через единицу поверхности в час, чем НМК. Для гидрогенизации угля с целью получения жидкого топлива испытывали [8] ПМК в виде трубок с тонкопористыми стенками, полученных спеканием порошков никеля и молибдена, а затем обработанных сероводородом при 673 К для образования соответствующих сульфидов. В трубку подавали эмульсию угля, а через поры стенок трубки поступал водород. В таких условиях на катали-

заторе не образовывались углистые отложения, что обычно немедленно происходило после прекращения подачи водорода.

Для сопряжения реакций дегидрирования и гидрирования могут оказаться полезными и непористые композитные мембранные катализаторы. Такие мембраны могут состоять из палладиевой, никелевой или титановой фольги, одна из поверхностей которой покрыта тонким слоем катализатора дегидрирования (Pt, Pd, Au, Ag), а другая — тонким слоем катализатора гидрогенизации (Pt, Pd, Ru, Os) [9].

Изложенное показывает, что водородопроницаемые мембранные катализаторы всех четырех типов имеют определенные преимущества перед обычными катализаторами. Простейшим по составу и способу приготовления НМК является палладий.

6.2. ОСОБЕННОСТИ ВОДОРОДПРОНИЦАЕМЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Каталитическая активность некоторых сплавов палладия, обладающих высокой проницаемостью для водорода и не разрушающихся при сорбции и десорбции водорода, является основой для создания мембранных катализаторов. Однако возникали вопросы (см. дискуссию по докладам [10, 11]) о том, не обусловлены ли наблюдаемые на таких катализаторах каталитические эффекты только облегчением переноса водорода и может ли водород из объема катализатора влиять на адсорбированный реагент, изменяя кинетику, например, гидрирования.

На возможность участия водорода, растворенного в палладии, в каталитических реакциях указывали опыты по гидрированию бензола [12]. При взаимодействии с этиленом, бутиленом и ацетиленом водород удаляется из палладиевых пленок гораздо быстрее, чем при откачке вакуумным насосом, а скорости гидрирования превышают измеренные при контакте смесей водорода с гидрируемым веществом [13, 14]. Это означает, что поступающие из объема палладия на поверхность атомы водорода рекомбинируют медленнее, чем присоединяются к другим адсорбированным реакционноспособным частицам. Существенные отличия скорости и селективности гидрирования циклопентадиена в циклопентен на бинарных сплавах палладия с рутением и родием [15], а также на других

палладиевых сплавах [16] не оставляют сомнений в том, что природа мембранного катализатора влияет на кинетику реакции.

6.2.1. ГИДРИРОВАНИЕ НА МЕМБРАННЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Первые работы по гидрированию органических соединений водородом, диффундирующим через палладиевые мембраны, были проведены еще до появления термина «мембранный катализатор» [17—19]. Для выяснения механизма реакций гидрирования в них использовали трубки из палладия или палладиевую фольгу. Во всех этих работах водород подавали к входной поверхности мембранного катализатора из газовой фазы.

Другие исследователи получали водород электролизом воды на катоде из палладия или его сплава [20, 21]. На внешней поверхности трубки палладия гидрировали этилен [20] и ацетилен [21]. Внутренняя поверхность трубки служила катодом для электролитического получения водорода. Подача водорода через мембрану повышала скорость гидрирования, причем гораздо сильнее в случае ацетилена. Аналогично гидрировали циклогексен на палладий-серебряной трубке [22] и бензохинон на палладии [23]. Благодаря подаче водорода через мембрану катализатор сохранял высокую активность в течение длительного времени.

Способность палладиевой мембраны атомизировать водород была использована [24] для придания гидрирующей активности неактивному золоту. Для этой цели покрывали внешнюю поверхность пробирки из сплава Pd—23% Ag слоем золота и приводили ее при 473 К в контакт с циклогексеном, подавая внутрь пробирки водород. При этом циклогексен гидрировался в 40 раз быстрее, чем при контакте смеси паров циклогексена и водорода с золоченой поверхностью пробирки. Эти результаты подтвердили гипотезу о том, что причиной низкой гидрирующей активности золота при температурах ниже 475 К является его неспособность катализировать диссоциацию молекул водорода. Скорость гидрирования циклогексена оказалась более чем на порядок ниже скорости переноса водорода через мембранный катализатор [25].

На золоченой поверхности трубки из сплава Pd—10% Ni в проточно-циркуляционном режиме также наблюдалось [26] резкое увеличение скорости гидрирования цик-

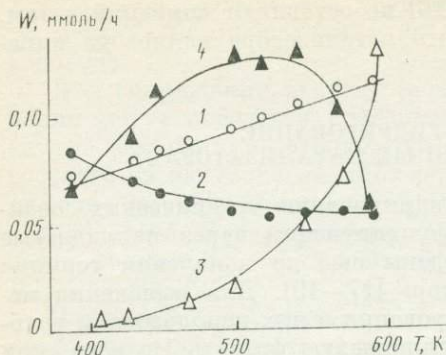


Рис. 23. Зависимость скоростей образования бензола (1) и циклогексана (2), выделения водорода в зону гидрирования (3) и удаления из нее через мембранный катализатор (4) от температуры превращений циклогексена [25]

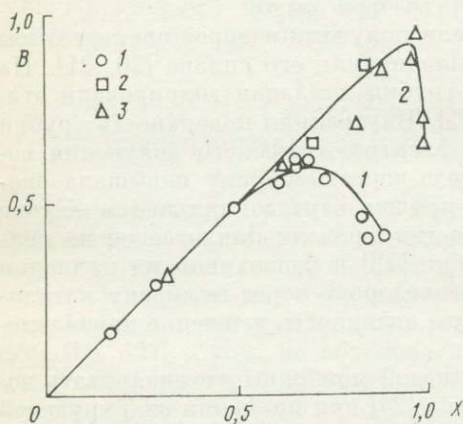


Рис. 24. Зависимость выхода $B = \eta x$ циклопентадиена без переноса (1) и при переносе (2) H_2 через мембранный катализатор при разных температурах [32]

T , К: 1 — 343; 2 — 358; 3 — 373

локексена при замене подачи водорода в смеси с парами углеводорода] на диффузию водорода через мембрану. В ходе гидрирования перенос водорода через мембранный катализатор происходит быстрее, чем при удалении продиффундировавшего водорода подачей азота вдоль золоченой поверхности. Это означает, что скорость присоединения атомов водорода к молекулам циклогексена превышает скорость рекомбинации атомов водорода. На золоченой поверхности без подачи водорода через катализатор циклогексен претерпевает и дегидрирование, и гидрирование. Как видно из рис. 23, при температурах ниже 380 К скорость гидрирования больше, чем скорость дегидрирования. Поскольку при дегидрировании 1 моля циклогексена до бензола выделяется 2 моля водорода, а гидрирование циклогексена в циклогексан требует толь-

ко 1 моль водорода, можно ожидать десорбцию избытка водорода. Однако этот процесс проявляется (кривая 3) только при температурах выше 413 К, а водород удаляется через катализатор со скоростями, которые показаны кривой 4. Это является еще одним доказательством независимости протекания реакций дегидрирования и гидрирования циклогексена, скорости которых при определенных условиях оказались равными [27—29]. В данном случае это наблюдается при 390 К.

Гидрирование сопряженных двойных связей в ненасыщенных альдегидах, кетонах, нитрилах, эфирах проводили на мембране из палладий-серебряного сплава [30]. Исследование было продолжено [31] с капилляром из сплава Pd—25% Ag длиной 1,25 м. При поступлении водорода сквозь стенки капилляра происходило полное гидрирование ацетилена в этан, бутена в бутан, акролеина в пропионовый альдегид, метилвинилкетона в метилэтилкетон, метилметакрилата в метилизобутират. В отличие от нанесенных палладиевых катализаторов мембранные катализаторы гидрировали в непредельных альдегидах, кетонах и нитрилах только кратные связи C=C, не затрагивая двойных связей в функциональных группах. Это указывает на влияние способа подачи водорода не только на скорость, но и на селективность гидрирования. Кроме того, даже при комнатной температуре гидрирование бутена-1 происходило с заметной скоростью, несмотря на то что скорость диффузии водорода была очень низкой. Предполагается [31], что скорость переноса водорода через мембрану в процессе гидрирования может быть больше, чем скорость, измеренная в отсутствие гидрируемого вещества.

Влияние гидрируемого вещества на скорость переноса водорода через мембрану, а также высокая селективность мембранных катализаторов проявились и в гидрировании диеновых углеводородов [32—36]. Как уже упоминалось, на мембранном катализаторе из сплава Pd—10% Ru при 379 К циклопентадиен количественно гидрируется с образованием 92% циклопентена и 8% циклопентана [15]. Сравнение результатов гидрирования при подаче водорода диффузией через мембрану и в смеси с циклопентадиеном [32] показало, что в первом случае при тех же условиях обеспечивается гораздо большая селективность η по циклопентену при высоких конверсиях циклопентадиена (рис. 24). Даже большой избыток водорода в зоне гидрирования при подаче его в смеси с циклопентадиеном

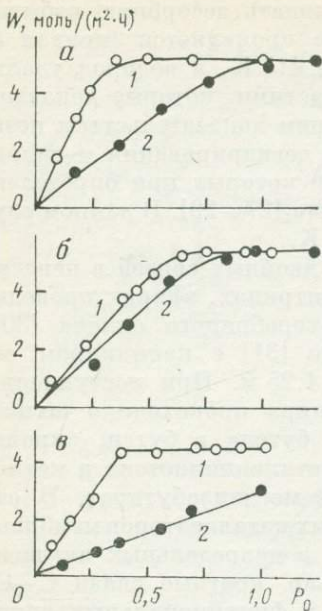


Рис. 25. Зависимость скорости гидрирования пентадиена (*a*), изопрена (*б*) и циклопентена (*в*) от соотношения исходных парциальных давлений водорода и углеводорода (P_0) при 403 К [33]

Подача водорода в зону гидрирования через мембранный катализатор (1) и в смеси с парами углеводорода (2)

не приводил к столь полному превращению циклопентадиена, как диффузия водорода через катализатор.

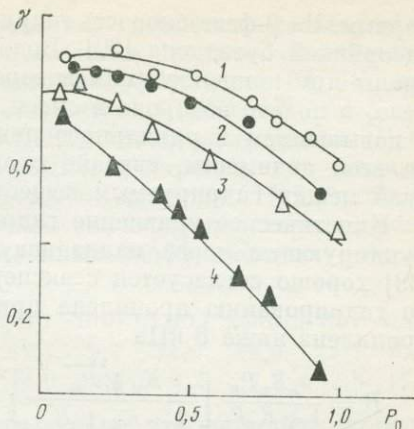
Преимущества диффузионной подачи водорода были показаны и при гидрировании на мембранном катализаторе диеновых углеводородов C_5 — пентадиена-1,3 и изопрена [33]. При подаче водорода через катализатор скорость гидрирования пентадиена и изопрена соответственно в 2,4 и 1,4 раза больше, чем при подаче водорода в смеси с исходным углеводородом (рис. 25). Предполагалось [33], что неодинаковое увеличение скорости гидрирования при подаче водорода через мембранный катализатор связано с различной адсорбируемостью гидрируемых углеводородов. Найденные [34] относительные адсорбционные коэффициенты изопрена и пентадиена-1,3 подтвердили это предположение. Гипотезу [33] о том, что при подаче водорода через катализатор быстрее гидрируется более прочно адсорбируемое вещество, подтвердили и опыты с циклопентеном [35]. Наибольшее возрастание скорости гидрирования при переходе к мембранному способу подачи наблюдалось именно для циклопентена, что хорошо согласовывалось с максимальной среди углеводородов C_5 величиной его относительного адсорбционного коэффициента.

При гидрировании диеновых углеводородов C_5 на мембранном катализаторе из палладий-рутениевого сплава было обнаружено [36], что количество водорода, вступающего в реакцию гидрирования, превышает количество водорода, проникающего при тех же условиях через мембранный катализатор в поток инертного газа. Доля использования водорода, дополнительно перешедшего через

При гидрировании диеновых углеводородов C_5 на мембранном катализаторе из палладий-рутениевого сплава было обнаружено [36], что количество водорода, вступающего в реакцию гидрирования, превышает количество водорода, проникающего при тех же условиях через мембранный катализатор в поток инертного газа. Доля использования водорода, дополнительно перешедшего через

Рис. 26. Зависимость доли водорода γ , дополнительно прошедшего через мембранный катализатор во время реакции гидрирования углеводородов C_5 , от соотношений исходных парциальных давлений водорода и углеводородов в газовой фазе в зоне гидрирования [36]

1 — циклопентен; 2 — пентадиен; 3 — циклопентадиен; 4 — изопрен



мембранный катализатор, в гидрировании разных углеводородов γ различна и повышается с увеличением их относительных адсорбционных коэффициентов (рис. 26).

Соотношение скоростей переноса водорода через палладиевую мембрану и гидрирования на ее выходной поверхности бутадиена [37] и этилена [38] исследовано при варьировании парциальных давлений гидрируемых веществ. Скорость гидрирования на мембране в условиях существования α -фазы системы палладий—водород пропорциональна квадратному корню из давления водорода у входной стороны мембраны. С повышением давления гидрируемого вещества скорость гидрирования возрастает до тех пор, пока обеспечивается перенос через мембрану достаточного количества водорода. Скорости гидрирования при подаче водорода через мембрану и в смеси с этиленом совпадали [38]. Гидрирование бутадиена диффундирующим водородом протекало в 10 раз быстрее, чем при подаче углеводорода в смеси с водородом [39]. Можно предположить, что отсутствие мембранного эффекта в случае этилена и наличие его при гидрировании бутадиена связано с различием адсорбционных коэффициентов.

Большое значение адсорбционной конкуренции между водородом и 1,3-бутадиеном подтверждается в работе [39] еще и тем, что при подаче бутадиена и водорода в смеси порядок реакции по реагентам зависит от степени насыщенности палладия водородом. На β -фазе гидрида палладия реакция имела первый порядок по 1,3-бутадиену и нулевой по водороду. Наоборот, в случае α -фазы порядок реакции по бутадиену был нулевым, а по водороду

первым. На β -фазе скорость гидрирования лимитировалась адсорбцией бутадиена [39]. Водородопроницаемость мембраны при концентрациях водорода, соответствующих α -фазе, и подаче водорода в смеси с бутадиеном снижалась с повышением парциального давления диена, что тоже, по всей видимости, связано с адсорбционной конкуренцией между гидрируемым веществом и водородом.

Кинетическое уравнение гидрирования олефинов диффундирующим через палладиевую мембрану водородом [39] хорошо согласуется с экспериментальными данными по гидрированию пропилена при парциальном давлении пропилена ниже 8 кПа

$$R = \frac{k_B K_B P_B}{1 + K_B P_B} \left[\frac{K_H \sqrt{P_H}}{1 + K_H \sqrt{P_H}} \right]^2,$$

где k_B — константа скорости гидрирования; K_B — адсорбционный коэффициент олефина; K_H — адсорбционный коэффициент водорода; P_B — парциальное давление олефина; P_H — парциальное давление водорода в зоне гидрирования.

При более высоких парциальных давлениях пропилена экспериментальное значение скорости гидрирования превышает расчетное, что, по-видимому, обусловлено «сверхравновесной» концентрацией водорода на поверхности при его подаче через мембрану [39].

Сходное по форме уравнение было выведено ранее [40] для гидрирования циклических полиолефинов C_7 — C_{12} на мембранном катализаторе из палладий-рутениевого сплава

$$W = \frac{kbP_{yB}aP_{H_2}}{(1 + bP_{yB})(1 + \sqrt{aP_{H_2}})^2},$$

где W — скорость реакции; k — константа скорости; b и a — адсорбционные коэффициенты углеводорода и водорода соответственно; P_{yB} и P_{H_2} — парциальные давления углеводорода и водорода соответственно.

Это уравнение было получено при следующих предположениях: 1) лимитирующей стадией гидрирования является присоединение первого атома водорода к адсорбированной молекуле при адсорбционном равновесии реагентов; 2) гидрирование исходных полиенов и промежуточных олефинов происходит на одних и тех же центрах по одному механизму; 3) каталитически активны только центры, на которых находится атомарно-адсорбированный водород; 4) адсорбция насыщенных углеводородов

пренебрежимо мала. Уравнение удовлетворительно согласовывалось с экспериментальными данными по зависимости скорости гидрирования циклопентадиена (ЦПД), циклогептатриена (ЦГТ), циклооктена (ЦОЕ), 1,3- и 1,5-циклооктадиена (1,3- и 1,5-ЦОД), циклооктатетраена (ЦОТ) и циклододекатриена (ЦДДТ) от парциальных давлений гидрируемого углеводорода и водорода. Найденные по экспериментальным данным значения констант скорости гидрирования и адсорбционных коэффициентов углеводородов приведены ниже.

Углеводород	ЦПД	ЦГТ	ЦОЕ	1,3-ЦОД	1,5-ЦОД	ЦОТ	ЦДДТ
$k, 10^{-4}$ моль/(м ² ·с)	27,0	11,4	9,7	24,0	19,0	12,2	10,0
$b, 10^{-3}$, гПа ⁻¹	5,6	14,0	14,4	6,2	7,8	12,5	15,0

Из приведенных данных видно, что константа скорости гидрирования уменьшается с увеличением числа углеродных атомов в кольце при одном и том же количестве двойных связей и проходит через максимум при возрастании числа двойных связей от одной до четырех в молекуле, содержащей восемь углеродных атомов. Адсорбционный коэффициент увеличивается с ростом размера кольца при постоянном количестве двойных связей в нем.

Адсорбционные коэффициенты 1,3- и 1,5-ЦОД и ЦОТ по ЦПД были независимо найдены [40] методом конкурирующих реакций [41] и оказались равными 2,8; 3,6 и 5,8 соответственно. Как видно из сопоставления приведенных выше данных, имеется удовлетворительное соответствие соотношений этих величин, найденных разными способами:

$$2,8 : 3,6 : 5,8 \approx 6,2 : 7,8 : 12,5.$$

Скорость гидрирования циклических полиенов при подаче водорода в зону гидрирования диффузией через мембрану больше, чем при подаче водорода в смеси с углеводородом, причем она пропорциональна величине адсорбируемости гидрируемого углеводорода и степени заполнения поверхности этим веществом [42]. Как и для других объектов гидрирования (см., например [36]), общее количество водорода, переносимое в зону гидрирования в ходе реакций циклических полиолефинов, превышает количество водорода, переносимое в инертный газ, и зависит от числа двойных связей в углеводороде. Для ЦОЕ это превышение при температуре 403 К составляет 40%, для 1,3- и 1,5-ЦОД — 70%, для ЦГТ и ЦДДТ — 80%, а для ЦОТ — 130%.

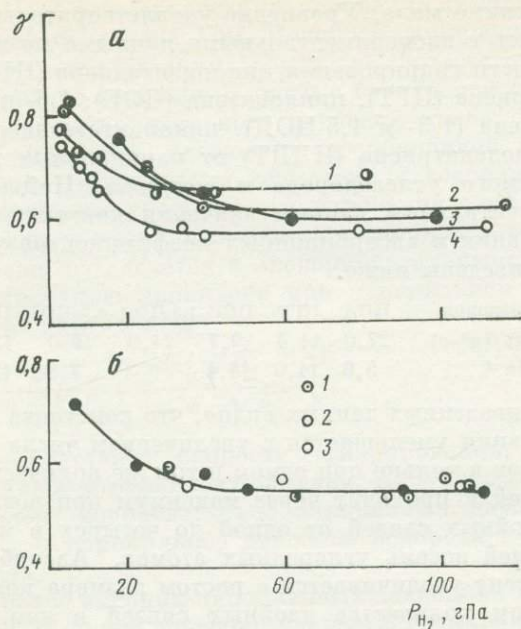


Рис. 27. Зависимость доли водорода γ , извлекаемого дополнительно из объема катализатора, от парциального давления водорода, подаваемого в зону реакции диффузией через мембранный катализатор [40]

a — гидрирование 1,5-ЦОД (1), ЦДДТ (2), ЦГТ (3), 1,3-ЦОД (4) при $P_{UV} = 33,3$ гПа;

б — гидрирование ЦОТ при $P_{ЦОТ} = 33,3$ (1); 66,5 (2); 106,4 гПа (3), темные точки)

Особенностью водородопроницаемости мембраны в условиях гидрирования является также возрастание количества перенесенного водорода с ростом парциального давления гидрируемого вещества в интервале парциальных давлений углеводорода, отвечающих первому порядку реакции по гидрируемому веществу. Симбатное возрастание скорости гидрирования и количества перенесенного водорода показывает, что дополнительный перенос водорода обусловлен потреблением в реакцию гидрирования водорода из объема мембраны. Доля водорода, дополнительно вовлекаемого в реакцию гидрирования при диффузионной подаче в зону реакции нулевого порядка по водороду, не зависит от парциального давления углеводорода и водорода (рис. 27) и возрастает с ростом адсорбционного коэффициента гидрируемого вещества (см. рис. 27 и данные на стр. 171).

Сорбированный мембранным катализатором водород необходим не только для гидрирования, но и для изомеризации. На пробирке из палладий-серебряного сплава при 573 К не происходило изомеризации бутена-1 и *транс*-бутена-2 до тех пор, пока внутрь пробирки не вводили водород [43]. После введения водорода происходила быстрая изомеризация бутенов, а при дальнейшем увеличении количества продифундировавшего водорода начинала преобладать гидрогенизация бутенов до бутана. Вероятно, первой стадией изомеризации бутенов является присоединение атома водорода к молекуле олефина, затем происходит отщепление атома водорода с образованием изомерного бутена [43].

Роль хемосорбированного водорода в гидрировании и изомеризации бутенов была показана также на примере превращения бутенов на мембранах из фольг бинарных сплавов палладия с рутением и сурьмой [44]. Водородопроницаемость этих сплавов при температуре 473 К снижалась с ростом концентрации бутенов в смеси с водородом вследствие прочной адсорбции олефинов, а при определенном содержании олефинов перенос водорода через мембрану прекращался полностью. Гидрирование бутенов прекращалось еще до полной потери водородопроницаемости, а изомеризация — одновременно с прекращением водородопроницаемости. Это означает, что молекулярный водород, имеющийся в газовой фазе, не вызывает ни гидрирования, ни изомеризации бутенов, адсорбированных на поверхности мембраны. Если же в этот момент водород подается к каталитической поверхности дополнительно диффузией через мембрану, то происходит изомеризация, но не гидрирование, т. е. для изомеризации требуется, очевидно, меньшее соотношение поверхностных концентраций водорода и олефинов, чем для гидрирования.

Как уже было показано выше, преимущества мембранного режима гидрирования проявляются в наибольшей степени при подаче водорода через катализатор со скоростью, близкой к скорости потребления водорода в реакции. Перенос водорода с большей скоростью увеличивает количество десорбирующегося водорода и приближает реакцию к режиму, соответствующему подаче реагентов в смеси. Действительно, при гидрировании бензола на трубке из сплава Pd—10% Ni при небольших значениях соотношения парциальных давлений водорода и бензола поступление водорода через мембрану увеличивало скорость гидрирования, измеренную в проточно-циркуляци-

онном режиме, а при больших — уменьшало, вследствие вытеснения части бензола с поверхности катализатора [45].

Проницаемость водорода через палладий-никелевый сплав мало зависит от адсорбции паров циклогексана, но сильно убывает при адсорбции паров бензола. Наряду с циклогексаном продуктом гидрирования был циклогексен, термодинамически неустойчивый в присутствии водорода. В проточном режиме скорость образования циклогексена возрастала, а скорость образования циклогексана с уменьшением на порядок времени контакта не изменялась, что может быть обусловлено понижением вероятности повторной адсорбции и гидрирования образовавшегося циклогексана [46]. Отравление катализатора бензолом в различной степени сказывалось на скорости образования циклогексана и циклогексена. Например, при температуре 453 К после двухчасового опыта скорость образования циклогексана уменьшалась в 20 раз, а скорость образования циклогексена менее чем в 2 раза. Это позволило предположить, что гидрирование бензола в циклогексан и циклогексен происходит на разных участках поверхности катализатора [47].

При гидрировании нафталина на мембранах из ряда сплавов на основе палладия высокая адсорбируемость нафталина приводила к снижению водородопроницаемости катализаторов и обуславливала необходимость создания больших избытков водорода в газовой фазе для гидрирования [48]. Однако на наиболее активных катализаторах из бинарных сплавов Pd с 15% Rh и 5% Re в ходе гидрирования наблюдалось усиление переноса водорода через мембрану по сравнению с диффузией в поток инертного газа. В опытах на менее активных, чем палладий-родиевый и палладий-ренийевый катализаторы, мембранах из сплавов палладия с никелем и индием удавалось получить термодинамически неустойчивый в водороде 1,2-дигидронафталин. Однако он образовывался только на свежих, не бывших в контакте с углеводородами образцах. При достижении стационарной активности, превышающей активность исходных мембран, 1,2-дигидронафталин в продуктах гидрирования не обнаруживался. По-видимому, на более активных мембранных катализаторах образующийся 1,2-дигидронафталин подвергается дальнейшему гидрированию, не успевая десорбироваться.

Гидродеметилирование 1,6-диметилнафталина на мембранном катализаторе из сплава Pd—10% Ni при темпе-

ратурах 743—833 К с наибольшей скоростью протекало при создании в зоне гидрирования соотношения диметилнафталин : водород, равного 1 : 3,7 [49]. При дальнейшем повышении концентрации водорода скорость деметилирования не изменяется. В продуктах реакции преобладает α -метилнафталин, т. е. метильная группа в β -положении отщепляется легче, чем в α -положении, и гидродеметилирование не осложнено изомеризацией α -метилнафталина в β -метилнафталин.

Возможность использовать водородопроницаемые катализаторы для гидрирования оксидов углерода показана в серии работ [50—58]. Нанесение на выходную для водорода поверхность слоя никеля или рутения значительно увеличивает конверсию диоксида углерода по сравнению с малоактивным катализатором из сплава Pd—6% Ru. Скорость гидрогенизации диоксида углерода в метан водородом, диффундирующим через мембрану, при температурах до 723 К почти вдвое больше, чем при подаче смеси водорода с диоксидом углерода при прочих равных условиях. При гидрогенизации монооксида углерода на палладий-рутениевом мембранном катализаторе подача водорода диффузией через мембрану снижает скорости образования метана и этана, но примерно в 3 раза повышает скорость образования этилена по сравнению со способом подачи водорода в смеси с монооксидом углерода [58]. Использование мембранного катализатора из палладий-никелевого сплава при гидрогенизации монооксида углерода позволяет повысить скорости образования всех углеводородсодержащих продуктов относительно скорости их образования при подаче водорода и монооксида углерода в смеси. Наблюдаемые различия скоростей образования продуктов гидрогенизации при разных способах подачи водорода в зону реакции объясняются [58] различным соотношением адсорбированных форм водорода $H^{+\delta}$ и $H^{-\delta}$, а также особыми свойствами водорода, поступающего из объема палладиевого сплава на поверхность.

В рассмотренных выше реакциях гидрируемое вещество адсорбировалось на катализатор из газовой фазы. Не менее важны жидкофазные реакции гидрирования. Эти реакции можно успешно проводить на водородопроницаемых мембранных катализаторах и без использования катализатора в качестве катода, на котором образуется водород [20, 21, 59, 60].

Совокупность перечисленных факторов свидетельствует о повышении эффективности жидкофазного гидри-

рования при использовании мембранных катализаторов. Важным преимуществом мембранных катализаторов жидкофазного гидрирования перед применяемыми в настоящее время является облегчение переноса водорода из газовой фазы на поверхность катализатора. Растворимость водорода в воде и большинстве жидких органических веществ при 373 К и атмосферном давлении в десятки тысяч раз меньше, чем в палладии, а коэффициент диффузии водорода в жидкостях только в 100 раз выше,

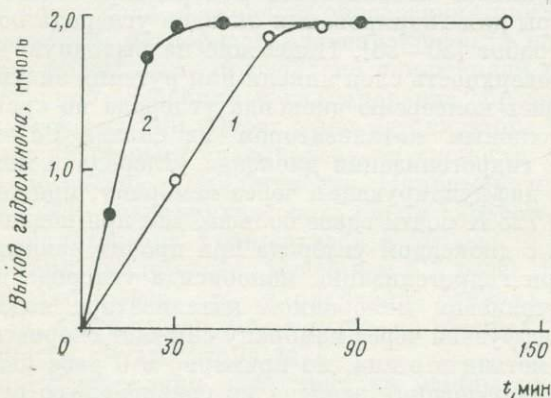


Рис. 28. Кинетика гидрирования хинона на палладиевом мембранном катализаторе в виде фольги толщиной 0,10 (1) и 0,02 мм (2) [61]

чем в палладии, поэтому поток водорода через палладий оказывается на два десятичных порядка большим, чем через слой жидкости той же толщины. Слой жидкости, через который проходит водород в обычных реакторах жидкофазного гидрирования, в десятки раз толще стенок трубок из палладиевых сплавов (0,1 мм), которые при наружном диаметре 1 мм выдерживают перепад давления 10^7 Па.

Изучение жидкофазного гидрирования хинона в бутанольном растворе на мембранных катализаторах из палладия и сплава Pd — 10% Ru [61] показало, что в статическом циркуляционном режиме степень превращения хинона в гидрохинон составляет 0,98. Побочных продуктов не обнаружено. Увеличение скорости поступления водорода через палладиевую фольгу при уменьшении ее толщины от 0,1 до 0,02 мм повысило скорость гидрирования почти в 3 раза (рис. 28). По-видимому, в случае

гидрирования на мембране толщиной 0,1 мм скорость реакции лимитируется диффузией водорода через мембрану.

При уменьшении толщины мембраны в 5 раз поток водорода через мембрану возрастает, повышая поверхностную концентрацию водорода и скорость гидрирования. Если бы скорость гидрирования продолжала лимитироваться диффузией водорода через мембранный катализатор, то она возросла бы в 5 раз. Возрастание скорости реакции только в 3 раза позволяет предположить, что теперь лимитирующей стадией стала не диффузия водорода, а собственно поверхностная реакция. Дальнейшее уменьшение толщины мембраны, очевидно, не повысит скорость гидрирования. Интересно отметить сходство кривых рис. 28 с кривыми рис. 25, полученными для газофазного гидрирования диеновых углеводородов при разных способах подачи водорода на поверхность мембраны. Несмотря на различие жидкофазных и газофазных процессов на мембранных катализаторах, характер зависимостей в обоих случаях определяется изменением поверхностной концентрации водорода при переходе от кривой 1 к кривой 2. Однако причины такого изменения в этих двух случаях различны: в газофазном процессе повышение поверхностной концентрации водорода связано с исключением адсорбционной конкуренции, а в жидкофазном — с уменьшением толщины мембраны.

На мембранном катализаторе в виде трубки с толщиной стенок 0,1 мм из сплава Pd — 10% Ni, в которую подавали водород при давлении $4 \cdot 10^5$ Па, 2-метилнафтохинон в растворе уксусного ангидрида при температуре 405—408 К превращается в 2-метилнафтогидрохинон-1,4, который немедленно этерифицируется в 2-метил-1,4-диацетоксинафталин-1,4 (витамин K₄) с выходом 95%. Производительность катализатора равна 0,8 кг с 1 м² поверхности катализатора в час, побочные продукты не образуются [62]. Применяющийся в настоящее время в промышленности способ получения витамина K₄ включает следующие операции: 1) гидрирование 2-метилнафтохинона-1,4; 2) отфильтровывание катализатора от продуктов гидрирования; 3) очистка 2-метилнафтогидрохинона-1,4; 4) ацетилирование 2-метилнафтогидрохинона-1,4. Высокая активность и коррозионная устойчивость мембранного катализатора позволяют заменить все эти операции одной.

Нанесенные палладиевые катализаторы при снижении

их активности не регенерируют, а после извлечения палладия готовят катализаторы заново. Мембранные катализаторы можно регенерировать в реакторе. Даже без извлечения 2-бутиндиола-1,4 из его 30%-ного технического раствора получен 2-бутендиол с селективностью 0,98 при производительности 0,25 кг (3 моль) с 1 м²/ч [63]. Выход *цис*-2-бутендиола, который может найти применение в витаминной промышленности, в 30 раз больше, чем *транс*-изомера.

Гидрирование ряда непредельных алифатических спиртов в жидкой фазе на мембранах из бинарных сплавов Pd—Ni и Pd—Ru показало, что в гидрировании ацетиленовых и этиленовых спиртов наиболее активен сплав Pd—6% Ru [63], который проявляет также наивысшую селективность в отношении гидрирования тройной связи в двойную. Скорости гидрирования спиртов не лимитируются диффузией гидрируемого вещества, так как на скорость гидрирования не влияет ни перемешивание в статическом реакторе, ни изменение линейной скорости потока в проточном реакторе. Скорость переноса водорода через мембрану также не лимитирует скорость гидрирования, поскольку скорости гидрирования отличающихся по структуре ацетиленовых и этиленовых спиртов различны. Кроме того, показано, что скорости гидрирования бутиндиола и дегидролиналоола на мембранном катализаторе из сплава Pd—10% Ru не зависят от толщины мембраны в пределах 0,02—0,1 мм.

При подаче водорода через мембранный катализатор из сплава Pd—6% Ru бутандиол появлялся в продуктах гидрирования бутиндиола-1,4 только после превращения 85% исходного вещества. Этот факт и опыты с добавками пиридина позволили сделать вывод об отсутствии прямого гидрирования тройной связи в простую. Если же водород подавали барботажем через водный раствор бутиндиола, то бутандиол появлялся в продуктах с самого начала реакции, но в количестве, в 4 раза меньшем, чем на обычных катализаторах. Эти результаты были объяснены [64] тем, что селективное гидрирование ацетиленовой связи бутиндиола в этиленовую идет за счет водорода, растворенного в приповерхностном слое палладиевого сплава, а превращение ацетиленовой связи непосредственно в простую связь обусловлено наличием на поверхности катализатора адсорбированных, возможно, молекулярных форм водорода.

Роль растворенного в палладиевом сплаве водорода

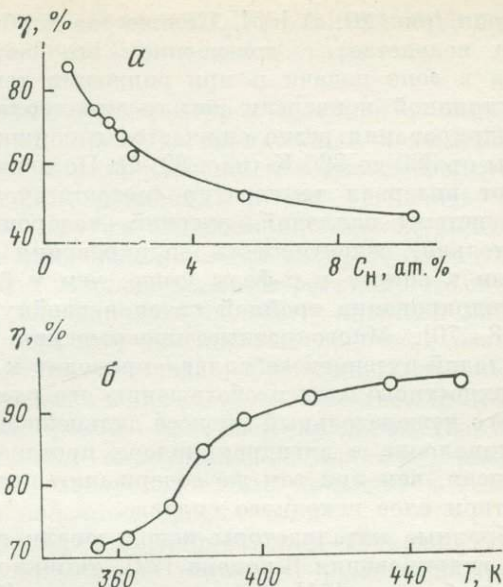


Рис. 29. Зависимость селективности η гидрирования дегидролиналоола на мембранном катализаторе из сплава Pd—Ru от содержания водорода в катализаторе (а) [65] и от температуры (б) [66]

Конверсия дегидролиналоола во всех опытах 90%

в селективном гидрировании ацетиленовых спиртов изучали [65] на примере гидрирования дегидролиналоола в линалоол на мембранном катализаторе из сплава Pd—6% Ru. После достижения стационарного режима гидрирования водородом, непрерывно подаваемым внутрь трубки из палладий-рутениевого сплава, подачу водорода в трубку прекращали, а выход из нее закрывали и следили за изменением концентраций продуктов гидрирования водородом, который был сорбирован катализатором и находился в газовой фазе внутри трубки. Гидрирование проводили в среде *n*-октана, этанола, *n*-бутанола и изоамилового спирта. Селективность реакции по линалоолу во всех растворителях была на 10% ниже, чем без растворителя, по-видимому, вследствие сольватации реагентов и нивелирования за счет этого различий в адсорбционных коэффициентах ацетиленового и этиленового спиртов.

При постоянной температуре повышение содержания водорода в мембранном катализаторе приводит к снижению селективности гидрирования дегидролиналоола

в линалоол (рис. 29, а) [65]. Количество сорбированного водорода возрастает с повышением его парциального давления в зоне подачи и при снижении температуры. При постоянной конверсии дегидролиналоола селективность гидрирования резко снижается с понижением температуры от 380 до 360 К (рис. 29, б). По данным работы [67], этот интервал температур соответствует переходу α -фазы системы палладий—рутений—водород в β -фазу. Следовательно, селективность гидрирования ацетиленовой связи в спирте у α -фазы выше, чем у β -фазы, как и при гидрировании тройной связи в двойную в ацетилене [68—70]. Многократные превращения гидридных фаз палладий—рутениевого сплава приводят к перестройке поверхностного слоя и обогащению его рутением [71], после чего нежелательный процесс дальнейшего гидрирования линалоола в дигидролиналоол протекает в меньшей степени, чем при том же содержании рутения в поверхностном слое исходного сплава.

Мембранные катализаторы использовали для жидкофазного гидрирования β -иона [72], дициклопентадиена [73], нитробензола [74], 2,4-динитрофенола [75], примесей в терефталевой кислоте [76] и ряда нитрилов [77]. В отличие от известных методов жидкофазного гидрирования селективность получения целевых продуктов обеспечивается не за счет адсорбции на катализаторе каталитических ядов, а в результате регулирования количества сорбированного мембранным катализатором водорода. Это дает возможность создавать непрерывные, практически безотходные процессы избирательного гидрирования.

В промышленности жидкофазное гидрирование осуществляют на нанесенных и скелетных металлических катализаторах, которые при длительном использовании диспергируются и уносятся продуктами реакции. Это требует отфильтровывания катализатора, что приводит к потерям как катализатора, так и продуктов реакции. Мельчайшие частицы катализатора нередко остаются в продуктах гидрирования, что особенно нежелательно при синтезе витаминов и фармацевтических препаратов. Многие катализаторы гидрирования после отделения от жидкости становятся пирофорными. Мембранные катализаторы в виде фольги и тонкостенных трубок из сплавов на основе палладия свободны от этих недостатков. Диспергирования сплавов не наблюдалось при эксплуатации в течение свыше тысячи часов.

6.2.2. ДЕГИДРИРОВАНИЕ С УДАЛЕНИЕМ ВОДОРОДА ЧЕРЕЗ МЕМБРАННЫЙ КАТАЛИЗАТОР

На обычных катализаторах реакции с выделением водорода, в том числе дегидрирование и дегидроциклизацию, ведут с разбавлением исходного вещества или при пониженном давлении, чтобы увеличить степень превращения. Другим способом повышения выхода продуктов дегидрирования является избирательное удаление образующегося водорода из зоны реакции, что повышает скорость и селективность целевого процесса благодаря подавлению обратной и некоторых побочных реакций.

Для удаления водорода, образующегося при дегидрировании, можно использовать вещество, взаимодействующее с водородом, например кислород [78, 79] или N_2O [80]. Однако окислители не являются инертными в отношении углеводородов, что приводит к появлению целого ряда побочных продуктов.

Интенсификация дегидрирования возможна также в присутствии акцепторов водорода, подвергающихся гидрированию, например этилена и пропилена [81]. Положительный эффект от введения этилена в концентрации 3,5% наблюдался при дегидрировании бутана при 803 К. Акцептором водорода, образующегося при дегидрировании, может служить и кислород кристаллической решетки оксидного катализатора [82, 83¹].

В патенте [84] предложено помещать в зону дегидрирования перегородку, изготовленную из материала, являющегося переносчиком кислорода. С другой стороны перегородки подают поток газа, содержащего кислород. Кислород диффундирует через перегородку, окисляя вещество — переносчик кислорода. Одновременно водород, образующийся при дегидрировании, диффундирует в перегородку, окисляется до воды, восстанавливая материал перегородки. В пористой перегородке устанавливается градиент концентрации кислорода, которая снижается по мере приближения к зоне дегидрирования, причем в самой зоне дегидрирования кислород отсутствует. В таком реакторе с пористой перегородкой из оксида хрома при температуре 505 К конверсия бутана составила 22,5 мол. % при селективности по бутенам 95%. Без пористой перегородки превращения бутана в тех же условиях не происходило.

Повышение выхода продуктов дегидрирования достигается и при удалении водорода через инертную пористую

перегородку. При дегидрировании циклогексана на алюмоплатиновом катализаторе был использован реактор из двух коаксиальных трубок: внутренней из пористого стекла, куда загружали катализатор и подавали реакционную смесь, и внешней — из непористого стекла [85]. Между трубками подавали азот. При температуре 488 К конверсия в реакторе с пористой мембраной (80%) превосходит равновесную конверсию в непористой трубке (35%), в которой конверсия 80% достигается лишь при температуре 528 К. Скорость реакции можно повысить более чем в 2 раза при снижении скорости потока во внутренней трубке и увеличении скорости потока азота в пространстве между трубками.

Непористые мембраны в виде тонкостенных серебряных трубок были предложены [86] для окисления диффундирующим через них кислородом водорода, образующегося при дегидрировании органических веществ на алюмохромовом или другом катализаторе, помещенном в межтрубное пространство реактора. При температуре 780 К и давлении 1,2 атм 20% бутана превращалось в бутadiен. В тех же условиях, но без серебряных трубок глубина дегидрирования бутана составляла всего 0,5%. Вероятно, водород окисляется диффундирующим кислородом в зоне дегидрирования [86]. Однако необходимо учесть (на это указывалось в обзоре [87]), что в условиях опытов скорость диффузии водорода через стенки серебряных трубок в 3 раза выше скорости диффузии кислорода. Поэтому окисление водорода происходит главным образом на внутренней, омываемой воздухом поверхности трубок. Диффузия кислорода в зону дегидрирования привела бы к окислению не только водорода, но и бутенов и бутadiена, что снизило бы селективность процесса по бутadiену.

Более проницаемый для водорода, чем серебро, сплав Pd—25% Ag предложен для выведения водорода из зоны конверсии метана в смеси с водяным паром при температуре 723 К на никелевом катализаторе [88]. Катализатором служил оксид хрома, нанесенный на оксид алюминия, а каталитическим действием значительно меньшей поверхности трубок из палладиевого сплава можно пренебречь. Однако сплавы палладия катализируют процессы глубокого дегидрирования углеводородов, которые могут приводить к образованию на их поверхности углеродистых отложений, снижающих, как показано в разд. 5.3, водородопроницаемость мембран. По данным патента [89],

мембрана из сплава Pd—25% Ag при 723 К в течение 30 мин полностью теряет проницаемость для водорода при наличии в нем 15 об. % этилена. Предлагается [89, 90] повышать устойчивость водородопроницаемости мембран в присутствии продуктов дегидрирования углеводородов обработкой поверхности летучими соединениями кремния, титана или олова. Другим способом достижения устойчивой водородопроницаемости является изменение природы второго компонента палладиевого сплава, из которого изготовлена мембрана.

Были опробованы [91] мембраны из различных палладиевых сплавов для удаления водорода при дегидрировании бутана на алюмохромовом катализаторе. Одновременно исследовалось изменение водородопроницаемости мембран в процессе дегидрирования. Водородопроницаемость мембран из бинарных сплавов палладия с рутением и сурьмой не зависит от присутствия бутана, а в присутствии бутенов снижается в тем большей степени, чем выше адсорбируемость непредельных углеводородов на мембране. Последняя зависит от природы второго компонента сплава. Показано [91], что удаление водорода, образующегося при дегидрировании бутана на алюмохромовом катализаторе, через мембраны из сплавов палладия в поток инертного газа повышает конверсию бутана на 10—15% по сравнению с достигаемой без выведения водорода. Окисление водорода, диффундирующего через мембрану из сплава Pd—10% Ru, дополнительно повышает выход бутадиена и селективность по нему.

В приведенных выше примерах катализатором дегидрирования является одно вещество, а мембрана изготовлена из другого. Совместить функции мембраны и катализатора в одном материале позволяет достаточно высокая дегидрирующая активность палладиевых сплавов, показанная в разд. 5.3.

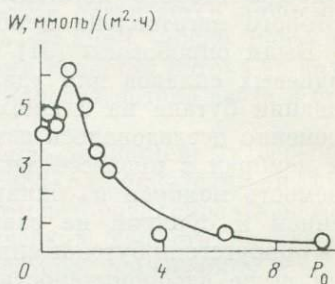
Например, на трубке из сплава Pd—10% Ni, внутрь которой подавали изопентан, а снаружи — инертный газ, выход изопрена при температуре 861 К составил 18,6% пропущенного изопентана, а выход изоамиленов — 10,5% [92].

Исследование превращений бутена-1 и *транс*-бутена-2 на мембранном катализаторе из сплава Pd—25% Ag показало [93], что удаление водорода из зоны реакции диффузией через мембрану в вакуум приводит к быстрому дегидрированию бутана, однако при полном удалении водорода с поверхности реакция прекращается и катали-

затор теряет активность. Восстановить активность катализатора можно только, подавая водород в зону реакции диффузией через мембрану. Такое отравление катализатора объясняется [93] прочной адсорбцией олефинов на поверхности мембраны в отсутствие водорода.

Положительное влияние небольших количеств водорода на скорость дегидрирования показано и при дегидрировании изоамиленов на мембранном катализаторе

Рис. 30. Зависимость скорости дегидрирования изоамиленов на сплаве Pd — Ni от соотношения исходных парциальных давлений водорода и углеводородов при температуре 723 K [94]



в виде трубки из сплава Pd—10% Ni [94]. Внутри трубки подавали смесь паров изоамилена с аргоном, а вдоль ее внешней поверхности — аргон. Как видно из рис. 30, повышение соотношения парциальных давлений водорода и изоамилена до единицы увеличивает скорость дегидрирования, а дальнейшее обогащение смеси водородом подавляет реакцию.

Дегидрирование циклогексана изучалось на проницаемой только для водорода пробирке из сплава Pd—25% Ag [95]. При быстром выведении водорода через катализатор образовывался циклогексен, а полное удаление водорода прекращало дегидрирование. Это было объяснено участием в лимитирующей стадии реакции адсорбированных на поверхности мембраны атомов водорода. Бензол был найден в продуктах реакции после длительного контакта смеси реагентов с мембранным катализатором.

При дегидроциклизации *n*-гексана на мембранном катализаторе в виде трубки из сплава Pd—10% Ni [96] было установлено, что удаление диффузией до 80% водорода, образующегося при дегидроциклизации, увеличивает выход бензола, а более полное освобождение поверхности мембранного катализатора от водорода путем подачи вдоль другой его поверхности воздуха снижает выход бензола. Для дегидроциклизации, как и для дегид-

рирования алканов, олефинов и нафтенов, необходима определенная концентрация водорода на поверхности.

На мембранных катализаторах из бинарных сплавов палладия с рутением и никелем проводили дегидрогенизацию изопропанола в ацетон [97] в проточных условиях. Водород, выделявшийся в реакции, диффундировал через мембранный катализатор и удалялся потоком азота. Наиболее активными катализаторами оказались палладий и его сплав с 10% Ru. При дегидрировании циклогександиола-1,2 самым активным из исследованных катализаторов оказался сплав палладия с родием [98], на котором 95%-ное превращение в пирокатехин было достигнуто без образования фенола, получающегося при использовании обычных катализаторов.

Таким образом удаление водорода через мембраны, избирательно проницаемые для водорода, повышает скорость дегидрирования алканов, олефинов и нафтенов, а в ряде случаев увеличивает селективность образования целевых продуктов. Побочные процессы, например, закоксовывание катализатора, при этом сводятся к минимуму как за счет регулирования поверхностной концентрации водорода, так и введением в материал мембраны компонентов, ингибирующих закоксовывание. Еще большие скорости удаления водорода через мембрану, а следовательно и скорости дегидрирования, достигаются при связывании диффундирующего водорода за счет реакции с о способным к гидрированию веществом.

6.3. СОПРЯЖЕНИЕ РЕАКЦИЙ НА МЕМБРАННЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Преимущества мембранного катализатора ярче всего проявляются, когда на одной его стороне идет реакция с выделением вещества, проникающего через катализатор и вступающего на другой его поверхности в реакцию. Явление сопряжения реакций на мембранных катализаторах было открыто в 1964 г. [99]. Тогда же были указаны три вида сопряжения каталитических реакций на мембранах [3, 4]: энергетическое, термодинамическое и кинетическое, которые могут проявляться как отдельно, так и в сочетании друг с другом.

1. В отсутствие переноса реагентов через катализатор тепло, выделяющееся при любой экзотермической реакции, которая идет на одной поверхности катализатора,

может быть использовано для проведения на другой поверхности катализатора любой эндотермической реакции. Для такого (энергетического) сопряжения каталитических процессов может быть использован всякий катализатор, имеющий достаточную теплопроводность.

2. В случае переноса через катализатор вещества, которое образуется в результате реакции на одной поверхности катализатора и расходуется при реакции, проводимой на другой поверхности, термодинамические равновесия обеих реакций будут сдвигаться, а степени превращения — возрастать. Для такого (термодинамического) сопряжения реакций необходим катализатор, проникаемый только для выбранного вещества.

3. Если вещество, образующееся на одной стороне катализатора и расходуемое на другой его стороне, переносится через катализатор в активном, например в атомарном, состоянии, то возможно особое — кинетическое — сопряжение реакций. Для удаления этого вещества с поверхности катализатора, где оно образуется, уже не требуется стадий рекомбинации и десорбции, а для вступления его в реакцию на другой поверхности катализатора не нужна активация. Эти виды сопряжения каталитических процессов могут проявляться как порознь, так и в сочетании друг с другом.

Примером сопряжения каталитических реакций является использование водорода, образующегося при реакции на одной стороне перегородки из палладия или его сплава, для проведения на другой стороне перегородки реакции с присоединением водорода. Термодинамические расчеты показали [4], какие реакции с присоединением водорода возможны при температурах, достаточно высоких для протекания промышленно важных реакций дегидрогенизации (табл. 6). В частности, при 700 К ΔG^0 гидрометилирования толуола отрицательно и по абсолютной величине больше положительного ΔG^0 дегидрогенизации бутена в бутадиев. Поэтому для последней реакции снижаются термодинамические ограничения при сопряжении ее с гидрометилированием толуола.

Простейшим примером мембранного катализатора для реакции с поглощением и выделением водорода может служить фольга из палладия, разделяющая реактор пополам. Если по одну сторону такой фольги находится бутен, то образующийся при его дегидрогенизации водород растворяется в палладии, проникает через фольгу в атомарной форме и на другой стороне фольги участвует,

Таблица 6

Значения ΔG^0 (кДж/моль) некоторых реакций органических соединений

Реакция	Температура, К		
	600	700	800
Этан \rightarrow этилен + H_2	62,59	49,31	35,88
Пропан \rightarrow пропилен + H_2	45,87	32,49	18,26
<i>цис</i> -Бутен-2 \rightarrow бутадиев	48,69	35,76	22,61
Изоамилен \rightarrow изопрен + H_2	45,39	33,08	20,64
Этилбензол \rightarrow стирол + H_2	46,16	33,29	20,35
<i>n</i> -Гексан \rightarrow бензол + $4H_2$	2,69	-41,03	-84,75
<i>n</i> -Гептан \rightarrow толуол + $4H_2$	-16,20	-60,81	-105,62
<i>n</i> -Октан \rightarrow ксилол + $4H_2$	-27,76	-72,22	-116,79
$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$	-51,76	-49,92	-48,65
Бензол + $3H_2 \rightarrow$ циклогексан	17,59	55,98	96,81
Толуол + $H_2 \rightarrow$ бензол + метан	-43,14	-42,48	-41,65
<i>m</i> -Ксилол + $2H_2 \rightarrow$ бензол + $2CH_4$	-135,72	-93,71	-93,24
1-Метилнафталин + $H_2 \rightarrow$ нафталин + CH_4	-46,64	-46,39	-46,35
1,6-Диметилнафталин + $H_2 \rightarrow$ 1-метилнафталин + CH_4	-52,59	-53,51	-54,68

например, в гидродеметилировании толуола или в другой реакции с присоединением водорода.

В общем случае на одной поверхности мембранного катализатора, проницаемого только для водорода, происходит любая реакция с образованием водорода



а на другой поверхности — любая реакция с присоединением водорода



Необходимо реакции (I) и (II) велись при одинаковых температурах и давлениях, так как теплопроводность тонкой мембраны велика, а прочность мала. Если реакция (I) проводится отдельно от реакции (II), то при заданных условиях устанавливается определенная степень заполнения поверхности катализатора водородом θ_1^* , а при протекании реакции (II) отдельно от реакции (I) — степень заполнения θ_2^* .

Если реакции (I) и (II) проводятся на мембранном катализаторе, то при тех же условиях степени заполнения двух поверхностей катализатора станут другими (θ_1 и θ_2 соответственно) вследствие переноса водорода через катализатор. Скорость переноса водорода определяется его концентрациями в приповерхностных слоях мембранного катализатора, которые в первом приближении можно характеризовать величинами θ_1 и θ_2 , а также коэффициентом β

$$W_n = \beta (\theta_1 - \theta_2).$$

Если скорость переноса водорода больше скорости его образования по реакции (I), то неравенства

$$\theta_1^* > \theta_1 > \theta_2 > \theta_2^*$$

являются основным условием сопряжения реакций на мембранном катализаторе, проницаемом только для водорода [10].

Экспериментальные доказательства такого сопряжения реакций были получены [2] при дегидрогенизации циклогексана внутри палладиевой трубки и гидродеалкилировании толуола или *o*-ксилола на ее внешней поверхности за счет продиффундировавшего водорода. Обе реакции и перенос водорода ускоряются при сопряжении по сравнению с отдельным проведением реакций. В другом случае [2] — из *транс*-бутена-2 при 653 К и давлении 1,4 атм получено 6,1% дивинила в результате сопряжения дегидрирования с гидрированием бензола на другой стороне палладиевой трубки. Выход дивинила был втрое выше равновесного выхода при той же температуре, давлении 100 кПа и без выведения образующегося водорода.

Для непрерывного удаления водорода, образующегося при дегидрировании алканов, предложено [100] сжигать водород, продиффундировавший через мембрану из палладия или палладиевого сплава. Теплота сгорания водорода позволяет уменьшить подвод тепла для осуществления эндотермической реакции дегидрогенизации (энергетическое сопряжение). При дегидрировании этана под давлением 860 кПа при 735 К на внутренних стенках трубки из сплава Pd—25% Ag было получено 0,7 об. % этилена, если снаружи находилась смесь азота с 0,7 об. % кислорода при давлении 700 кПа. Сжигание водорода — удобная для сопряжения реакция, так как она протекает с высокой скоростью в довольно широком интервале тем-

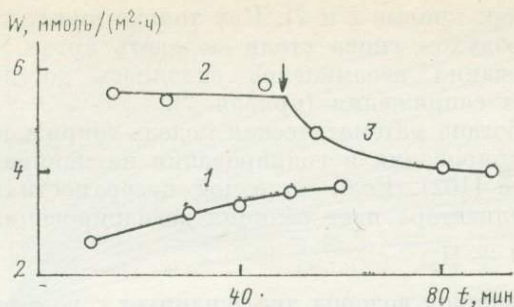


Рис. 31. Скорости дегидрирования изоамиленов при удалении водорода, диффундирующего через мембранный катализатор, потоком аргона (1, 3) и при окислении водорода воздухом, разбавленным аргоном (2) [101]

Стрелкой указан момент замены потока смеси воздуха с аргоном на поток аргона

ператур, однако целесообразнее использовать водород, выделяющийся при дегидрогенизации, для реакций гидрирования углеводородов.

Эффективность сопряжения гетерогенно-каталитических реакций гораздо выше, чем простого выведения образующегося водорода из зоны дегидрирования. Так, скорость образования бутадиена увеличилась в 5 раз при замене потока аргона по другую сторону мембранного катализатора потоком смеси паров толуола с аргоном, т. е. при связывании диффундирующего водорода [2]. При сопряжении реакций дегидрирования изоамиленов и гидродеметилирования толуола на мембранном катализаторе из сплава Pd—10% Ni скорость образования изопрена возрастала на 20—25%, а скорость деметилирования толуола достигала максимального значения через 5—7 мин после введения паров толуола [101]. Последующее падение активности катализатора в отношении гидродеметилирования толуола, связанное с прочной адсорбцией бензола на его поверхности, снижало и скорость сопряженной реакции дегидрирования. Еще большее возрастание скорости дегидрирования изоамиленов наблюдалось при сопряжении этой реакции с окислением диффундирующего через мембрану водорода кислородом воздуха [101].

Как показано на рис. 31, стационарная скорость образования изопрена при сопряжении на 60% превышает достигнутую при выдувании диффундирующего водорода

аргоном (ср. кривые 1 и 2). Как только вместо смеси аргона с воздухом снова стали подавать аргон, скорость дегидрирования изоамиленов снизилась до наблюдавшейся без сопряжения (кривая 3).

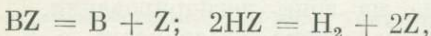
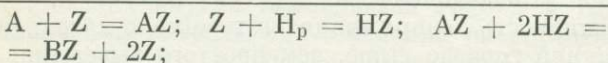
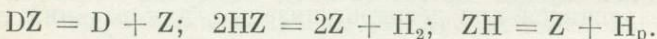
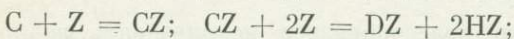
Разработана математическая модель сопряжения реакций дегидрирования и гидрирования на мембранном катализаторе [102]. Если на одной поверхности мембранного катализатора идет реакция дегидрирования



а образующийся водород диффундирует с коэффициентом массопереноса β через мембранный катализатор и на другой его поверхности вступает в реакцию гидрирования



то с учетом диффузии водорода в атомарной форме можно записать следующие стадии процесса сопряжения:



где Z — свободный центр катализатора; AZ , BZ , CZ , DZ , HZ — адсорбированные на поверхности мембраны вещества, H_p — растворенный в катализаторе водород.

Решение системы кинетических уравнений, для условия стационарности изотермического процесса в зоне дегидрирования на элементе длины мембраны при удалении диффундирующего через мембрану водорода потоком инертного газа и потребления диффундирующего водорода в реакции гидрирования (III), позволило рассчитать степени дегидрирования при удалении разной доли выделяющегося при этом водорода (рис. 32). Как видно из рисунка, при удалении водорода потоком инертного газа удается повысить степень превращения исходного вещества C только от 0,104 до 0,203, тогда как сопряжение реакции (IV) в значительно большей степени увеличивает X . Эти результаты согласуются с экспериментальными данными [10] об увеличении степени превращения изоамилена в изопрен с 0,14 до 0,21 при понижении парциального давления водорода в зоне дегидрирования с 2 до 0,7 МПа за счет повышения скорости

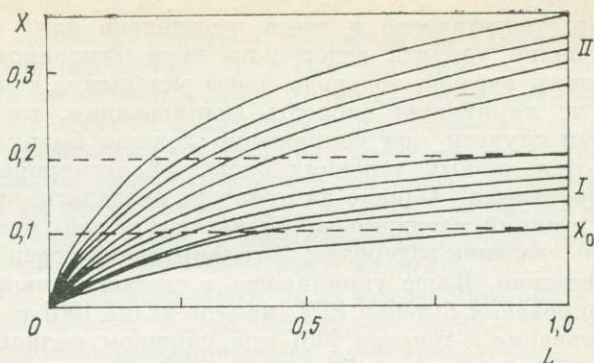


Рис. 32. Зависимость степени дегидрирования X вещества C от длины мембранного катализатора при удалении через него 10, 26, 50, 75 и 90% образующегося водорода потоком инертного газа (кривые I снизу вверх) и при сопряжении с реакцией гидрирования (кривые II) [102]

X_0 — степень превращения вещества C без удаления водорода

продувки инертного газа вдоль другой стороны мембранного катализатора из палладий-никелевого сплава. Еще большее увеличение степени дегидрирования изоамиленов, соответствующее математической модели, было достигнуто при химическом связывании водорода, удаляемого через мембранный катализатор [101]. Оптимальное значение коэффициента массопереноса водорода через мембранный катализатор, найденное методом математического моделирования [11]

$$\beta = 0,5kb_1P_1(1 + b_1P_1 + b_2P_2),$$

где k — константа скорости расходования водорода; b_1 и b_2 — адсорбционные коэффициенты, а P_1 и P_2 — парциальные давления исходного вещества и конечного продукта этой реакции. Это уравнение получено исходя из предположения, что оптимальная скорость массопереноса водорода через мембранный катализатор должна обеспечивать полное потребление атомов водорода в реакцию гидрирования без рекомбинации друг с другом. Действительно, для реакции гидрирования нежелательна десорбция водорода в газовую фазу, поскольку, как уже говорилось выше, это приближает процесс к условиям подачи водорода и гидрируемого вещества в смеси.

Что касается соотношения скоростей реакции дегидрирования и переноса водорода через мембранный ката-

лизатор, теоретически и здесь желательнее всего как можно более полно удалять водород из зоны дегидрирования. Поскольку перенос водорода через мембрану, как правило, не лимитирует скорость гидрирования, то оптимальным случаем при сопряжении должно быть совпадение при данных условиях скоростей дегидрирования и гидрирования. Однако на практике оказалось, что для ряда реакций дегидрирования углеводородов исчерпывающее удаление водорода с дегидрирующей поверхности нежелательно. Выше упоминалось о снижении скоростей дегидрирования бутенов [93], циклогексана [95] и дегидроциклизации *n*-гексана [96] при слишком полном удалении водорода откачкой или расходе его в реакции окисления. Такой же результат был получен при сопряжении дегидрирования изоамиленов с окислением водорода кислородом воздуха [101].

При подаче в зону гидрирования неразбавленного воздуха скорость дегидрирования повышалась более чем в 1,5 раза, а концентрация водорода в зоне дегидрирования становилась неизмеримо малой. Однако при этом значительно возрастало образование углистых отложений на катализаторе. Если воздух, вводимый в зону гидрирования, разбавляли аргоном, то увеличение скорости образования изопрена составляло 80% от достигаемого при подаче неразбавленного воздуха, а количество углистых отложений оказывалось гораздо ниже, чем при исчерпывающем выведении водорода. По-видимому, определенное количество водорода в зоне дегидрирования препятствует более глубоким превращениям углеводородов, повышая селективность образования целевого продукта. Кроме того, как уже говорилось выше, водород благоприятствует дегидрированию некоторых углеводородов на палладиевых катализаторах, участвуя в лимитирующих стадиях процессов.

Реакции гидрирования некоторых углеводородов на мембранных катализаторах, например нафталина [103], требуют для протекания с достаточной скоростью больших избытков водорода над углеводородом в газовой фазе. Использование их для сопряжения с дегидрированием, по-видимому, не будет эффективным вследствие сохранения высокой поверхностной концентрации водорода на стороне дегидрирования. Действительно, сопряжение реакции дегидроциклизации *n*-гексана с реакцией гидрометилирования 1,6-диметилнафталина, протекающей с максимальной скоростью при соотношении 1,6-диметилнафтали-

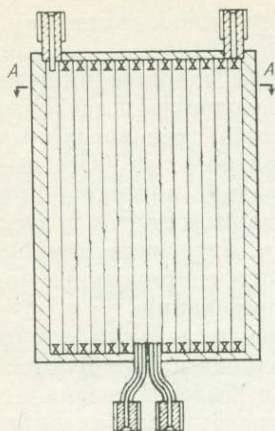
на и водорода, равном 4, не приводило к заметному возрастанию скоростей обеих реакций [104].

Все приведенные выше примеры сопряжения реакций на мембранных катализаторах с выделением и поглощением водорода относятся к довольно высокотемпературным реакциям. Это связано с тем, что большинство известных реакций дегидрирования углеводородов протекает при высоких температурах. Дегидрирование спиртов в соответствующие кетоны происходит в интервале температур 400—600 К и весьма интересно для сопряжения с низкотемпературными реакциями гидрирования.

Возможность сопряжения дегидрирования изопропанола и гидрирования циклопентадиена на мембранном катализаторе из сплава Pd—10% Ru была показана в работах [16, 105]. Оптимальной для процесса оказалась температура 493 К. Скорость переноса водорода через мембрану и выход ацетона оказались вдвое выше, чем без сопряжения. Выход циклопентена при сопряжении в 1,5 раза выше, чем при подаче водорода вдоль другой стороны катализатора, а селективность по циклопентену повышается при этом от 0,72 до 0,95.

На том же катализаторе изучалось [106] сопряжение дегидрирования циклогексанола в циклогексанон с гидрированием циклопентадиена и окислением водорода воздухом в интервале температур 450—550 К. В обоих случаях сопряжение повышало селективность образования циклогексанона.

Сопряженные процессы дегидрирования терпенового спирта борнеола в камфару и гидрирования циклопентадиена проводили на ряде мембранных катализаторов из бинарных сплавов палладия [107]. На мембране из сплава Pd—10% Ru при температуре 516 К удавалось достичь конверсии борнеола в камфару 93% и селективности по циклопентену 0,93 при конверсии циклопентадиена 98,3% [36]. При переходе от противоточной подачи паров борнеола и циклопентадиена вдоль разных сторон мембраны к прямотоку конверсия циклопентадиена и селективность по циклопентену при прочих равных условиях снижались. Это явление было объяснено изменением профиля концентраций водорода на поверхности мембраны в зоне гидрирования при переходе от противотока к прямотоку. Изучение влияния направлений потоков циклопентадиена и водорода вдоль разных поверхностей мембранного катализатора показало [108], что при соотношении скоростей подачи водорода и паров циклопентадиена меньше 2,4 доля



Разрез по А-А

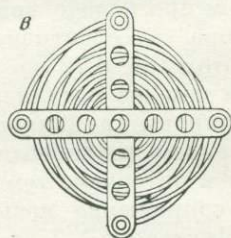
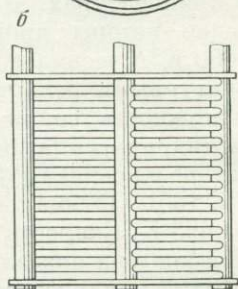
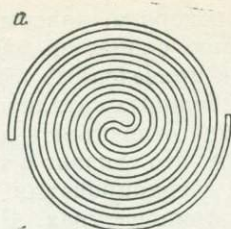
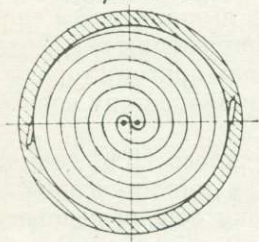


Рис. 33. Схема реактора с мембранным катализатором в форме спирали из листа фольги [112]

Рис. 34. Схема блока мембранного катализатора в виде спиралей из тонкостенных трубок [113]

использования на гидрирование переносимого через мембрану водорода и конверсия циклопентадиена при противотоке выше, чем при прямотоке. Этот результат еще раз подтверждает важную роль соотношения поверхностных концентраций водорода и гидрируемого вещества при селективном гидрировании на мембранном катализаторе.

Совокупность приведенных экспериментальных и расчетных данных доказывает, что в условиях сопряжения реакций с выделением и потреблением водорода его концентрация на той поверхности, где идет гидрирование, выше, чем при раздельном проведении этих реакций, в результате чего скорости сопрягаемых реакций увеличива-

ются [10]. Не менее важно возрастание селективности реакций при их сопряжении на мембранном катализаторе. Все это делает весьма перспективным применение принципа сопряжения реакций в химической технологии, на что вполне обоснованно указано в работе [109].

В Институте нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева АН СССР и в Университете дружбы народов им. П. Лумумбы разработан ряд мембранных катализаторов и созданы конструкции реакторов с мембранным катализатором [110—113] для проведения сопряженных реакций с поглощением водорода. Цельнометаллические реакторы с мембранными катализаторами в виде тонкостенных трубок [110] или тонких пластинок [111] успешно выдержали испытания по дегидрированию изоамиленов [7] и гидрированию циклопентадиена в циклопентен. Фольге из сплава палладия может быть придана форма двойной спирали (рис. 33), края которой впаяны в стенки корпуса реактора [112]. Максимальное использование полезного объема реактора обеспечивается конструкцией [113], в которой плоские спирали из капиллярных трубок накладываются друг на друга при зеркальной симметрии соседних спиралей, а их концы впаяются в общие трубчатые коллекторы (рис. 34). Полупромышленная установка с таким трубчатым реактором [114] успешно прошла испытания в процессах селективного гидрирования ацетиленовых спиртов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Катализ в промышленности: В 2 т. / Под ред. Б. Лича. М.: Мир, 1986. Т. 1.— 324 с. Т. 2.— 291 с.
2. Грязнов В. М., Смирнов В. С., Иванова Л. К., Миценко А. П. Сопряжение реакций за счет переноса водорода через катализатор // Докл. АН СССР. 1970. Т. 190. С. 144—147.
3. Грязнов В. М. Катализ на мембранах с избирательной проницаемостью // Там же. 1969. Т. 189. С. 794—796.
4. Грязнов В. М. Сопряжение реакций с помощью мембранных катализаторов // Кинетика и катализ. 1971. Т. 12. С. 640—645.
5. Gryaznov V. M., Smirnov V. S., Ermilova M. M. et al. Catalytic properties and hydrogen permeability of polydimethylsiloxane with palladium complexes or films // III Intern. Conf. Surface and Colloid Sci.: Abstracts. Stockholm, 1979. P. 369—370.
6. Пат. 78 43153 Япония, МКИ² В01 D 53/22. Hydrogen permeable filters / K. Iwase, T. Takado, H. Bando, S. Horii. № 73/105797; Заявл. 19.09.73; Опубл. 17.11.78.
7. Смирнов В. С., Грязнов В. М., Ликумович А. Г. и др. Дегидрогенизация изоамиленов на мембранных катализаторах // Нефтехимия. 1974. Т. 14. С. 29—35.

8. Пат. 4128473 США, МКИ² C07 C 5/10. Catalytic hydrotreating process / С. Karr, К. В. McCaskill, № 4128473; Заявл. 05.12.72; Оpubл. 05.12.78.
9. Пат. 4547273 США, МКИ² C 25B 11/10. Hydrogen insertion reaction for synthesis of reduced hydrogenated compounds / W. Ayers. № 618014; Заявл. 07.06.84; Оpubл. 15.10.85.
10. Gryaznov V. M., Smirnov V. S., Slin'ko M. G. Heterogeneous catalyst with reagent transfer through the selectively permeable catalyst // Proc. V Intern. Congr. Catal. / Ed. J. W. Hightower. Amsterdam: North-Holland, 1973. Vol. 2. P. 1139—1147.
11. Gryaznov V. M., Smirnov V. S., Slin'ko M. G. Binary palladium alloys as selective membrane catalysts // Proc. VI Intern. Congr. Catal. / Ed. G. C. Bond, P. B. Wells. L.: Chem. Soc., 1976. P. 894—902.
12. Алчуджан А. А., Введенский А. А., Жаркова В. Р. и др. Кинетика реакций каталитического гидрирования углеводородов. I. Кинетика гидрирования ароматических углеводородов на палладиевых катализаторах при давлениях от 1 до 100 атмосфер и температурах от 140 до 330° С // Журн. физ. химии. 1934. Т. 4. С. 1168—1179.
13. Добычин Д. П., Фрост А. В. О старении тонкослойных палладиевых катализаторов // Там же. Т. 5. С. 1031—1038.
14. Добычин Д. П., Фрост А. В. Гидрирование растворенным в палладию водородом // Там же. 1936. Т. 7. С. 742—753.
15. Смирнов В. С., Ермилова М. М., Кокорева Н. В., Грязнов В. М. Селективная гидрогенизация циклопентадиена на мембранных катализаторах // Докл. АН СССР. 1975. Т. 220. С. 647—650.
16. Михаленко Н. Н., Храпова Е. В., Грязнов В. М. Влияние переноса водорода через мембранный катализатор из сплава Pd—Ru на скорости дегидрогенизации изопропанола и гидрогенизации циклопентадиена // Нефтехимия. 1978. Т. 18. С. 354—357.
17. Wagner C., Haujfe K. Stationary state of catalysts in heterogeneous reaction // Ztschr. Elektrochem. 1939. Bd. 45. S. 409—415.
18. Темкин М. И., Апельбаум Л. О. О цепных характеристиках поверхностных реакций // Проблемы физической химии. М.: Госхимиздат, 1958. Вып. 1. С. 94—100.
19. Казанский В. Б., Воеводский В. В. Исследование механизма каталитических реакций на металлическом палладию // Физика и физико-химия катализа. М.: Изд-во АН СССР, 1960. С. 398—402. (Проблемы кинетики и катализа; Т. 10)
20. Kowaka M., Joncich M. J. Catalytic reaction on palladium and effect of hydrogen // Mem. Inst. Sci. and Ind. Res. Osaka Univ. 1959. Vol. 16. P. 107—111.
21. Kowaka M., Joncich M. J. Effect of diffusing hydrogen on the reaction over palladium // Ibid. P. 113—117.
22. Wahlin H. B., Nauman V. O. The transmission of hydrogen through palladium by electrolysis // J. Appl. Phys. 1953. Vol. 25. P. 42—44.
23. Сокольский Д. В., Ногербеков Б. Ю., Фогель Л. А. Гидрирование бензохинона на мембранном палладиевом катализаторе Изв. АН КазССР. Сер. хим. 1985. № 6. С. 16—19.
24. Wood B. J., Wise H. The role of adsorbed hydrogen in the catalytic hydrogenation of cyclohexene // J. Catal. 1966. Vol. 5. P. 135—145.

25. *Yolles R. S., Wood B. J., Wise H.* Hydrogenation of alkenas on gold // *Ibid.* 1971. Vol. 21. P. 66—69.
26. *Aguilar G., Gryaznov V. M., Pavlova L. F. et al.* Conversion of cyclohexene on gold-plated palladium-nickel membrane catalyst // *React. Kinet. and Catal. Lett.* 1977. Vol. 7. P. 181—186.
27. *Грязнов В. М., Шимулис В. И.* О механизме превращений циклогексена и циклогексадиена-1, 3 на пленках платины // *Докл. АН СССР.* 1961. Т. 139. С. 870—873.
28. *Грязнов В. М., Ягдовский В. Д.* О механизме перераспределения водорода в циклогексене и циклогексадиене на палладии по кинетическим данным // *Кинетика и катализ.* 1963. Т. 4. С. 404—410.
29. *Грязнов В. М.* О механизме каталитического перераспределения водорода в ненасыщенных циклических углеводородах // *Успехи химии.* 1963. Т. 32. С. 433—456.
30. *Simmonds P. G., Shoemaker G. R.* Palladium — hydrogen system: efficient interface for gas-chromatography-mass-spectrometry // *Anal. Chem.* 1970. Vol. 42. P. 881—885.
31. *Simmonds P. G., Smith C. F.* Novel type of hydrogenator // *Ibid.* 1972. Vol. 44. P. 1548—1551.
32. *Ермилова М. М., Басов Н. Л., Смирнов В. С. и др.* Мономеризация дициклопентадиена и гидрирование циклопентадиена в потоке метана на сплаве Pd—Ru // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1979. № 8. С. 1773—1775.
33. *Грязнов В. М., Ермилова М. М., Гогоу Л. Д. и др.* Селективное гидрирование диеновых углеводородов C₅ на мембранном катализаторе из сплава Pd—Ru // *Там же.* 1980. № 12. С. 2694—2699.
34. *Грязнов В. М., Ермилова М. М., Гогоу Л. Д. и др.* Гидрирование циклопентадиена в присутствии изопрена и пентадиена-1, 3 на мембранном катализаторе из сплава Pd—Ru // *Там же.* 1981. № 4. С. 891—894.
35. *Gryaznov V. M., Smirnov V. S., Slin'ko M. G.* The development of catalysis by hydrogen — porous membranes // *Proc. VII. Intern. Congr. Catal. Tokyo: Kodansha Ltd.,* 1981. P. 224—234.
36. *Gryaznov V. M., Ermilova M. M., Morozova L. S. et al.* Palladium alloys as hydrogen permeable catalysts in hydrogenation and dehydrogenation reactions // *J. Less-Common Metals.* 1983. Vol. 89. P. 529—535.
37. *Inoue H., Nagamoto H., Shinkai M.* Reactor with catalytic membrane // *Asahi Garasu Kogyo Gijutsu Shoikai Kenkyi Hokoku.* 1977. Vol. 31. P. 277—294.
38. *Nagamoto H., Inoue H.* Mechanism of ethylene hydrogenation by hydrogen-permeable palladium membrane // *J. Chem. Eng. Jap.* 1981. Vol. 14. P. 377—382.
39. *Nagamoto H., Inoue H.* A reactor with catalytic membrane permeated by hydrogen // *Chem. Eng. Commun.* 1985. Vol. 34. P. 315—323.
40. *Морозова Л. С.* Изучение превращений циклических полиолефинов C₇—C₁₂ на мембранном катализаторе из сплава Pd—Ru: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М., 1984. 19 с.
41. *Moro-Oka Y., Ozaki A.* The nature of adsorbed olefin on nickel oxide as revealed by a competitive react on method // *J. Amer. Chem. Soc.* 1967. Vol. 89. P. 5124—5128.
42. *Ермилова М. М., Орехова Н. В., Морозова Л. С., Скакунова Е. В.* Селективное гидрирование циклических поли-

олефинов C_8 на мембранном катализаторе из палладий-рутениевого сплава // Мембранные катализаторы, проницаемые для водорода и кислорода/Под ред. В. М. Грязнова. М.: ИНХС, 1985. С. 70—87.

43. *Inami S. H., Wood B. J., Wise H.* Isomerization and dehydrogenation of butene catalyzed by noble metals // *J. Catal.* 1969. Vol. 13. P. 397—403.
44. *Грязнов В. М., Ермилова М. М., Орехова Н. В., Мазота Н. А.* Механизм превращения бутенов в присутствии водорода на мембранных катализаторах из бинарных сплавов палладия // Тр. V Междунар. симпоз. по гетерогенному катализу. Варна, 1983. Ч. 1. С. 225—229.
45. *Gryaznov V. M., Pavlova L. F., Khlebnikov V. B.* The study of surface concentration with the help of membrane catalyst // Mechanisms of hydrocarbon reaction: Symp., 5—7 June 1973, Siófok. (Hungary). Budapest: Acad. Kiado. 1975. Vol. 1. P. 107—108.
46. *Хлебников В. Б., Феррари Р., Грязнов В. М., Павлова Л. Ф.* Гидрирование бензола на мембранном катализаторе из палладий-никелевого сплава // Анализ современных задач в точных науках/Под ред. В. В. Курышкина. М.: Изд-во Ун-та дружбы народов им. П. Лумумбы. 1973. С. 164—167.
47. *Павлова Л. Ф., Хлебников В. Б., Грязнов В. М.* Гидрогенизация бензола на мембранном катализаторе, проницаемом для водорода // Всесоюз. конф. по механизму гетерогенно-каталитических реакций: Препр. № 98. М., 1974. 7 с.
48. *Ермилова М. М.* Селективное гидрирование нафталина на мембранных катализаторах // Металлы и сплавы как мембранные катализаторы/Под ред. В. М. Грязнова, Е. И. Клубуновского / М.: Наука, 1981. С. 101—111.
49. *Лебедева В. И.* Гидродеметилирование метил- и диметилнафталинов на мембранных катализаторах из бинарных сплавов палладия // Там же. С. 112—119.
50. *Грязнов В. М., Серов Ю. М., Гульянова С. Г., Палишкин М. В.* Гидрогенизация диоксида углерода на мембранном катализаторе с рутениевым покрытием // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1980. Т. 23. С. 593—597.
51. *Грязнов В. М., Гульянова С. Г., Серов Ю. М., Ягдовский В. Д.* Некоторые особенности гидрогенизации диоксида углерода на палладий-рутениевом мембранном катализаторе с никелевым покрытием // Журн. физ. химии. 1981. Т. 55. С. 815—816.
52. *Серов Ю. М., Гульянова С. Г., Грязнов В. М.* Использование мембранных катализаторов для извлечения водорода из смесей с CO и CO₂ // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1981. Т. 24. С. 310—316.
53. *Серов Ю. М., Грязнов В. М., Жерносек В. М.* Кинетическая модель гидрогенизации двуокиси углерода на водородопроницаемых мембранных катализаторах. I // Кинетика и катализ. 1983. Т. 24. С. 246—250.
54. *Серов Ю. М., Жерносек В. М., Гульянова С. Г., Грязнов В. М.* Изучение кинетики гидрогенизации CO₂ на водородопроницаемых палладий-рутениевых мембранных катализаторах с никелевым покрытием. I // Там же. С. 362—364.
55. *Серов Ю. М., Гульянова С. Г., Грязнов В. М.* Превращение CO₂ на палладий-рутениевом мембранном катализаторе с никелевым покрытием, содержащим лантан // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1983. Т. 26. С. 882—883.

56. Серов Ю. М., Гульянова С. Г., Грязнов В. М. Изучение конверсии CO_2 в присутствии H_2 на водородопроницаемом палладий-рутениевом катализаторе с родиевым покрытием // Там же. С. 1140—1141.
57. Серов Ю. М., Гурьянова О. С., Гульянова С. Г., Грязнов В. М. Гидрирование СО на водородопроницаемых мембранных катализаторах при атмосферном давлении // Химический синтез на основе одноуглеродных молекул: Тез. докл. Всесоюз. совещ. Москва, 3—7 дек. 1984. М.: ИНХС, 1984. С. 28—29.
58. Серов Ю. М., Гульянова С. Г., Гурьянова О. С. Сплавы палладия — катализаторы гидрогенизации оксидов углерода // Мембранные катализаторы, проницаемые для водорода и кислорода/Под ред. В. М. Грязнова. М.: ИНХС, 1985. С. 129—141.
59. Ubbelohde A. R. Septum hydrogenation // J. Chem. Soc. 1949. № 8. P. 2008—2013.
60. Kowaka M. Catalytic hydrogenation of C_2H_4 over metallic Pd. Effect of diffusing H in the catalyst // Nippon Kagaku Zasshi. J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec. 1960. Vol. 81. P. 1366—1370.
61. Маганюк А. П., Грязнов В. М. Особенности гидрогенизации в жидкой фазе на мембранных катализаторах, проницаемых только для водорода // Анализ современных задач в точных науках/Под ред. В. В. Курышкина. М.: Изд-во Ун-та дружбы народов им. П. Лумумбы, 1973. С. 176—180.
62. А. с. 540859 СССР, МКИ 3 C07 C 69/12. Способ получения 2-метил-1,4-диацетоксинафталина / В. М. Грязнов, А. П. Маганюк, П. В. Костоглодов, Р. П. Евстигнеева, И. К. Сарычева. Заявл. 18.07.75; Опубл. 30.12.76.
63. Грязнов В. М., Караванов А. Н. Гидрирование и дегидрирование органических соединений на мембранных катализаторах // Хим.-фармацевт. журн. 1979. № 7. С. 74—78.
64. Караванов А. Н., Грязнов В. М. Гидрирование ацетиленовых и этиленовых спиртов в жидкой фазе на мембранных катализаторах из бинарных сплавов палладия с никелем и рутением // Кинетика и катализ. 1984. Т. 25. С. 69—73.
65. Караванов А. Н., Грязнов В. М. Влияние содержания водорода в мембранном катализаторе на селективность гидрирования дегидролиналоола // Там же. С. 74—76.
66. Грязнов В. М., Маганюк А. П., Караванов А. Н., Наумов В. А. Влияние фазового состава палладий-рутениевого мембранного катализатора на селективность гидрирования дегидролиналоола // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1984. № 4. С. 926—928.
67. Маганюк А. П., Наумов В. А. Изучение превращений гидридных фаз палладия и его сплавов методом водородопроницаемости // Металлы и сплавы как мембранные катализаторы / Под ред. В. М. Грязнова, Е. И. Клабуновского. / М.: Наука, 1981. С. 45—55.
68. Borodzinski A., Dus R., Frak R. et al. A study of the role of the palladium hydride phase in the activity and selectivity of palladium catalysts in acetylene hydrogenation // Proc. VI Intern. Congr. Catal. / Ed. G. C. Bond, P. V. Wells. L.: Chem. Soc., 1976. Vol. 1. P. 150—161.
69. Palczewska W. The catalytic reactivity of hydrogen adsorbed and absorbed on palladium // Изв. хим. Бълг. АН. 1980. Vol. 13. P. 92—96.

70. Грязнов В. М., Зеляева Е. А., Гульянова С. Г., Филиппов А. П. Превращение ацетилена и этилена на сплаве палладий—никель // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1979. Т. 22. С. 911—914.
71. Караванов А. Н., Михаленко Н. Н., Грязнов В. М. Влияние превращений гидридных фаз сплава палладия с рутением на селективность гидрирования дегидролиналоола // Докл. АН СССР. 1986. Т. 286. С. 908—910.
72. А. с. 437743 СССР, МКИ³ С07 С 4/01. Способ получения дигидро- β -инона // В. С. Смирнов, В. М. Грязнов, Г. И. Самохвалов и др. № 1811057/23—4; Заявл. 10.07.72. Оpubл. 28.02. 78.
73. А. с. 685661 СССР, МКИ³ С07 С 87/52. Способ получения анилина / А. П. Мищенко, В. М. Грязнов, В. С. Смирнов и др. № 2521297/23—04; Заявл. 12.08.77; Оpubл. 15.09.79.
74. Грязнов В. М., Ермилова М. М., Заводченко С. И., Гордеева М. А. Гидрирование ϵ -циклопентадиена (трицикло/5,2,1.0^{2,6}/-дека-3,8-диен) на мембранных катализаторах из бинарных сплавов палладия с рутением и родием // Материалы VIII конф. мол. ученых Ун-та дружбы народов им. П. Лумумбы. Математика, физика, химия, Москва, 19—23 февр. 1985. М., 1985. Ч. 2. С. 167—170. Деп. в ВИНТИ 29.05.85, № 3714.
75. А. с. 954387 СССР, МКИ³ С07 С 91/28. Способ получения 2,4-диаминофенола / А. П. Мищенко, В. М. Грязнов, И. Г. Гах и др. № 2681551 / 23—04; Заявл. 20.11.78; Оpubл. 30.11.87.
76. А. с. 764314 СССР, МКИ³ С07 С 51/42. Способ очистки терефталевой кислоты / В. М. Грязнов, А. П. Мищенко, В. С. Смирнов и др. № 2602296; Заявл. 5.04.78; Оpubл. 27.11.87.
77. Караванов А. Н., Патрикеев А. В. Выяснение возможности гидрирования нитрилов при атмосферном давлении водорода на мембранных катализаторах // Мембранные катализаторы, проницаемые для водорода и кислорода / Под ред. В. М. Грязнова. М.: ИНХС, 1985. С. 126—128.
78. Алиев В. С., Гаджи-Касумов В. С., Ризаев Р. Г. и др. О механизме реакции одностадийного окислительного дегидрирования *n*-бутана в дивинил на окисных катализаторах // Тр. IV Междунар. симпоз. по гетерогенному катализу. Варна. 1979. София: Изд-во АН, 1979. Ч. 2. С. 185—190.
79. Алхазов Т. Г., Лисовский А. Е. Окислительное дегидрирование углеводородов. М.: Химия, 1980. 238 с.
80. Нагиев М. Ф., Нагиев Т. М., Бабаев Р. М., Тагиева Ш. А. Гомогенное дегидрирование углеводородов с участием закиси азота // Азерб. хим. журн. 1973. № 5/6. С. 3—7.
81. Вольфсон И. С., Дубов А. В., Смирнова Г. Г., Чепегина Е. К. Дегидрирование бутанов в присутствии акцептора водорода // Нефтехимия и нефтепереработка. 1979. № 1. С. 37—38.
82. Пат. 3907919 США, МКИ² С07 С 5/38. Dehydrogenation of hydrocarbons/Lo Ching-tsan, J. J. Miller, N. Cywinski. N 349328; Заявл. 9.04.73; Оpubл. 23.09.75.
83. Тменов Д. Н., Дорошенко В. А., Шаповалов Л. П. и др. Исследование каталитической активности молибдатов некоторых металлов II, VII и VIII групп периодической системы элементов в реакции окислительного дегидрирования *n*-бутана в дивинил // Тез. докл. IV Респ. конф. по окислительному гетерогенному катализу. Баку, 1978. Ч. 1. С. 39—42.

84. Пат. 3361839 США, МКИ² C07 5/38. Dehydrogenation process / G. R. Lester. Заявл. 28.10.64; Оpubл. 02.01.68.
85. *Shinji O., Misono M., Yoneda Y.* The dehydrogenation of cyclohexane by use of porous-glass reactor // Bull. Chem. Soc. Jap. 1982. Vol. 55. P. 2760—2764.
86. Пат. 3375288 США, МКИ² C07 C 5/38. Low temperature dehydrogenation process / A. I. de Rosset, C. Hills. Заявл. 28.10.64; Оpubл. 26.03.68.
87. *Грязнов В. М., Смирнов В. С.* Превращения углеводов на мембранных катализаторах // Успехи химии. 1974. Т. 43. С. 1716—1738.
88. Пат. 3450500 США, МКИ² C10C 35/06. Method for catalytically reforming hydrogen-containing carbonaceous feedstocks by simultaneous abstraction through a membrane selectively permeable to hydrogen / H. J. Setzer, A. C. W. Eggen. Заявл. 14.03.68; Оpubл. 17.06.69.
89. Пат. 4313013 США, МКИ² C07 C 7/144. Palladium or a palladium alloys hydrogen diffusion membrane / J. R. Harris № 174468; Заявл. 01.08.80; Оpubл. 26.01.82.
90. Пат. 4536196 США, МКИ² B01 j 53/22. Coated diffusion membrane and its use / J. R. Harris. № 358570; Заявл. 16.03.82; Оpubл. 20.08.85.
91. *Орехова Н. В., Махота Н. А.* Влияние удаления водорода через мембраны из палладиевых сплавов на дегидрирование бутана // Мембранные катализаторы, проницаемые для водорода и кислорода / Под ред. В. М. Грязнова. М.: ИНХС, 1985. С. 49—61.
92. А. с. 215886 СССР, МКИ³ B01 j 8/00. Катализатор на основе палладия для дегидрирования / В. С. Смирнов, В. М. Грязнов, А. П. Мищенко. Заявл. 28.04.67; Оpubл. 20.06.69.
93. *Inami S. H., Wood B. J., Wise H.* Isomerization and dehydrogenation of butene catalyzed by noble metals and their alloys // J. Catal. 1969. Vol. 13. P. 397—403.
94. *Орехова Н. В., Ермилова М. М., Смирнов В. С., Грязнов В. М.* Влияние продуктов реакции на скорость дегидрогенизации изоамиленов на мембранном катализаторе // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1976. № 11. С. 2602—2603.
95. *Wood B. J.* Dehydrogenation of cyclohexane on hydrogen-porous membrane // J. Catal. 1968. Vol. 11. P. 30—34.
96. *Лебедева В. И., Грязнов В. М.* Влияние удаления водорода через мембранный катализатор на дегидроциклизацию *n*-гексана // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1981. № 3. С. 611—613.
97. *Михаленко Н. Н., Храпова Е. В., Грязнов В. М.* Дегидрогенизация изопропилового спирта на мембранных катализаторах из бинарных сплавов палладия с рутением и никелем // Нефтехимия. 1978. Т. 18. С. 189—192.
98. *Сарылова М. Е., Мищенко А. П., Грязнов В. М., Смирнов В. С.* Влияние состава бинарных сплавов палладия на направление каталитических превращений циклогександиола-1,2 // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1977. N2. С. 430—432.
99. Диплом на открытие 97. Явление сопряжения реакций на мембранных катализаторах / В. М. Грязнов, В. С. Смирнов, Л. К. Иванова, А. П. Мищенко // Открытия СССР, 1971. М.: ЦНИИПИ, 1972. С. 22.
100. Пат. 3290406 США, МКИ³ C07 C 5/18. Hydrocarbon dehydrogenation / W. C. Pfefferle. Заявл. 15.05. 62; Оpubл. 6.12.6.

101. *Смирнов В. С., Грязнов В. М., Орехова Н. В.* и др. Изучение сопряжения дегидрогенизации изоамиленов с реакциями потребления водорода на палладий-никелевом мембранном катализаторе // Докл. АН СССР. 1975. Т. 224. С. 391—393.
102. *Лукьянов Б. Н.* Математическое моделирование каталитических процессов в реакторах с мембранными катализаторами: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М., 1979. 16 с.
103. *Ермилова М. М.* Селективное гидрирование нафталина на мембранных катализаторах // Металлы и сплавы как мембранные катализаторы / Под ред. В. М. Грязнова, Е. И. Клубуновского. М.: Наука, 1981. С. 101—111.
104. *Лебедева В. И.* Дегидроциклизация *n*-гексана с удалением водорода через мембранный катализатор из сплава палладий — никель // Мембранные катализаторы, проницаемые для водорода и кислорода / Под ред. В. М. Грязнова. М.: ИНХС, 1985. С. 62—68.
105. *Михаленко Н. Н., Табарес Кристоаль.* Сопряжение реакций дегидрогенизации изопропилового спирта и гидрогенизации циклопентадиена на мембранном катализаторе из сплава палладия с 10% рутения // Современные задачи в точных науках / Под ред. В. В. Курышкина. М.: Изд-во Ун-та дружбы народов им. П. Лумумбы, 1977. С. 126—129.
106. *Басов Н. Л., Ермилова М. М., Орехова Н. В., Грязнов В. М.* Дегидрирование циклогексанола на мембранном катализаторе из сплава палладия с рутением // Шестой советско-французский семинар по катализу: Сб. докл. М.: Наука, 1983. С. 34—37.
107. А. С. 870393 СССР, МКИ ³ C07 C 3/10—56. Способ одновременного получения циклопентена и камфары / В. С. Смирнов, В. М. Грязнов, М. М. Ермилова и др. № 2601052/23—4; Заявл. 05.04.78; Оpubл. 08.06.81.
108. *Михаленко Н. Н., Храпова Е. В., Грязнов В. М.* Влияние направления потоков водорода и царов циклопентадиена вдоль разных поверхностей мембранного катализатора на его водородопроницаемость и глубину гидрогенизации // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. С. 511—513.
109. *Эмануэль Н. М.* Перспективы использования принципа сопряженных реакций в химической технологии // Хим. пром-сть. 1980. № 41. С. 643—646.
110. Пат. 3779711 США, МКИ ², B01 j 19/00. Catalytic reactor / V. M. Gryaznov et al. № 2136725/9—41; Заявл. 15.02.73; Оpubл. 18.12.73.
111. А. с. 361805 СССР. МКИ ³ B01 j 19/24. Каталитический реактор В. М. Грязнов, А. П. Мищенко, В. С. Смирнов, С. И. Аладышев. Заявл. 18.01.70; Оpubл. 30.11.87.
112. Пат. 4014657 США, МКИ ² B01 j 8/100. Catalytic reactor for carrying out conjugate reactions / V. M. Gryaznov et al. № 236935; Заявл. 29.03.77; Оpubл. 29.03.78.
113. А. с. 777943 СССР МКИ ³ B01 j 19/00. Каталитический реактор / В. М. Грязнов, А. П. Мищенко, А. П. Маганюк и др. Заявл. 30.11.78; Оpubл. 14.07.82.
114. *Gryaznov V. M.* Hydrogen permeable palladium membrane catalysts // Platinum Metals Rev. 1986. Vol. 30. P. 68—72.

ОКИСЛЕНИЕ КИСЛОРОДОМ, ДИФФУНДИРУЮЩИМ ЧЕРЕЗ МЕМБРАННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ

Серебро — один из основных промышленных катализаторов парциального окисления метанола, этилена и ряда других веществ. Известна также проницаемость серебра для кислорода. Поэтому в Университете дружбы народов и в Институте нефтехимического синтеза были исследованы превращения легких углеводородов, метанола, этанола и аммиака на мембранных катализаторах, представляющих собой тонкостенные серебряные трубки. На них удобно сравнивать скорость и состав продуктов реакции с участием кислорода, диффундирующего через катализатор или подаваемого в смеси с окисляемым соединением.

Для ионов кислорода при высоких температурах проницаемы твердые электролиты, которые в последние годы также изучены на предмет использования в качестве катализаторов окисления. Металлические покрытия мембран из твердых электролитов — электроды — должны пропускать кислород и нередко состоят из серебра. Такие системы являются композитными мембранными катализаторами.

Целью обсуждаемых ниже работ явилось получение новых сведений о механизме каталитического окисления, возможностях повышения выхода продуктов парциального окисления.

7.1. ПРЕВРАЩЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ C_1-C_3 НА СЕРЕБРЯНЫХ МЕМБРАННЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Окисление этилена изучали [1] на катализаторе из цельнотянутой серебряной трубки с толщиной стенок 0,1 мм, впаянной через коваровые переходы в стеклянный баллон. Кислород подавали внутрь трубки и после установления стационарного диффузионного потока через стенки трубки масс-спектрометрически измеряли проницаемость кислорода через серебро при различных температурах и давлениях кислорода у входной поверхности мембраны. Продиффундировавший кислород вступал в реакцию с этиленом, который вводили в баллон, окружающий серебряную трубку. В интервале температур

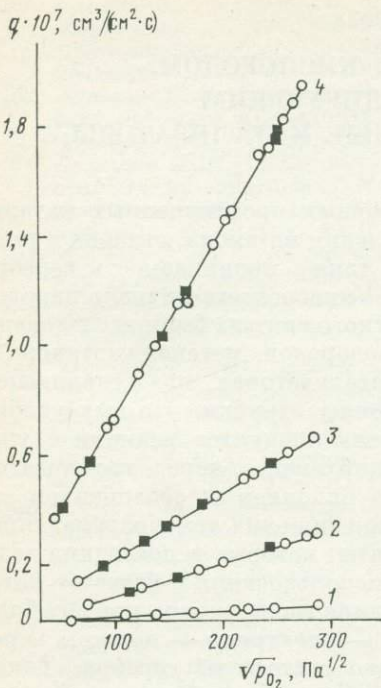


Рис. 35. Зависимость проницаемости кислорода через серебряную мембрану от давления кислорода на входной стороне мембраны [1]

T, K : 1 — 523; 2 — 603; 3 — 633; 4 — 683

500—683 К и давлений кислорода у входной поверхности мембраны 10^3 — 10^5 Па кислородопроницаемость в вакуум линейно зависит от квадратного корня из давления кислорода перед мембраной (рис. 35) [1]. Электрохимическое нанесение слоя серебра на выходную для кислорода поверхность серебряной мембраны повышает проницаемость кислорода более чем на порядок [2], но линейная зависимость кислородопроницаемости от $\sqrt{p_{\text{O}_2}}$ сохраняется. Эти

факты указывают на участие в лимитирующей стадии переноса кислорода атомарных частиц кислорода, а также на то, что лимитирующая стадия протекает на выходной поверхности мембраны. Выходная для кислорода поверхность серебряной мембраны насыщена атомами или атомарными ионами кислорода, способными рекомбинировать в молекулу или вступать в реакции окисления контактирующих с этой поверхностью веществ.

Если выходную сторону мембраны обрабатывали этиленом или пропиленом, то после их откачки воспроизводились значения проницаемости кислорода в вакуум, следовательно, прочной адсорбции этилена и пропилена на стенках серебряной трубки в отсутствие кислорода не происходит [3]. Этот вывод согласуется с полученными ранее данными о пренебрежимо малой адсорбции этилена и пропилена на обезгаженной поверхности серебра [4] и подтверждается тем фактом, что парциальное давление этилена или пропилена в течение 1 ч контакта с нагретой серебряной мембраной не изменялось.

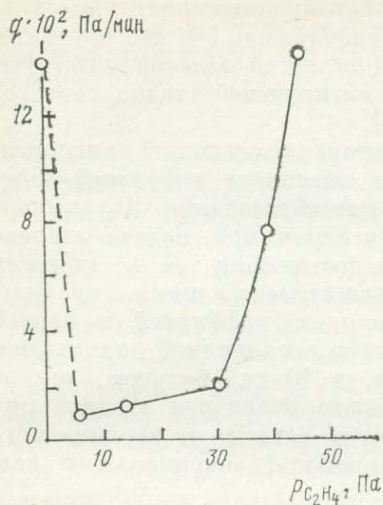


Рис. 36. Зависимость проницаемости кислорода через серебряную мембрану от давления этилена у выходной поверхности при 673 К [1]

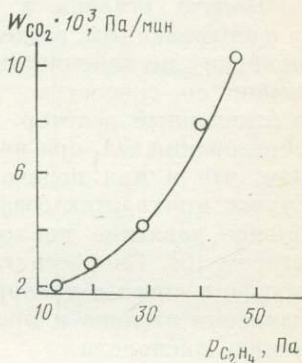


Рис. 37. Зависимость скорости образования CO_2 от давления этилена в реакционной зоне [3]

При окислении этилена кислородом, диффундирующим через мембрану, проницаемость кислорода через нее зависит от давления этилена у выходной стороны мембраны (рис. 36). После впуска этилена наблюдается резкое увеличение парциального давления, а проницаемость кислорода резко уменьшается по сравнению с диффузией в вакуум; с повышением начального давления этилена от 6,5 до 3,0 Па проницаемость кислорода медленно нарастает, а при более высоких давлениях этилена резко увеличивается, приближаясь к величине, достигаемой при диффузии в вакуум. Симбатно возрастает количество адсорбированного этилена.

При температурах ниже 623 К продуктами взаимодействия этилена с диффундирующим через мембрану кислородом являются только диоксид углерода и вода, но в газовой фазе всегда присутствуют непрореагировавшие этилен и кислород. Скорость образования CO_2 растет с повышением давления этилена (рис. 37) и линейно зависит от квадратного корня из давления кислорода у входной поверхности мембранного катализатора. Симбатность этой зависимости с зависимостями кислородопроницаемости от давлений этилена (см. рис. 36) и кислорода (см. рис. 35), а также близость энергии активации образо-

вания CO_2 к энергии активации проницаемости кислорода через серебро позволили предположить [3], что в лимитирующей стадии глубокого окисления этилена участвуют те же частицы, что и в лимитирующей стадии переноса кислорода через серебро [5].

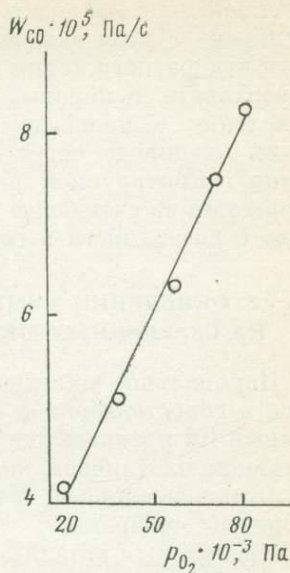
Подача этилена в реактор, содержащий кислород, с одновременным введением кислорода диффузией через мембрану не изменяет скорость образования CO_2 по сравнению со скоростью, достигаемой при подаче этилена в откачанный реактор. Для достижения той же скорости образования CO_2 при введении этилена в смеси с кислородом, что и при подаче кислорода диффузией, в первом случае приходится создавать в реакционной зоне парциальное давление кислорода, в 10 раз большее, чем во втором [6]. Скорость глубокого окисления этилена при подаче в смеси с кислородом не зависит от парциального давления этилена и пропорциональна парциальному давлению кислорода.

Нулевой или близкий к нулевому порядок реакции образования CO_2 по этилену следует и из опытов в проточном реакторе, содержащем 15 серебряных трубок, при общем атмосферном давлении и парциальных давлениях этилена и кислорода, на 1—2 порядка превышающих давления в статическом реакторе. Как и в статических условиях, для достижения одной и той же скорости глубокого окисления при подаче кислорода диффузией через мембрану и в смеси с кислородом необходимо было обеспечивать значительно большее парциальное давление кислорода в реакционной зоне в последнем случае. Повидимому, при подаче кислорода диффузией через серебро легче создается необходимая концентрация адсорбированных форм кислорода, участвующих в окислении.

В статическом реакторе образование небольших количеств оксида этилена наблюдалось при температурах выше 623 К и давлении этилена выше 26,6 Па [3], причем скорость образования оксида этилена была на порядок ниже скорости образования CO_2 и не увеличивалась при введении этилена в реактор, содержащий кислород [7]. Скорость окисления оксида этилена до CO_2 и H_2O диффундирующим через мембрану кислородом на порядок ниже скорости глубокого окисления этилена в тех же условиях, что указывает на независимость путей образования оксида этилена и диоксида углерода в ходе окисления этилена, отмеченную в обзоре [8].

Кислородопроницаемость серебряного мембранного ка-

Рис. 38. Зависимость скорости образования СО от давления кислорода у входной стороны серебряного мембранного катализатора при окислении пропилена [7]



тализатора не изменялась после окисления на нем пропилена и откачки продуктов реакции. Во время взаимодействия пропилена с выходной поверхностью мембранного катализатора кислород в газовой фазе реакционной зоны обнаруживался только при температурах выше 623 К, причем проницаемость его на порядок ниже, чем при диффузии в вакуум и пропорциональна давлению пропилена [7]. При температурах ниже 573 К пропилен окисляется

до диоксида углерода и воды, а монооксид углерода появляется в продуктах реакции одновременно с появлением кислорода в газовой фазе. Скорость образования CO_2 не зависит от давления кислорода у входной поверхности мембраны, а скорость образования СО возрастает пропорционально увеличению входного давления кислорода (рис. 38). С повышением давления кислорода у входной поверхности мембраны линейно возрастает и количество адсорбированного на поверхности катализатора пропилена [3].

Независимость скорости образования CO_2 от давления кислорода указывает на различие механизмов образования CO_2 и СО, а близость энергии активации первой реакции (46,8 кДж/моль) к теплоте растворения кислорода в серебре [1] позволила предположить [5] участие растворенного кислорода в глубоком окислении пропилена.

Изучение окисления монооксида углерода на серебре кислородом, диффундирующим через мембрану, показало [7], что после окисления оксида углерода и откачки продуктов реакции проницаемость кислорода остается такой же, как при диффузии в вакуум. Во время окисления СО общее количество кислорода, удаленное с выходной поверхности мембраны, оказывается больше потока кислорода в вакуум и возрастает с ростом давления СО в реак-

ционной зоне. Скорость проникновения кислорода через мембрану в ходе окисления СО линейно возрастает с ростом квадратного корня из давления кислорода у входной поверхности мембраны. Так же изменяется и скорость окисления монооксида углерода. Очевидно, проницаемость кислорода через серебряный мембранный катализатор, лимитируемая рекомбинацией атомов кислорода, возрастает за счет более быстрого удаления атомов кислорода с поверхности в составе молекул CO_2 .

7.2. ОКИСЛЕНИЕ АММИАКА, МЕТАНОЛА И ЭТАНОЛА НА СЕРЕБРЯНЫХ МЕМБРАННЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Парциальное окисление спиртов в альдегиды изучалось в сопоставлении с окислением аммиака, так как по данным [9] превращение аммиака в оксид азота на самом активном платиновом катализаторе происходит с участием атомов кислорода, а именно они проникают через серебряные мембраны.

Мембранным катализатором служила серебряная трубка, внутрь которой подавали кислород, а к внешней поверхности — аммиак или пары спирта. При температуре 513 К в продуктах окисления аммиака диффундирующим через катализатор кислородом были найдены N_2 , NO и следы N_2O . Если же кислород подавался в смеси с аммиаком, то при температурах ниже 643 К NO не образовывался.

При подаче кислорода через серебряный мембранный катализатор из этанола образовывались ацетальдегид, вода, монооксид и диоксид углерода. Зарегистрировать водород, который может присутствовать в продуктах мягкого окисления, в условиях этих опытов не удалось.

С повышением температуры серебряного мембранного катализатора селективности по продуктам мягкого и глубокого окисления этанола и аммиака изменяются антибатно (рис. 39). При окислении этанола селективность по ацетальдегиду увеличивается с повышением температуры до 593 К, а при дальнейшем ее росте резко падает. При этом селективность по диоксиду углерода сильно возрастает (рис. 39, а).

При окислении аммиака селективность по азоту, который является продуктом мягкого окисления, убывает, а селективность по NO — продукту глубокого окисления — возрастает во всем изученном диапазоне температур (рис. 39, б).

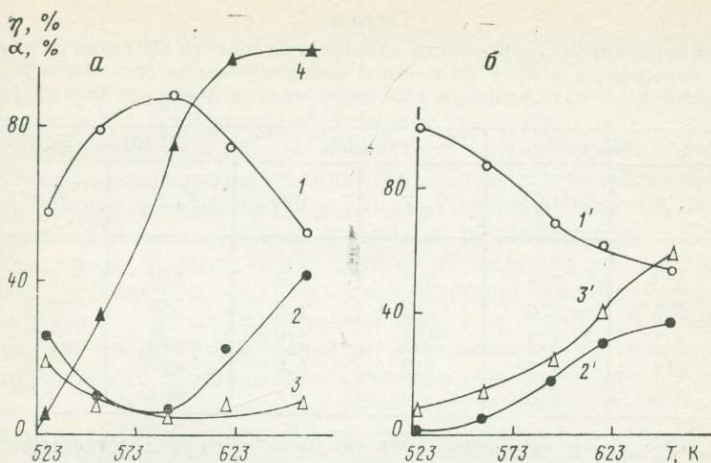


Рис. 39. Зависимость селективностей η (1—3, 1', 2') и степени превращения α (4, 3') от температуры при окислении паров этанола (а) и аммиака (б) кислородом, диффундирующим через серебряный мембранный катализатор при давлении его у входной поверхности 80 кПа [10]

а: 1 — селективность по ацетальдегиду; 2 — по CO_2 ; 3 — по CO ;
 б: 1' — селективность по азоту; 2' — по NO

Повышение исходного давления аммиака или этанола при постоянстве температуры и давления кислорода у входной поверхности серебряной трубки оказывает различное влияние на селективность по продуктам мягкого и глубокого окисления. При окислении этанола селективность по ацетальдегиду с увеличением давления паров спирта растет, а селективность по диоксиду углерода убывает. С ростом давления аммиака селективность по азоту убывает, а селективность по NO растет. Повышение давления кислорода у входной поверхности серебряного мембранного катализатора при прочих постоянных параметрах снижает селективность по ацетальдегиду, а селективность по оксидам углерода при этом возрастает.

Наблюдаемые температурные зависимости селективности окисления этанола и аммиака можно объяснить с учетом следующего. При температурах, которые не обеспечивают переноса через катализатор избытка кислорода по отношению к подаче окисляемого вещества, повышение температуры может способствовать активации этанола для мягкого окисления [11], вследствие чего выход аце-

Таблица 7

Температурные зависимости отношения скорости (W) поступления кислорода в зону реакции и кислородопроницаемости (q) серебряного катализатора при диффузии кислорода в вакуум [5]

NH ₃		C ₂ H ₅ OH		CH ₃ OH + C ₂ H ₅ OH	
T, К	W/q	T, К	W/q	T, К	W/q
523	7,5	525	4,5	519	8,3
557	2,0	552	2,8	563	4,4
593	1,3	591	1,9	596	1,5
619	1,1	619	1,6	619	1,2
655	1,0			651	1,0

тальдегида и селективность по нему растут с повышением температуры. Выше 593 К увеличивается содержание кислорода в зоне окисления благодаря экспоненциальной зависимости кислородопроницаемости серебряного мембранного катализатора от температуры и на его поверхности, вероятно, собирается значительное количество подвижного, слабосвязанного с поверхностью кислорода, что благоприятно для глубокого окисления [11].

Процессы мягкого окисления аммиака преобладают на серебряном мембранном катализаторе при невысоких температурах, а при высоких, когда кислородопроницаемость мембраны увеличивается, образуется в основном NO [10].

При взаимодействии смеси паров метанола и этанола с кислородом, диффундирующим через серебряный мембранный катализатор, образуется больше соответствующих альдегидов и меньше диоксида углерода, чем при окислении только метанола [12]. Получение в одну стадию смеси формальдегида и ацетальдегида желательнее для синтеза ряда промышленно важных соединений, в том числе пентаэритрита, пиридина и его производных.

Суммарное количество кислорода, поступающего через мембранный катализатор в зону окисления аммиака и спиртов, превышало кислородопроницаемость, измеренную до проведения реакции, особенно при температурах ниже 563 К. Зависимость отношения скорости переноса кислорода через серебряный мембранный катализатор в процессе окисления к кислородопроницаемости при диффузии кислорода в вакуум от температуры приведена в табл. 7. Энергия активации кислородопроницаемости серебра составляла при диффузии в вакуум 82—

96 кДж/г-ат, а в процессе окисления аммиака и спиртов уменьшалась до 54—67 кДж/г-ат. Наблюдаемое усиление переноса кислорода и снижение энергии активации кислородопроницаемости серебра может быть обусловлено взаимодействием окисляемых веществ с частицами кислорода, рекомбинация которых является лимитирующей стадией при переносе кислорода в вакуум, причем скорость этого взаимодействия больше скорости рекомбинации атомов кислорода в молекулы. Такое объяснение согласуется с отсутствием молекулярного кислорода среди продуктов окисления спирта при температурах ниже 619 К. Повышение температуры ведет к образованию на выходной поверхности мембранного катализатора более подвижных частиц кислорода, их рекомбинации и образованию продуктов глубокого окисления спирта. Например, при 596 К был зарегистрирован диоксид углерода.

Подача кислорода через серебряный мембранный катализатор, по-видимому, создает более высокую концентрацию формы кислорода, ответственной за мягкое окисление аммиака и спиртов, чем адсорбция молекулярного кислорода из газовой фазы. Этот вывод подтверждает сопоставление результатов, полученных при окислении спиртов и аммиака кислородом, диффундирующим через серебряный мембранный катализатор, и при окислении их в смеси с кислородом на поверхности серебряной фольги. Так, при окислении аммиака диффундирующим через мембрану кислородом образуются азот и NO (выход при 655 К 40 и 25% соответственно), а при подаче аммиака в смеси с кислородом на поверхности серебряной фольги NO не образуется, в продуктах реакции при 653 К содержатся азот (выход 50%) и N₂O (15%). Окисление этанола при подаче кислорода диффузией повышает выход ацетальдегида на 27% по сравнению с подачей кислорода в смеси с парами спирта. При окислении смеси метанола и этанола кислородом, поступающим через серебряный мембранный катализатор, выход формальдегида вдвое больше, а выход ацетальдегида на 20% больше, чем при подаче тех же количеств паров спиртов в смеси с молекулярным кислородом.

Масс-спектрометрическое изучение состояния адсорбированного кислорода на поверхности серебра показало, что кислород, продиффундировавший через серебро, обогащен атомарными формами по сравнению с кислородом, адсорбированным на серебро непосредственно из газовой фазы [13].

Таким образом, использование мембранных свойств серебра позволяет изменять соотношение различных форм кислорода на поверхности катализатора, повышая селективность процессов окисления.

7.3. ОКИСЛЕНИЕ НА ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ, ПРОНИЦАЕМЫХ ДЛЯ КИСЛОРОДА

Перенос ионов кислорода через электролиты при высоких температурах позволяет создавать мембраны для получения кислорода особой чистоты из воздуха, для топливных элементов, генерирующих ток за счет окисления, например, метана. В связи с возрастанием потребности комплексно использовать природный газ, заменить им нефтяное углеводородное сырье особое значение приобрели исследования способов селективного окисления метана. На известных ранее гетерогенных катализаторах формальдегид и метанол образуются из метана в очень малых количествах [14], в то время как некоторые ферменты окисляют метан в метанол весьма селективно. Работы по совершенствованию катализаторов парциального окисления метана отражены в обзорах [15, 16].

В качестве гомогенных катализаторов парциального окисления метана были испытаны оксиды азота [17, 18]. Выход формальдегида за один проход составлял 2,4—2,6 об.%. При окислении метана на гетерогенном катализаторе (оксид молибдена на оксиде кремния) замена кислорода на N_2O повысила конверсию метана при 823 К от 0,2 до 26,7%, что было объяснено [19] образованием анион-радикалов кислорода при разложении N_2O .

Механизм этого процесса изучен в работах [20—22], где показано, что реакция инициируется образующимися ионами O^- , способными отрывать атом H от молекулы метана.

Подача ионов кислорода к поверхности катализатора возможна и путем их диффузии сквозь твердый электролит. Кислородопроницаемость твердых электролитов из оксида церия с добавками оксида лантана оказалось достаточной для получения из воздуха кислорода особой чистоты [23]. Мембраны такого же состава применили [24] для создания топливного элемента, работающего на смесях метана и воды или на чистом метане. При 873—1273 К происходит совмещение процессов токообразования и конверсии метана.

Одна из первых работ с использованием подачи кислорода через твердый электролит для окисления углеводородов была посвящена изучению механизма окисления этилена на серебряном катализаторе [25]. Тонкие пленки серебра были нанесены на внешнюю и внутреннюю поверхности плоского дна пробирки из оксида циркония с 8% оксида иттрия. Через серебряные проволоки к этим пленкам подводилось постоянное напряжение, в зависимости от полярности которого ионы кислорода перемещались или к наружной, или к внутренней пленке. Последняя служила катализатором окисления этилена, подаваемого в смеси с кислородом внутрь пробирки, наружная поверхность которой омывалась воздухом. При разомкнутой электрической цепи внутренняя поверхность пробирки служила обычным катализатором эпоксидирования этилена. Если же к серебряной пленке через твердый электролит поступали ионы O^{2-} , то скорость и селективность образования оксида этилена возрастали, причем количество вступающего в реакцию кислорода более чем в 100 раз превышало поток O^{2-} , обеспечиваемый электрохимической ячейкой в отсутствие реакции. Результаты истолковали [25], предположив образование при подаче ионов O^{2-} поверхностного слоя AgO_2 , более активного в окислении, чем металлическое серебро. Аналогичным методом была исследована кинетика глубокого окисления этилена на платиновом катализаторе [26].

Позднее метод потенциометрии с твердым электролитом был использован для изучения окисления метана на серебре [27]. При окислении метана в интервале температур 723—873 К образовывались только диоксид углерода и вода. Следы формальдегида были обнаружены при 873 К. Кинетические и потенциометрические результаты окисления согласовывались со схемой реакции адсорбированных атомов кислорода с молекулами метана, налетающими из газовой фазы (механизм Ридила—Или). На палладии, нанесенном на оксид циркония, окисление метана при температурах 723—873 К также приводило к образованию только CO_2 и H_2O [28].

С подачей кислорода через оксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия, проводили окислительную димеризацию метана при 973 К на чистом серебре и модифицированном оксидом висмута [29]. При использовании чистого серебра подача кислорода через твердый электролит не давала преимуществ по сравнению с подачей кислорода в смеси с метаном. На серебряном катализаторе, мо-

диффицированном оксидом висмута, скорость превращения метана и селективность в отношении этана и этилена возрастали при переходе от подачи кислорода в смеси с метаном к переносу кислорода через твердый электролит.

Изложенное показывает, что подача кислорода через твердый электролит, как и через серебряный мембранный катализатор, в ряде случаев повышает селективность окисления углеводородов и других веществ, дает дополнительные сведения о механизме реакций окисления, участвующих в них формах адсорбированного кислорода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Грязнов В. М., Гульянова С. Г., Канизиус С. Изучение диффузии кислорода через серебряную мембрану // Журн. физ. химии. 1973. Т. 47. С. 2694—2699.
2. Гульянова С. Г., Ведерников В. И., Грязнов В. М. Проницаемость кислорода через серебряную мембрану со слоем серебра на выходной поверхности // Там же. 1977. Т. 51. С. 179—182.
3. Грязнов В. М., Гульянова С. Г., Селюкова В. В. О механизме превращений углеводородов C_1 — C_3 , окиси углерода, окисей этилена и пропилена на серебряном катализаторе, проницаемом для кислорода // Всесоюз. конф. по механизму гетерогенно-каталитических реакций: Препр. № 32. М.: Наука, 1974.
4. Kilty P. A., Rol N. C., Sachtler W. M. H. Investigation of oxygen complexes adsorbed on silver and their function in catalytic oxidation of ethylene // Proc. V Intern. Congr. Catal. Amsterdam; L.: North-Holland. 1973. Vol. 2. P. 929—943.
5. Грязнов В. М., Ведерников В. И., Гульянова С. Г. Участие кислорода, продиффундировавшего через серебряный мембранный катализатор, в процессах гетерогенного окисления // Кинетика и катализ. 1986. Т. 27. С. 152—156.
6. Грязнов В. М., Смирнов В. С., Гульянова С. Г., Ермилова М. М. Превращение этилена на серебряном мембранном катализаторе // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1976. № 3. С. 508.
7. Гульянова С. Г. Превращения углеводородов C_1 — C_3 , окисей этилена и пропилена на серебряном мембранном катализаторе, проницаемом для кислорода: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М., 1974. 18 с.
8. Kilty P. A., Sachtler W. M. H. Mechanism of the selective oxidation of ethylene oxide // Catal. Rev. 1974. Vol. 10. P. 1—16.
9. Корчак В. Н. Адсорбция кислорода и реакция окисления аммиака на ступенчатых поверхностях монокристаллов платины // Глубокое каталитическое окисление углеводородов / Под ред. О. В. Крылова, М. Д. Шибановой. М.: Наука, 1981. С. 89—102 (Пробл. кинетики и катализа; Т. 18).
10. Ведерников В. И., Гульянова С. Г., Грязнов В. М. Сравнительное изучение взаимодействия аммиака и паров этанола с кислородом, диффундирующим через серебряный мембранный катализатор // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. С. 257.
11. Крылов О. В. О механизме глубокого каталитического окисления углеводородов // Глубокое каталитическое окисление углеводородов / Под ред. О. В. Крылова, М. Д. Шибановой. М.: Наука, 1981. С. 5—47. (Пробл. кинетики и катализа; Т. 18).

12. Курина Л. Н., Плакидкин А. А., Гульянова С. Г. и др. Совместное окисление метанола и этанола на серебряных катализаторах // Докл. АН СССР, 1985. Т. 281. С. 893—896.
13. Грязнов В. М., Гульянова С. Г., Колосов Е. Н., Старковский Н. И. Изучение состояния кислорода, диффундирующего через тонкие серебряные мембраны в вакуум // Там же. 1987. Т. 293. С. 872—875.
14. Сэттерфилд Ч. Практический курс гетерогенного катализа. М.: Мир, 1984. 520 с.
15. Григорян Э. А. Успехи химии метана // Успехи химии. 1984. Т. 53. С. 347—365.
16. Pitchai R., Klier K. Partial oxidation of methane // Catal. Rev. 1986. Vol. 28. P. 13—88.
17. Анисонян А. А., Гудков С. Ф., Ениколопян Н. С. и др. Получение НСНО прямым окислением природного газа в атмосфере кислорода // Газ. пром-сть. 1957. № 6. С. 33—35.
18. Ситтиг М. Процессы окисления углеводородного сырья. М.: Химия, 1970. 109 с.
19. Заявка 58—92629 Япония, МКИ², С07 С 27/16. Получение метанола и формальдегида из метана / Иваммото Масукадзу. Кагава Сюити, Тоёка Сюнсукэ. № 56—189249; Заявл. 27.11.84; Оpubл. 2.06.83.
20. Khan M. M., Somorjai G. A. A kinetic study of partial oxidation of methane with nitrous oxide on a molybdena-silica catalyst // J. Catal. 1985. Vol. 91. P. 263—271.
21. Liu R. S., Iwamoto M., Lunsford J. H. Partial oxidation of methane by nitrous oxide over molybdenum oxide supported on silica // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1982. N 1. P. 78—79.
22. Liu H. F., Liu R. S., Liew K. Y. et al. Partial oxidation of methane by nitrous oxide over molybdenum on silica // J. Amer. Chem. Soc. 1984. Vol. 106. P. 4117—4121.
23. Аржанников В. А., Аржанников А. А., Неуймин А. Д., Пальчуев С. Ф. Исследование кислородопроницаемости высокотемпературных твердых электролитов на основе оксида церия. М., 1983, 6 с. Деп. в ВИНТИ. 1983. 15.10.83, № 1891.
24. Степанов В. А., Неуймин А. Д. Окисление метана в высокотемпературных электрохимических ячейках с твердым электролитом: Тез. докл. VIII Всесоюз. конф. по физ. химии и электрохимии ионных расплавов. Л.: Наука, 1983. Т. 3: Твердые электролиты. С. 133—134.
25. Stoukides M., Vayenas C. G. The effect of electrochemical oxygen pumping on the rate and selectivity of ethylene oxidation on polycrystalline silver // J. Catal. 1981. Vol. 70. P. 137.
26. Vayenas C. G., Lee B., Michaels J. Kinetics, limit cycles and mechanisms of ethylene oxidation on platinum // Ibid. 1980. Vol. 66. P. 36—48.
27. Seimanides S., Stoukides M. Solid electrolyte aided study of methane oxidation on polycrystalline silver // Ibid. 1984. Vol. 84. P. 490—498.
28. Seimanides S., Stoukides M. Catalytic oxidation of methane on polycrystalline palladium supported on stabilized zirconia // Ibid. 1986. Vol. 98. P. 540—549.
29. Oztuka K., Yokoyama S., Morikawa A. Catalytic activity and selectivity control for oxidative coupling of methane by oxygen pumping through yttria-stabilized zirconia // Chem. Lett. 1985. N3, P. 319—322.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенные в монографии данные показывают, что динамичность состояния поверхности металлического катализатора имеет различные аспекты. Миграция отдельных атомов или их групп по поверхности граней кристаллов, наблюдаемая в сверхвысоком вакууме при температурах ниже комнатной даже для тугоплавких металлов, усиливается при адсорбции некоторых веществ и еще больше — при каталитических реакциях. Это изменяет не только текстуру нескольких ближайших к поверхности слоев атомов, но и характер огранения кристаллитов. Нередко в ходе каталитического процесса изменяется и состав поверхностного слоя в результате внедрения атомов водорода, кислорода, углерода и др. Для би- и полиметаллических катализаторов, в частности сплавов, указанные выше процессы сопровождаются переносом к поверхности более летучего или химически более активного компонента. Все это сказывается на каталитической активности, а иногда и на селективности, причем рядом авторов обнаружено улучшение названных характеристик. Иными словами, нередки случаи формирования активных центров данной реакции под влиянием ее протекания.

Как уже упоминалось, самый простой процесс генерации каталитически активных центров — переход атомов из изломов ступеней роста или других мест адсорбции в состояние одиночных атомов на грани кристалла металла или сплава. С повышением температуры одиночные атомы приобретают подвижность. При достаточно высоких температурах подвижными становятся и другие точечные дефекты кристаллов. Их делокализация может быть чисто термической, а взаимодействие с участниками каталитической реакции иногда облегчает этот переход.

Подвижность установлена не только для одиночных атомов металлов, но и для их групп — кластеров. Это позволяет предположить термическую генерацию также многоатомных центров. Вероятность перемещения группы из определенного числа атомов металла по грани его кристалла сильно зависит от строения этой грани, наличия на ней определенных «каналов» (см. гл. 3).

Представление о влиянии таких «каналов» на селективность каталитического действия благородных металлов, рассмотренное в гл. 4, получило недавно новое подтверждение [1]. При гидрогенолизе бутана на монокристаллах иридия селективность образования этана составляет 0,3 для грани (111) и 0,9 для грани (110), способной перестраиваться под влиянием реагентов в структуру (110)—(1 × 2). В такой структуре отсутствует каждый второй ряд атомов самого верхнего слоя монокристалла. Любой атом Ir в оставшихся верхних рядах имеет координационное число 7, а не 9, как у атомов плотноупакованной грани (111). Хотя температура плавления родия ниже, чем у иридия, грань Rh (110) не реконструируется в этих условиях, и селективность образования на ней этана из бутана оказалась ниже не только чем у грани Ir(110)—(1 × 2), но и чем у грани Rh(111).

Подвижность атомов металлов в ходе реакций $\text{CO} + \text{O}_2$ и $\text{CO} + \text{NO}$ наблюдалась [2] у твердого раствора 75% Rh — 25% Pd. Поверхность граней его монокристалла уже при 600 К обогащается родием, если исходные смеси содержат стехиометрическое или большее количество источника атомов кислорода. При недостатке атомов кислорода и более высоких температурах в поверхностный слой катализатора переходит преимущественно платина. От таких процессов зависит эффективность катализаторов обезвреживания выхлопных газов автомобильных двигателей.

Стабильность свойств полиметаллических нанесенных катализаторов, подробно изучаемых в последние годы, в некоторых случаях снижается вследствие взаимной диффузии слоев металлов друг в друга. Например, слой меди толщиной 1 нм полностью, как показали измерения работы выхода электрона [3], покрывал пленку Pd(111) толщиной 150 нм на слюде. После отжига в течение 90 мин при 588 К на поверхности соотношение Cu/Pd было близко к 1, то есть более тугоплавкий палладий диффундирует через пленку меди гораздо быстрее, чем медь в палладий. На глубине 3 нм первоначально двухслойная система содержала 98% Pd и только около 2% Cu.

Если от поверхности металла обратиться к его объему, то и здесь идут динамические процессы. Вероятно, нагляднее всего это показывает диффузия газов через металлы. Проникновение водорода через палладий и его сплавы создает особые возможности для управления их каталити-

ческими свойствами. Снимается адсорбционная конкуренция гидрируемого вещества с водородом, который поступает в зону реакции сквозь катализатор. Это позволяет повысить скорость реакции, а при подаче малого количества водорода получать продукты неполной гидрогенизации, которые термодинамически неустойчивы в присутствии избытка водорода. Кроме того, вместо дорогого чистого водорода для гидрирования на проницаемых только для водорода мембранных катализаторах можно использовать водород, извлекаемый из отходящих нефтезаводских газов.

Реакции с выделением водорода ускоряются при удалении образующегося водорода через мембраны из палладиевого сплава, при этом подавляются побочные процессы изомеризации и гидрокрекинга. Удаляемый из зоны дегидрирования водород является особо чистым и химически активным благодаря своему атомарному состоянию. Поэтому так эффективно его участие в реакциях с присоединением водорода на противоположной поверхности мембранного катализатора. Сопряжение реакций за счет переноса водорода через тонкие стенки трубок из палладиевых сплавов дает возможность сократить энергозатраты за счет баланса экзо- и эндотермических процессов.

Перенос кислорода через серебряные мембранные катализаторы как без носителей, так и на твердых электролитах позволил выяснить особенности механизма реакций окисления и найти способы повышения их селективности.

Концентрация прочно связанных с серебром атомарных форм кислорода, участвующих в лимитирующей стадии мягкого окисления некоторых веществ, при диффузии кислорода через серебряную мембрану гораздо выше, чем при адсорбции молекул кислорода. Кроме того, в последнем случае на поверхности катализатора выше концентрация слабосвязанных форм кислорода, полностью окисляющих, например спирты. По этим причинам при подаче кислорода через катализатор образуется больше альдегидов, чем в случае взаимодействия смеси паров спирта и кислорода. Еще выше селективность образования формальдегида и ацетальдегида при совместном окислении диффундирующим кислородом метанола и этанола. Адсорбированные на серебре молекулы этих спиртов имеют одинаковый (положительный) заряд [4], что может увеличивать их подвижность. Проницаемость кислорода через серебряный мембранный катализатор в ходе указанных реакций превосходит наблюдаемую при диффузии в вакуум.

Перспективы использования мембранных катализаторов связаны с уменьшением количества драгоценных металлов, необходимых для их изготовления. Описанные выше мембранные катализаторы из палладиевого сплава или серебра в виде трубок с толщиной стенок 100 мкм выпускаются нашей промышленностью. Недавно в Институте нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева АН СССР и Университете дружбы народов им. П. Лумумбы с участием Московского химико-технологического института им. Д. И. Менделеева разработаны способы получения композиций из пористого носителя и сплошного слоя палладиевого сплава толщиной 10 мкм. Так как указанный слой пропускает на порядок большее количество водорода, чем стенка в 100 мкм, то для обеспечения заданной производительности по водороду потребуется почти в 100 раз меньше палладиевого сплава.

С учетом динамического характера систем слой металла — носитель изучаются возможности дальнейшего сокращения количества драгоценных металлов на единицу поверхности мембранного катализатора с сохранением проницаемости только для водорода или кислорода.

Такие катализаторы позволяют получать особо чистые вещества, в том числе водород и кислород. Наиболее велика и быстро растет потребность в сверхчистом водороде для производства полупроводников, специальных сталей, в химической и нефтехимической промышленности, в качестве авиационного и космического топлива.

На фольге или тонкостенной трубке из палладиевого сплава можно сформировать пористую структуру, нанеся на них химически более активный металл внедрением его в сплав путем отжига, а затем вытравливая. Найдены условия, при которых разрыхленный слой палладиевого сплава прочно связан (см., например [5]) с его массивной частью. Такие системы имеют развитую поверхность, более устойчивы в отношении растрескивания, чем скелетные катализаторы, и остаются проницаемыми только для водорода.

Катализу на мембранах за последние годы посвящается все больше исследований как в нашей стране, так и за рубежом (см. [6—12]). Наряду с мембранными катализаторами, имеющими высокую избирательность проницаемости, разрабатываются рассмотренные в гл. 6 пористые мембранные катализаторы. Некоторые из них в 3 раза более проницаемы для водорода, чем для паров углеводородов, что позволяет увеличить выход продуктов дегидрирования, хотя и не в такой степени, как на непори-

стых мембранных катализаторах. Достоинствами пористых мембранных катализаторов является более высокая удельная поверхность, производительность по водороду, возможность наносить на поверхность стенок пор мембраны очень малые количества драгоценных металлов. Мембраны с такими характеристиками изготавливают из оксида алюминия и других материалов [7, 12].

В зависимости от требований к чистоте продуктов, экологической безопасности, масштабов производства, а также ряда других условий могут использоваться непористые или пористые мембранные катализаторы. Их общим свойством является то, что в отличие от насыпных катализаторов, они представляют собой элемент конструкции реактора, как и монолитные катализаторы, широко применяемые для обезвреживания выхлопных газов автомобилей и в других целях [13].

Разработка ряда мембранных катализаторов, изучение состава их поверхности, состояния превращаемых реагентов, создание конструкций реакторов с мембранными катализаторами, их опытно-промышленные испытания были бы невозможны без активного участия наряду с сотрудниками Института нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева АН СССР и Университета дружбы народов им. П. Лумумбы, ученых и специалистов СКБ ИНХС АН СССР, Института металлургии им. А. А. Байкова АН СССР, Института органической химии им. Н. Д. Зелинского АН СССР, Института органической химии АН ЛатвССР, Московского института тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова, Всесоюзного научно-исследовательского и проектного института мономеров и Всесоюзного научно-исследовательского института химических реактивов и особо чистых химических веществ Минхимпрома СССР, Стерлитамакского опытно-промышленного нефтехимического завода и Новогорьковского нефтеперерабатывающего завода Миннефтехимпрома, Научно-производственного объединения «Витамины» и Болоховского химкомбината синтетических полупродуктов и витаминов Минмедбиопрома СССР.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Datye A. K., Hegarty B. F., Goodman D. W.* Butane hydrogenolysis over single — crystal rhodium catalysts // *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 1989. Vol. 87. Paper 216. P. 1—8.
2. *Wolf R. M., Siera J., van Delft F. C. M. J. M., Nieuwenhuys B. E.* A comparative study of the behaviour of single — crystal and supported catalysts in NO reduction and CO oxidation over Pt—Rh alloys // *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 1989. Vol. 87. Paper 226. P. 1—15.
3. *Vook R. W., Bucci J. V.* A work function study of the initial epitaxial growth and stability of thin copper layer on Pd(111) // *Thin Solid Films.* 1988. Vol. 163. P. 447—453.
4. *Ведерников В. И., Гульянова С. Г., Грязнов В. М., Тищенко А. А.* Совместная адсорбция метанола и этанола на серебряных и медных пленках // *Журн. физ. химии.* 1986. Т. 60. С. 706—709.
5. *Мищенко А. П., Сарылова М. Е., Литвинов И. А. и др.* Влияние условий термообработки на формирование пористой структуры поверхностного слоя фольги из сплава палладия с рутением // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1985. С. 524—528.
6. *Hsieh H. P.* Inorganic membranes // *Amer. Inst. Chem. Eng. Symp. Ser.* 1988. Vol. 84. P. 1—18.
7. *Armor J. N.* Catalysis with permselective inorganic membranes // *Appl. Catal.* 1989. Vol. 49. P. 1—25.
8. *Gryaznov V., Serov J., Gul'yanova S.* Carbon oxides hydrogenation on palladium alloys // *Proc. IX. Inter. Congr. Catal./ Ed. M. J. Phillips, M. Ternan. Ottawa. Ontario. The Chemical Institute of Canada.* 1988. Vol. 2. Pt. 1. P. 722—728.
9. *Itoh N.* A membrane reactor using palladium // *AIChE J.* 1987. Vol. 33. P. 1576—1578.
10. *Ming Sun Yi., Soon-Jai K.* Catalytic membrane for simultaneous chemical reaction and separation applied to a dehydrogenation reaction // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1988. Vol. 27. P. 1136—1142.
11. *Smitz J., Gerke H.* Membrane technology. Less hydrocarbons, more hydrogen // *Chem. Ind. (Duesseldorf).* 1988. Vol. 111. P. 58, 60.
12. *Nourbakhsh N., Webster I. A., Tsotsis T. T.* Ceramic membranes for studies of reaction and diffusion // *Prepr. Amer. Chem. Soc. Div. Pet. Chem.* 1988. Vol. 33. P. 502—508.
13. *Irlandoust S., Anderson B.* Monolithic catalysts for nonautomobile applications // *Cat. Rev.-Sci. Eng.* 1988. Vol. 30. P. 341—392.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Введение	6
Литература	9

Часть первая

Поверхностная подвижность атомов металлов и ее роль в катализе

Глава 1

Модели активных центров металлических катализаторов . .	11
1.1. Аморфизованный поверхностный слой	11
1.2. Вакансии в кристаллической решетке	13
1.3. Выходы дислокаций	20
1.4. Активные центры, равновесные с кристаллом	26
Литература	44

Глава 2

Получение и каталитические свойства кластеров металлов . .	48
2.1. Синтез кластеров	48
2.2. Каталитические реакции на кластерах	50
Литература	54

Глава 3

Динамизм поверхности катализаторов на основе благородных металлов	56
3.1. Подвижность одиночных атомов и кластеров по граням кристаллов	57
3.2. Появление микрограней (фасетирование) при термообработке катализаторов	64
3.3. Влияние хемосорбции на состав поверхностного слоя сплавов	67
3.4. Изменение состояния поверхностного слоя под влиянием каталитических реакций	73
Литература	83

Глава 4

Динамика адсорбционных слоев углеводородов на гранях монокристаллов благородных металлов	88
4.1. Адсорбция двухатомных газов	90
4.2. Адсорбция углеводородов	92
4.2.1. Адсорбция ацетилена	93
4.2.2. Адсорбция этилена	96
4.2.3. Адсорбция бензола	98

4.3. Влияние структуры поверхности катализаторов на протекание реакций	100
4.4. Углеобразование на поверхности катализаторов и его роль в катализе	107
Литература	115

Часть вторая

Перенос реагентов через мембранные катализаторы на основе благородных металлов

Глава 5	
Палладий и его сплавы в реакциях с участием водорода	125
5.1. Система палладий — водород	125
5.2. Каталитические свойства гидридных фаз палладия и его сплавов	133
5.3. Системы бинарный сплав палладия—водород	134
5.4. Влияние примесей в водороде на водородопроницаемость	141
5.5. Каталитические свойства бинарных сплавов палладия без носителя	143
Литература	152

Глава 6

Превращения углеродеодержащих веществ с переносом водорода через мембранные катализаторы	160
6.1. Типы водородопроницаемых катализаторов	161
6.2. Особенности водородопроницаемых катализаторов	164
6.2.1. Гидрирование на мембранных катализаторах	165
6.2.2. Дегидрирование с удалением водорода через мембранный катализатор	181
6.3. Сопряжение реакций на мембранных катализаторах	185
Литература	195

Глава 7

Окисление кислородом, диффундирующим через мембранные катализаторы	203
7.1. Превращения углеводородов C_1-C_3 на серебряных мембранных катализаторах	203
7.2. Окисление аммиака, метанола и этанола на серебряных мембранных катализаторах	208
7.3. Окисление на твердых электролитах, проницаемых для кислорода	212
Литература	214
Заключение	216
Литература	221

Научное издание

Грязнов
Владимир Михайлович,
Орехова
Наталья Всеволодовна

КАТАЛИЗ
БЛАГОРОДНЫМИ
МЕТАЛЛАМИ
Динамические особенности

Утверждено к печати
Институтом нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН СССР
Художественный редактор И. Ю. Нестерова
Технические редакторы Л. В. Прохорцева, М. Л. Маркелова
Корректоры Л. И. Кириллова, Л. А. Стойкина

ИБ № 39623

Сдано в набор 12.05.89
Подписано к печати 12.09.89
Т-00466. Формат 84×108^{1/32}
Бумага книжно-журнальная импортная
Гарнитура обычнов. новая
Печать высокая
Усл. печ. л. 11,76. Усл. кр. отт. 12,39. Уч.-изд. л. 13,4
Тираж 1000 экз. Тип. зак. 3149
Цена 2 р. 90 к.

Ордена Трудового Красного Знамени
издательство «Наука»
117864, ГСП-7, Москва, В-485,
Профсоюзная ул., 90

2-я типография издательства «Наука»
121099, Москва, Г-99, Шубинский пер., 6

2 р. 90 к.

5218

