

HETEROGENEOUS CATALYST "LIFE" CYCLE IN CHEMICAL REACTION

L. Ya. MARGOLIS

The salient features of a heterogeneous catalyst in response to the reaction medium are analyzed. It is shown that the variations of its chemical composition and structure, as well as electronic and mechanical properties brought about by its new phases routinely occur during the reaction. The action of additives modifying the catalyst behavior is discussed in terms of tuning the transformation in the solid under the influence of the reaction medium.

Анализируются особенности влияния реакционной среды на гетерогенный катализатор. Показано, что в ходе реакции зачастую изменяются химический состав и структура, а также электронные и механические свойства и образуются новые фазы. Обсуждается действие модифицирующих добавок как регуляторов процессов в твердом теле под действием реакционной среды.

"ЖИЗНЬ" ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Л. Я. МАРГОЛИС

Современное определение понятия "катализ" дано в "Химической энциклопедии": "Катализом называется изменение скорости химической реакции при воздействии веществ, названных катализаторами, которые участвуют в реакции и возвращаются в исходное состояние после завершения химического превращения". Существуют несколько видов катализа: гомогенный, гетерогенный и ферментативный. Наиболее распространен и эксплуатируется в промышленности гетерогенный катализ, в котором принимает участие твердое тело — катализатор. Известно более тысячи разнообразных катализаторов, свойства которых непрерывно улучшаются. В современной литературе, посвященной катализу, основное внимание уделено механизму этого явления и признано мнение, что катализ — химическая наука. Поэтому внимание исследователей обращено на закономерности процессов с участием катализаторов, на природу промежуточных форм (комплексы, радикалы), характер разных продуктов. Однако признание катализа химической наукой не сняло вопроса о роли твердого тела в этих реакциях.

К тому же в результате развития новых экспериментальных методов исследования поверхности и объема твердого тела (см. статьи: Белов К. П. Редкоземельные металлы, сплавы и соединения — новые магнитные материалы для техники // Соросовский Образовательный Журнал. 1996. № 1. С. 99; Куни Ф. М. Физические основы теории фазовых превращений вещества // Там же. С. 109) показано, что атомы поверхности подвижны и при взаимодействии со средой изменяют свое положение в кристаллической решетке. Перемещение элементов твердого тела сопровождается электронными переходами между катализатором и адсорбированным реагентом. Гетерогенный катализ, с одной стороны, химическое явление, а с другой — определяется физическими процессами в твердом теле и поэтому должен считаться разделом физической химии и химической физики, то есть пограничной области наук. Действие среды на катализатор — сложное комплексное явление. Поверхность катализатора не только арена для химического процесса превращения веществ, но и реагент в окислительных процессах. Кислород решетки участвует в реакции образования кислородсодержащих продуктов из органических соединений. Например, из пропилена получают альдегиды и кислоты. Убыль кислорода катализатора восполняет кислород из газовой фазы.

При действии среды на катализатор возможны разные случаи: необратимое и обратимое изменение его состава, неравновесное и равновесное или стационарное состояние твердого тела в химической реакции. Для выяснения механизма этих превращений используются различные методы, позволяющие установить состояние катализатора до и после реакции в зависимости от температуры, времени, состава реакционной смеси. Раньше проводили исследования исходного катализатора, проработавшего в химическом процессе определенное время. Более совершенными методами исследования катализатора являются методы изучения во время химической реакции (*in situ*), разработанные в Институте химической физики РАН и получившие распространение в различных работах по катализу.

Для исследования катализаторов используют рентгенофазовый анализ, электронный и туннельный микроскопы, спектроскопические методы (ЭПР, ИКС, Мёссбауеровскую спектроскопию). Подробное их описание приведено в “Журнале Всесоюзного химического общества им. Д.И. Менделеева” (1985. № 2. С. 122–197) и в статье Л.В. Вилкова “Физические методы исследования в химии” в “Соросовском Образовательном Журнале” (1996. № 5. С. 35).

Приведем краткую характеристику методов *in situ*, использованных в Институте химической физики Российской Академии наук.

1. Рентгенофазовый анализ. Разработана специальная камера – реактор, в который помещают катализатор. Для проникновения рентгеновских лучей в камеру вставляют бериллиевое окошко. Камеру присоединяют к хроматографу для определения состава продуктов реакции и одновременно производят определение интенсивности линий и их расположения в рентгеновском спектре.

2. Спектры Мёссбауера или гамма-резонансная спектроскопия. Сконструирован реактор, позволяющий установить в условиях катализа изменение состояния мёссбауеровских ядер (железо, олово и др.), входящих в состав катализатора.

3. ЭПР (парамагнитный резонанс). Специальный реактор с катализатором помещают в спектрометр и регистрируют изменение спектральных характеристик в составе катализатора.

Сочетание данных, полученных различными физическими методами по изменению катализатора в условиях реакции, позволяет выяснить особенности процессов, происходящих в твердом теле.

Под влиянием среды катализатор изменяет структуру его поверхности и объема, валентное состояние элементов, входящих в его состав, происходят фазовые превращения и образование новых соединений из компонентов катализатора. Кроме того, изменяются скорости и характер электронных переходов. Все эти явления связаны между собой, и

поэтому для выявления истинной картины процессов необходимо использовать комплекс методов.

СТРУКТУРА КАТАЛИЗАТОРОВ

В 40–50-х годах при исследовании реакции на металлах в электронном микроскопе И.И. Третьяков и А.Б. Шехтер открыли новое явление – изменение структуры металлов во время катализа и по аналогии с химическим разрушением металлов (коррозией) назвали этот процесс “каталитическая коррозия”. На поверхности палладия и платины при действии реакции окисления водорода и аммиака образовывалась неоднородная поверхность. На рис. 1, *a* и *б* показано изменение палладиевой пластинки при окислении водорода, в результате которого на металле образуются ступеньки с разной ориентацией в соответствии с кристаллографической структурой Pd. На рис. 2, *a* и *б* изображено изменение платиновой сетки при окислении аммиака. На поверхности сетки образуются кристаллы различных размеров вследствие разрушения платины.

Каталитические процессы обычно проводятся не на сплошных металлах, а на нанесенных на подложку. Исследования образцов серебра, нанесенного на оксид алюминия, показали, что в присутствии смеси этилена с кислородом (250°C) наблюдается движение атомов и частиц серебра на поверхности

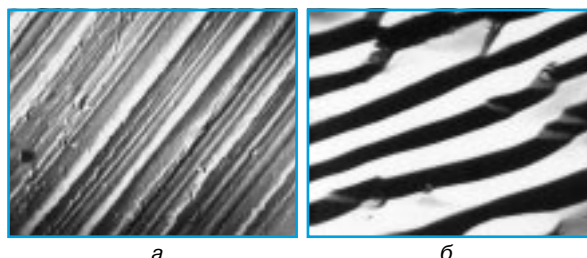


Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки силуэта палладиевой пластинки: *a* – до работы; *б* – после окисления водорода при 600°C в течение 15 часов



Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки платиновой сетки: *a* – силуэт сетки до работы; *б* – после окисления аммиака при 800°C в течение 25 часов

носителя. Размеры металлических частиц изменяются: мелкие превращаются в более крупные конгломераты на поверхности подложки, а из атомов образуются скопления – кластеры. В последнее время для таких исследований применяется сканирующий туннельный микроскоп (STM). Этим методом изучена реконструкция некоторых металлов (золото, серебро). В реакции синтеза синильной кислоты из смеси метана, аммиака и кислорода на платино-родиевом катализаторе при 1370 К происходит разрушение металлов.

Реконструкция поверхности и объема катализатора тесно связана с изменением их химического и фазового состава. Под действием среды наблюдаются фазовые превращения. Во время реакции катализатор может находиться в неравновесном состоянии, и поэтому возможно сосуществование нескольких фаз. Использование методов анализа этих явлений *in situ* показало наличие двумерных фазовых превращений на поверхности твердых тел, которым способствовала адсорбция реагентов. Например, на грани кристалла палладия при адсорбции кислорода и оксида углерода наблюдаются двумерные структуры, которые образуют “островки” из этих газов с последующими превращениями этих структур.

В окислительных процессах широко применяются оксидные ванадиевые и молибденовые системы, на которых различные углеводороды (олефины, ароматические) превращаются в кислородсодержащие продукты. Под влиянием среды пентавалентный ион ванадия в них превращается в V^{4+} и образуется несколько фаз с ванадием в разной степени окисления V^{5+} , V^{4+} , V^{3+} . На молибденовых катализаторах аммонолиза толуола (толуол + NH_3 + O_2) в сканирующем туннельном микроскопе в условиях реакции обнаружен фазовый переход при $450^\circ C$ $MoO_3 \rightarrow MoO_2 \rightarrow Mo_4O_{11}$ (рис. 3). Особенно яр-

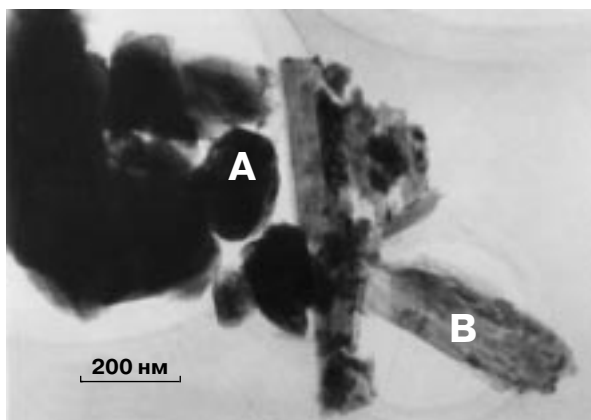


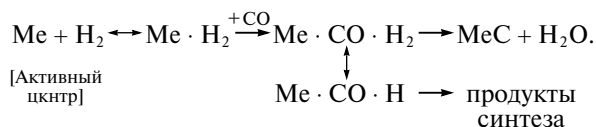
Рис. 3. Электронно-микроскопические снимки превращения оксида молибдена В – MoO_3 , А – Mo_4O_{11} в реакции окислительного аммонолиза толуола при $460^\circ C$

ко проявляются взаимоотношения катализатора с реакционной средой в сложных системах окислительного катализа. Для окисления пропилена в непредельный альдегид – акролеин C_3H_4O используют оксидный катализатор, состоящий из молибдатов разных элементов:



Различными методами доказано, что молибдат трехвалентного железа $Fe_2^{3+}(MoO_4)_3$ превращается в молибдат двухвалентного железа $Fe^{2+}MoO_4$ в условиях реакции и выделяется кислород, который окисляет пропилен. Во время этого процесса в решетке молибдата железа образуется анионная вакансия. На границе раздела фаз трех- и двухвалентного молибдатов железа создается сверхравновесная концентрация этих вакансий, через которые происходит диффузия кислорода из газовой фазы с диссоциацией молекулы O_2 на атомы. Такая система служит “артерией” в структуре сложного катализатора и обеспечивает эти фазовые переходы под влиянием среды.

Фазовые превращения катализаторов происходят не только в окислительных реакциях, но и в процессах с участием водорода. Гидрирование оксида углерода в смеси с водородом – основа синтеза углеводородов и спиртов (реакция Фишера–Тропша). Основная схема синтеза



Катализаторы этого процесса содержат металлы Fe, Ni, Co. Для выяснения поведения катализатора в условиях реакции синтеза использовали методы *in situ*: рентгенофазовый анализ, электронный микроскоп и в случае железного катализатора – мессбауэровскую спектроскопию. На рис. 4 (по данным О.С. Морозовой и др.) показана схема фазовых изменений в никелевом катализаторе при действии смеси $CO + H_2$. Исходный оксид никеля при взаимодействии с водородом превращается в металлический никель, который обнаружен на поверхности кристалла оксида никеля. В результате действия CO на катализатор в нем образуется карбид никеля Ni_3C . Под влиянием реакционной смеси катализатор изменяется и представляет собой три фазы: оксид никеля, на поверхности его – металлический никель и поликристаллический карбид Ni_3C . В продуктах реакции обнаружены метан и CO_2 . Вероятно, как и в случае окисления, реакция идет на границе фаз. Реконструкция структуры катализатора, фазовые превращения сопровождаются изменением электронных свойств твердого тела и скоростей обмена электронами в акте адсорбции реагента на поверхности катализатора.

Много работ посвящено изменению электронных характеристик (электропроводность, работа

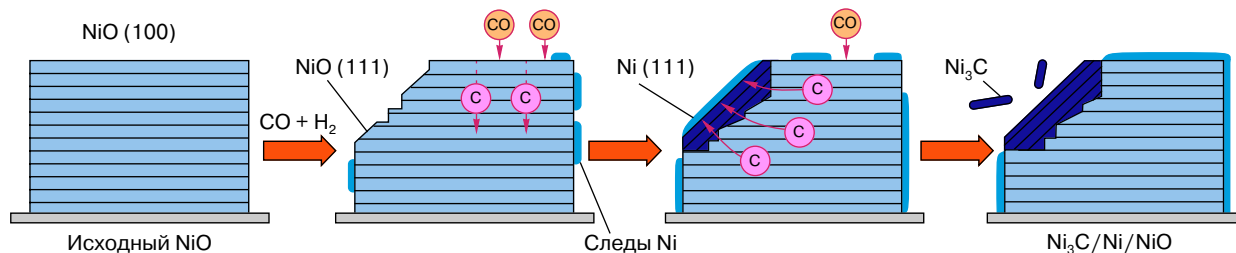


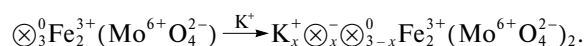
Рис. 4. Схема превращения оксида никеля в реакции гидрирования CO при 240°C

выхода электрона) различных катализаторов под действием каталитической реакции. Фазовые превращения и структура часто определяют значения электронных свойств металлических и полупроводниковых твердых тел. Особенно это изменение связано с образованием дефектов в объеме катализатора.

Описанные выше данные об изменении катализатора реакционной средой указывают на некое приспособление поверхности катализатора к данным условиям реакции. Такая “жизнь” катализатора позволяет значительно изменить его активность и создать высокие скорости превращений исходных веществ в продукты реакции. Однако в катализе разработаны и другие способы регулирования активности катализатора путем введения в него различных добавок. В 40–50-х годах было открыто новое явление по действию добавок на катализаторы. Оказалось, что в зависимости от концентрации этих добавок в твердом теле они способны увеличивать активность катализатора (промотировать) или уменьшать ее (отравлять). Это явление было названо “модифицированием”, и в настоящее время оно широко используется для усовершенствования каталитических систем.

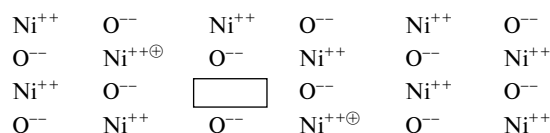
Добавки способны образовывать новые соединения в основной матрице катализатора и таким образом увеличивать число фаз в составе твердого тела, а также могут регулировать обратимое и необратимое изменение твердого тела. Так, например, оксиды ванадия и молибдена – активные катализаторы окислительно-восстановительных реакций углеводородов. Вследствие особенностей структуры V_2O_5 эта система легко взаимодействует с посторонними ионами металлов с образованием новых соединений с общей формулой A_xVO_3 . Возникновение этих структур приводит к изменению скорости окисления углеводородов, которые происходят с участием кислорода решетки. Оказалось, что коэффициент диффузии кислорода по такой решетке на два порядка выше, чем в индивидуальном оксиде. Добавление к пятиокиси ванадия молибдена приводит к образованию твердого раствора и новых соединений VMo_5O_{11} и $V_6Mo_8O_{25}$. В описанном выше сложном оксидном катализаторе Co–Mo–Bi–Fe при введении добавки иона калия происходит увеличение его дефектности за счет образования дополнительных вакансий в

молибдате железа – одном из компонентов катализатора



\otimes – заряженные вакансии в решетке молибдата.

Схема расположения одной из вакансий в решетке показана на примере оксида NiO:



При этом молибдат железа изменяет свою структуру, которая влияет на подвижность кислорода. Это изменение увеличивает скорость и избирательность окисления изобутилена в альдегид.

В другой системе – $Bi_{1-x/3}V_{1-x}Mo_xO_4$ (табл. 1) с помощью восстановления катализатора водородом показано изменение подвижности кислорода в решетке в зависимости от концентрации иона висмута.

Таким образом, при модифицировании катализатора добавками образуются новые соединения в объеме и на поверхности твердого тела, способные к перестройке, изменяются электронные взаимодействия между элементами катализатора, возникают новые валентные состояния этих элементов (например, разные ионы ванадия V^{5+} , V^{4+} , V^{3+}). Эти функции добавок увеличивают или уменьшают влияние реакционной среды на катализаторы, при этом “срок жизни” катализатора изменяется. Во всех описанных случаях катализатор не мертвое тело, а “живое”, изменяющееся и регулируемое разными методами.

Кроме влияния среды на активность гетерогенных катализаторов изменяется одно из существенных макросвойств твердых тел – их механическая прочность и долговечность в различных процессах.

Катализ и понижение механической прочности твердого тела оказываются сопряженными сторонами одного и того же явления – взаимодействия твердого тела с реакционной средой, когда изменяются связи в структуре катализатора. В результате наблюдаются одновременные каталитические

превращения реагирующих веществ и изменение в строении катализатора, которые могут способствовать его разрушению.

В работе П.А. Ребиндера, Е.Д. Шукина и Л.Я. Марголис были высказаны предположения, что наиболее общей причиной разрушения катализаторов в реальных условиях их работы является адсорбционное понижение прочности, обусловленное снижением поверхностной энергии.

Окружающая среда способствует разнообразным фазовым превращениям, реконструкции поверхности и объема и формированию структурных дефектов и таким образом уменьшает механическую прочность. Экспериментальные данные по определению прочности катализатора (металлов простых и сложных оксидных систем) в специально созданном реакторе в условиях экзотермических и эндотермических реакций указывают на резкое снижение механической прочности катализаторов. Методом рентгенографии показано, что во время реакции возрастают внутренние напряжения в структуре из-за нарушения в ней связей. Эти данные подтвердились для оксида магния, кобальт-молибденового катализатора и дисперсных металлов. Электронно-микроскопическое исследование их показало, что изменяются площади контактов между частицами твердого тела.

Ослабление связей в них обусловлено движением атомов в решетке твердого тела (самодиффузия) при действии каталитической реакции и адсорбции ее компонентов на поверхности. В этих условиях проявляется действие модифицирующих добавок, которые, с одной стороны, влияют на скорости реакции, а с другой — способствуют упрочению каталитической системы. Таким образом становится ясно, что гетерогенный катализатор изменяется во время химического процесса и его характеристики отличаются от исходного.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изложены основные особенности влияния химических превращений различных веществ на металлические и оксидные гетерогенные катализаторы. Показано, что в условиях реакций катализатор “живет”: реконструируются его поверхность и объем, изменяются химический и фазовый состав, а также электронные свойства. Вследствие этих превращений, под действием среды изменяется механическая прочность катализаторов. Регулятором каталитических свойств при действии среды являются добавки, введенные в катализатор (модифицирование). Все изменения гетерогенных катализаторов во время реакции показывают, что эти процессы связаны не только особенностями химических превращений, но и физикой твердого тела.

ЛИТЕРАТУРА

1. Боресков Г.К. Катализ: Вопросы теории и практики. Новосибирск: Наука, 1987. 420 с.
2. Розовский А.Я. Катализатор и реакционная среда. М.: Наука, 1988. 300 с.
3. Крылов О.В., Шуб Б.Р. Неравновесные процессы в катализе. М.: Химия, 1990. 285 с.
4. Марголис Л.Я. Окисление углеводородов на гетерогенных катализаторах. М.: Химия, 1977. 326 с.
5. Марголис Л.Я., Фирсова А.А. Усовершенствование катализаторов окисления // Успехи химии. 1990. Т. 59, № 5. С. 761.
6. Шукин Е.Д., Марголис Л.Я., Канторович С.И., Полукарлова З.М. // Там же. 1996. Т. 65, № 9. С. 881.

* * *

Лия Яковлевна Марголис, профессор, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник Института химической физики им. Н.Н. Семенова Российской Академии наук. Область научных интересов — химия и физика гетерогенного катализа. Автор пяти монографий, одного открытия и более 300 научных работ.