

УДК 541.128+547.211

МЕХАНИЗМ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ГИДРИРОВАНИЯ ОКИСЛОВ
УГЛЕРОДА В МЕТАН*В. М. Власенко и Г. Е. Юзефович*

Статья посвящена рассмотрению механизмов образования метана из окиси и двуокиси углерода и водорода в присутствии контактов на основе металлов группы железа (в основном никелевых). Рассматриваются экспериментальные данные, полученные различными методами; рассмотрены реакционноспособные формы адсорбированных молекул и знак их заряда, большое внимание уделено определению реакционноспособных комплексов в условиях, предшествующих началу каталитического действия, и результатам кинетических исследований. Показано существенное различие в механизмах гидрирования окиси углерода и двуокиси углерода в метан. Этим различием объяснено отравляющее действие окиси углерода на процессы гидрирования CO_2 . Указан ряд следствий, имеющих важное значение для решения вопросов каталитической очистки водорода от окислов углерода. Библиография — 129 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1622
II. Механизм образования метана из окиси углерода и водорода	1623
III. Механизм образования метана из двуокиси углерода и водорода	1633
IV. Гидрирование окиси и двуокиси углерода при совместном их присутствии в газе	1638

I. ВВЕДЕНИЕ

Синтезы на основе окиси углерода и водорода (и в гораздо меньшей степени — из двуокиси углерода и водорода) начиная с их открытия¹⁻³ и до настоящего времени привлекают к себе пристальное внимание многих исследователей. Это вызвано многообразием возможностей практического использования реакций каталитического гидрирования окислов углерода. Многочисленные варианты синтеза углеводородов, синтез метанола и прямой синтез высших спиртов^{4, 5} — таков перечень реакций окиси углерода с водородом, осуществленных в промышленных масштабах.

Возможности синтезов из окислов углерода и водорода, по-видимому, еще в значительной мере не реализованы. Кроме того, при наличии в реакционной смеси других компонентов можно наиболее рационально осуществлять производство сложных целевых продуктов. Примерами такого рода процессов являются получение высших спиртов методом оксосинтеза⁵, а также синтез аминов из окиси углерода, водорода и аммиака^{6, 7}.

Механизм всех этих, а также еще не реализованных, но термодинамически возможных реакций может быть общим в своих начальных стадиях, изучение которых в связи с этим приобретает исключительный интерес. Однако обычно состав продуктов реакции сложен, что сильно затрудняет выяснение истинной картины процесса. Между тем если

исключить из рассмотрения некоторые стадии реакции, то можно упростить задачу и сосредоточить внимание на изучении первых этапов синтеза. Этой цели может служить реакция образования метана, так как на этом примере можно в наиболее чистом виде исследовать первичные стадии взаимодействия окислов углерода с водородом. Недооценкой такой возможности объясняется, по-видимому, отсутствие обзорных статей, посвященных специально механизму синтеза метана, в то время как исследования механизма образования высших углеводородов публикуются периодически⁸⁻¹⁶.

Являясь простейшим алифатическим углеводородом, метан обладает основными чертами своего гомологического ряда, и в силу этого исследование механизма его образования прежде всего имеет значение для объяснения процесса синтеза парафинов.

Естественно, что, приступая к этому изучению, следует остановиться на таких условиях реакции, при которых процесс образования метана является единственным или по крайней мере преобладающим. Определяющую роль играет выбор катализатора высокой избирательности и активности, в присутствии которого получаются наиболее четкие результаты; желательно, чтобы полученные данные, вместе с тем, могли найти и практическое применение.

Известно¹⁷, что одним из наиболее активных катализаторов синтеза метана из окиси углерода и водорода является никель. Остальные металлы группы железа уступают ему в активности. В такой же последовательности располагаются никель, кобальт и железо в отношении реакции превращения двуокиси углерода в метан^{1, 2, 18-22}. В настоящей статье использованы в основном данные, полученные при работе с никелевыми катализаторами, представляющие, по нашему мнению, наибольший интерес.

II. МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ МЕТАНА ИЗ ОКИСИ УГЛЕРОДА И ВОДОРОДА

Гидрирование окиси углерода в метан можно рассматривать как простейший пример синтеза углеводородов. Это позволяет, с одной стороны, привлекать существующие теории синтеза углеводородов к объяснению механизма образования метана и, с другой стороны, как было указано выше, дает возможность в известной степени использовать полученные данные для познания механизма образования высших углеводородов.

Наиболее ранней теорией синтеза углеводородов является карбидная теория²³⁻²⁷, оказавшаяся впоследствии несостоятельной для объяснения этих процессов в присутствии катализаторов на основе металлов группы железа⁹. Действительно, стадия карбидообразования не может быть промежуточной в синтезе метана из окиси углерода и водорода, поскольку температура гидрирования поверхностного карбида никеля выше температуры заметного образования метана²⁸ и скорость синтеза значительно больше скорости карбидообразования²⁹⁻³³.

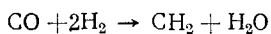
Наряду с карбидной теорией большое распространение получили различные схемы синтеза углеводородов, согласно которым промежуточными соединениями являются кислородсодержащие вещества — метанол³⁴ или формальдегид⁵. Однако попытки обнаружить формальдегид или метанол при синтезе метана на никелевом контакте привели к отрицательным результатам³⁵. Более того, в работе³⁶ было показано, что на кобальтовом катализаторе выход углеводородов при примене-

нии метанола в качестве исходного вещества ниже, чем при использовании смеси окиси углерода и водорода. Очевидно, образование углеводородов из метанола является вторичным процессом, идущим за счет окиси углерода и водорода, получающихся при разложении метанола.

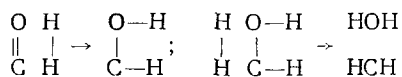
К рассмотренным гипотезам примыкает также предположение Фишера, Тропша и Дилтея¹⁷, согласно которому при взаимодействии с окисью углерода промежуточно образуется карбонил металла, который восстанавливается затем с образованием метана. Аналогичное объяснение синтеза углеводородов было предложено Пихлером^{5, 16}.

В отличие от ранних гипотез, основанных на теории фазовых промежуточных соединений Сабатье³⁷, представление о первичном образовании соединений составляет определенный переход к современным теориям каталитического действия, использующим представление о существовании промежуточных *поверхностных* соединений^{38, 39}. С точки зрения этих теорий поиски реакционноспособных поверхностных комплексов и радикалов приобретают первостепенное значение.

Выдвинутое Орловым⁴⁰ предположение об образовании метиленовых радикалов на первых стадиях гидрирования окиси углерода



было впоследствии подвергнуто экспериментальной проверке Эйдузом и Зелинским⁴¹, которые доказали существование CH_2 -радикалов при метилировании бензола в толуол. Было установлено, что частицы CH_2 образуются из окиси углерода и водорода²⁹. На основании полученных данных Эйдуз³⁶ пришел к выводу, что на кобальтовых и никелевых контактах первичными этапами процесса является последовательное гидрирование окиси углерода сначала до неустойчивой кислородсодержащей группы, а затем до метиленового радикала:



Аналогичный механизм предложил Хамаи⁴².

Представления об образовании адсорбированного комплекса НСОН положены в основу механизма синтеза углеводородов, предложенного Андерсоном^{5, 43}. Этот механизм отличается от схемы Эйдуза⁹ последующими стадиями образования углеводородных цепей. Изучая синтезы на основе окиси углерода и водорода в присутствии железных катализаторов, Башкиров с сотр.⁴⁴⁻⁴⁶ также пришли к заключению, что в этих процессах должен появляться неустойчивый промежуточный адсорбционный комплекс, имеющий в своем составе атомы углерода, водорода и кислорода и являющийся родоначальником как углеводородов, так и спиртов.

Вывод о существовании подобного промежуточного соединения сделали также авторы работы⁴⁷ на основании исследования синтеза Фишера—Тропша в присутствии никелевого катализатора. Аналогичные предположения выдвигали Эйдуз⁴⁸, а также Гибсон и Кларк⁴⁹ при изучении синтеза углеводородов из окиси углерода, водорода и этилена.

Таким образом, независимо от состава получаемых продуктов образование первичного комплекса при каталитических синтезах из окиси углерода и водорода предполагается во всевозможных схемах этих реакций. Однако существование такого соединения до последнего времени не подтверждено экспериментальными данными. Между тем этот вопрос является центральным при рассмотрении механизмов разнообразных реакций окиси углерода с водородом.

Возможность существования *адсорбционных комплексов* сама по себе еще не является доказательством их ведущей роли в реакциях. Для такого утверждения необходимо опираться на результаты прямых кинетических исследований, позволяющих установить лимитирующую стадию реакции.

Имеющиеся в литературе данные^{50, 51} свидетельствуют о том, что адсорбцию компонентов реакции, по-видимому, нельзя принять в качестве лимитирующей стадии.

Десорбция продуктов реакции также не определяет скорости гидрирования на никелевых контактах⁵⁰. Изучение ИК спектров воды⁵² показало, что она не адсорбируется на никелевом контакте, а в работе⁵³ показано, что метан и вода не адсорбируются на никель-хромовом катализаторе.

С другой стороны, результаты кинетических исследований процесса свидетельствуют о том, что скорость реакции образования метана, по-видимому, лимитируется взаимодействием окиси углерода и водорода, адсорбированных на поверхности контакта.

В работе⁵⁴ статическим методом было найдено, что при 271° и отношениях H_2/CO от 2 до 20 в присутствии катализатора — никелевой проволоки — скорость реакции образования метана приблизительно пропорциональна давлению водорода и тормозится окисью углерода. К аналогичному выводу пришли авторы работы⁵⁵, изучавшие образование метана также в статической системе при температуре 300° и отношениях H_2/CO от 1 до 6 в присутствии никеля, нанесенного на кизельгур. Скорость реакции выражалась уравнением

$$W = k \cdot p_{H_2}^{0,9} \cdot p_{CO}^{-0,2}$$

Теплота активации составляла 27 ккал/моль. Это значение сильно отличается от величины 35 ± 1 ккал/моль, найденной в работе⁵⁶, хотя исследование в обоих случаях проводили в одинаковых условиях и на сходных контактах. По-видимому, это расхождение объясняется нестационарным состоянием поверхности катализатора.

В работе⁵⁰ проточным методом подробно изучена кинетика процесса синтеза метана при атмосферном давлении на промышленном контакте никель — кизельгур в интервале температур от 300 до 350° и при отношении H_2/CO от 1,2 до 4. Лимитирующей стадией процесса является взаимодействие между адсорбированной на поверхности контакта молекулой окиси углерода и тремя молекулами водорода в соответствии с уравнением

$$W = \frac{p_{CO} \cdot p_{H_2}^3}{(A + B p_{CO})}$$

где A и B — константы уравнения.

Тормозящее влияние окиси углерода при больших концентрациях ее, отмечавшееся в указанных работах, обусловлено, по-видимому, тем, что CO в значительной степени покрывает поверхность контакта, что соответственно уменьшает степень заполнения поверхности водородом. Кроме того, в этом случае не исключена возможность изменения фазового состава контакта из-за образования карбидов никеля. Изменения фазового состава можно избежать, если проводить исследование при малых концентрациях окиси углерода и большом избытке водорода. Кинетическая зависимость, полученная в этом случае проточно-циркуляционным методом при использовании никель-хромового катализатора

при температуре 135—175° и при содержании 0,3 объемн. % окиси углерода в водороде, имеет вид^{57, 58}

$$W = k \cdot p_{\text{CO}}^0 \cdot p_{\text{H}_2}^0$$

что непосредственно указывает на протекание процесса по механизму Лэнгмюра — Гиншельвуда. Нулевой порядок реакции по отношению к обоим компонентам можно объяснить неоднородностью поверхности никеля к адсорбции окиси углерода и водорода в данных условиях. Неоднородность поверхности в отношении адсорбции водорода при комнатной температуре была установлена в работах^{59–61} дифференциальным изотопным методом, а неоднородность поверхности железных катализаторов при синтезе углеводородов отмечена в исследовании⁶². Применяв методикку, позволяющую наблюдать за изменением веса катализатора в ходе контактного процесса, авторы работы⁵⁷ установили, что в условиях опыта при 160° степень заполнения поверхности никеля окисью углерода составляет примерно $\frac{1}{3}$, а $\frac{2}{3}$ поверхности покрыты водородом. С этим, по-видимому, связано меньшее значение теплоты активации (16,2 ккал/моль), чем в изложенных выше работах^{55, 56}, где покрытие поверхности окисью углерода могло быть значительно большим вследствие высокого содержания СО в газовой фазе. Из приведенных данных следует, что во всех случаях синтеза метана и высших углеводородов из окиси углерода и водорода, по крайней мере на никелевых катализаторах, компоненты реакции взаимодействуют в адсорбционном слое. Это свидетельствует о том, что возникающие при этом адсорбционные комплексы могут играть ведущую роль при синтезах из окиси углерода и водорода. Поэтому обнаружение таких комплексов представляет несомненный интерес для выяснения механизма каталитического процесса образования углеводородов.

Образование адсорбционных комплексов может быть установлено в тех случаях, если стационарная концентрация их достаточно велика.

Для определения температурного интервала существования адсорбционных комплексов нужно не только выяснить, что лимитирующей стадией является взаимодействие в адсорбционном слое, но и установить, контролируется ли скорость каталитической реакции образованием или превращением комплексов. Экспериментально эти этапы можно исследовать методом измерения температурной зависимости контактной разности потенциалов (к. р. п.) в реакционной смеси. Образование адсорбционных комплексов, как правило, приводит к значительному изменению контактной разности потенциалов по сравнению со значениями ее для каждого из реагентов.

Так, например, при взаимодействии окиси углерода и водорода на окиси цинка наблюдалось уменьшение значения к. р. п., которое оставалось постоянным и при температурах катализа⁶³. В данном случае скорость процесса гидрирования окиси углерода лимитируется скоростью превращения образующихся адсорбционных комплексов⁶⁴. Иная картина наблюдается при гидрировании окиси углерода в присутствии никель-хромового контакта⁶⁵. Зависимость к. р. п. от температуры выражается характерной кривой с минимумом, соответствующим наибольшей концентрации адсорбционных комплексов. С повышением температуры значение к. р. п. в условиях катализа становится близким к значению ее при адсорбции окиси углерода. Это свидетельствует о том, что на поверхности катализатора содержится адсорбционная окись углерода, и скорость контактного процесса определяется скоростью ее превращения в хемосорбционные комплексы. Таким образом, при восстановлении оки-

си углерода в метан на никеле скорость образования реакционных комплексов является определяющей стадией реакции. Можно предположить, что это остается справедливым для синтеза метана из окиси углерода и водорода в присутствии катализаторов на основе железа и кобальта.

Из изложенного ясно, что наибольшую ценность для выяснения механизма процесса представляют исследования, проводимые в условиях, непосредственно предшествующих катализу. При этом первостепенное значение приобретает изучение адсорбции компонентов реакции в этих условиях, как раздельно, так и в смеси, что может дать важную информацию об образовании в составе адсорбционных комплексов.

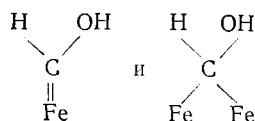
Однако несмотря на большую литературу, посвященную адсорбции водорода и окиси углерода на металлических контактах, исследований адсорбции этих реагентов и их смесей в условиях, близких к катализу или при температурах катализа, сравнительно мало.

К такого рода исследованиям на примере кобальтовых контактов Фишера — Тропша можно отнести серию работ^{66–71}, в которых изучена адсорбция окиси углерода и водорода и их смесей в интервале температур 25–97°. Было показано, что при 97° в течение 12 час. не наблюдалось образования углеводородов, воды или двуокиси углерода из СО и Н₂, в то время как уже при 110° в газе обнаруживался метан⁶⁷. Специальными опытами было установлено, что карбонилы кобальта при температурах 53, 76 и 97° не образуются⁷⁰, т. е. адсорбционные зависимости изучались на практически неизменной поверхности контакта. При изучении адсорбции смесей СО и Н₂ было установлено, что адсорбция каждого газа из смеси больше, чем индивидуального газа при одинаковых парциальных давлениях. С увеличением общего давления адсорбция окиси углерода больше из смеси состава СО:Н₂=1:2, чем из смеси состава СО:Н₂=1:1. Для адсорбции водорода характерна обратная зависимость^{66, 69}. С повышением температуры количество адсорбированного водорода возрастает, причем зависимость количества адсорбированной окиси углерода от количества адсорбированного водорода стремится к линейной, что, по мнению авторов⁶⁶, может свидетельствовать об образовании на поверхности катализатора хемосорбированных комплексов, которые, возможно, являются промежуточными продуктами в синтезе Фишера — Тропша. К такому же выводу пришли авторы работы⁶⁹, которые показали, что соотношение окиси углерода и водорода, адсорбированных на поверхности контакта, при 97° достигает 1:1. Это может свидетельствовать об образовании комплекса состава НСОН. Однако в работе⁶⁷ это соотношение составляло при той же температуре 2:1, что позволило авторам прийти к выводу о существовании комплекса $\equiv\text{C}-\text{OH}$. Взаимное усиление адсорбции, отмечавшееся при последовательной адсорбции компонентов^{68, 70, 71}, также свидетельствует о сильном химическом взаимодействии окиси углерода и водорода в адсорбционном слое.

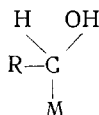
Однако из приведенных результатов адсорбционных измерений на кобальтовых контактах нельзя достаточно четко установить состав стехиометрических хемосорбционных комплексов⁷². Это обусловлено, в частности, отсутствием данных о хемосорбированных формах молекул окиси углерода и водорода и их реакционной способности, что не позволяет сделать достаточно определенных выводов об участии различных форм хемосорбированных молекул в образовании поверхностных комплексов.

В известной степени эти трудности были преодолены при исследовании⁷² адсорбции и десорбции окиси углерода и водорода на осаж-

денном железном катализаторе при 50°. Как и в случае кобальтовых контактов, адсорбционными измерениями нельзя было доказать образование хемосорбционных комплексов, так как было показано, что наряду с образованием реакционноспособных форм молекул часть газа адсорбировалась необратимо и не принимала участия в образовании комплексов. Чтобы исключить вклад необратимой адсорбции, авторы использовали метод десорбции при уменьшении давления. При этом было установлено, что независимо от соотношения $\text{CO}:\text{H}_2$ в исходной смеси с поверхности контакта через 38 час. десорбируется газовая смесь почти постоянного соотношения 1:1. Это указывает на существование слабосвязанного хемосорбционного комплекса, который распадается при десорбции. После определения состава хемосорбционного комплекса возникает вопрос о его структуре и типе связей. Известно, что при адсорбции на железе образуются линейная и мостиковая форма связи окиси углерода^{73, 74}. В связи с этим возможно существование двух структур комплекса HCOH :



Выбор между этими структурами может быть сделан на основании работы Блайхольдера и Неффа⁷⁵, которые изучали методом ИК спектроскопии взаимодействие окиси углерода и водорода на поверхности нанесенного железного катализатора. Авторы установили, что при 180° образуются комплексы типа



где R может быть либо атомом водорода, либо углеводородным радикалом с насыщенными связями. Хотя эта структура несколько отличается от предполагаемой Эйдузом, можно заключить, что она образуется при взаимодействии водорода с окисью углерода, адсорбированной в линейной форме. Интересно отметить, что при комнатной и близкой к ней температурах авторы, в согласии с Эйшенсом⁷⁶, не обнаружили взаимодействия между окисью углерода и водородом. Указанная работа⁷⁵ является едва ли не единственным доказательством существования поверхностных комплексов, полученных с помощью ИК спектроскопии, что обусловлено, по-видимому, достаточной концентрацией комплексов при 180°.

Выявление реакционноспособных форм адсорбирующих молекул, процессам их взаимодействия и роли первичных комплексов в реакции синтеза метана из окиси углерода и водорода в присутствии никель-хромового катализатора (никель на окиси хрома) посвящен цикл работ^{28, 57, 63, 65}.

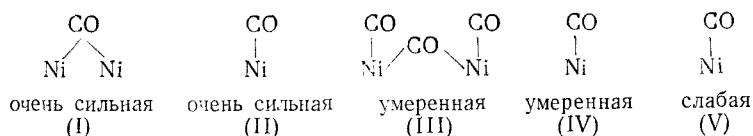
При этом исследование адсорбции окиси углерода и водорода, как раздельно, так и в смеси, производилось при 75°, так как при низких температурах окись углерода способна образовывать летучие карбонилы никеля, которые разлагаются выше 60°⁷⁷, а при температурах несколько выше 80° начинается образование метана⁷⁸. Таким образом, были определены условия, непосредственно предшествующие началу каталитической реакции. В данных условиях адсорбция этих газов про-

исходит только на поверхности никеля, а на окиси хрома, являющейся носителем, ни водород, ни окись углерода не адсорбируются.

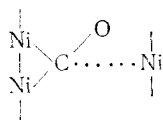
В ряде работ высказывались предположения, что при гидрировании на никелевых контактах возможно проникновение водорода в глубь катализатора, которое может оказывать существенное влияние на каталитическую активность⁷⁹⁻⁸⁴. Поэтому адсорбция водорода и окиси углерода в работах^{28, 63, 65} изучалась как на чистой поверхности никелевого катализатора (тренированные образцы), так и на образцах, содержащих растворенный водород (нетренированные образцы).

Было установлено, что на тренированном образце катализатора водород при 75° адсорбируется по диссоциативному механизму, заряжая поверхность положительно⁶⁵. Однако при наличии растворенного в никеле водорода процесс адсорбции сопровождается переходом электронов от катализатора, и адсорбированный водород приобретает отрицательный заряд⁶⁵. Этот результат свидетельствует о существенном влиянии, которое растворенный водород оказывает на адсорбционные свойства никеля.

Окись углерода адсорбируется на никеле в виде молекул. Изучение ИК спектров адсорбированных молекул⁶⁵⁻⁸⁷ показало, что существует по крайней мере пять форм связи окиси углерода с поверхностью никеля, различных по структуре и силе связи:



Образование той или иной из этих форм, как установлено⁸⁷, зависит от кристаллической структуры никеля. На кристаллических образцах наблюдается, в первую очередь, образование мостиковых (I) и линейных (II) форм, а при более высоких степенях покрытия возникают линейные группировки на тех атомах никеля, которые уже хемосорбировали окись углерода по мостиковому типу связи (III). На неупорядоченных кристаллитах окись углерода хемосорбируется значительно слабее и лишь в линейных структурах (IV) и (V). В последнее время найдена⁸⁸ еще одна форма мостиковой связи



образованию которой способствуют сравнительно низкие давления окиси углерода, когда соседние атомы Ni еще не связаны с молекулами CO другими типами связи.

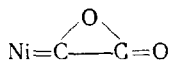
Следует отметить, что существование мостиковой формы связи, которые авторы подвергают сомнению. Так, расчет методом МО⁸⁹ показал, что все имеющиеся в настоящее время данные по ИК спектрам хемосорбированной CO можно объяснить, предположив только линейную форму связи окиси углерода, адсорбированной на различных центрах поверхности. Прочность связи и частота валентного колебания CO также различаются. Этой же точки зрения придерживаются авторы работ⁹⁰, хотя они не исключают полностью возможность адсорбции небольшой части молекул окиси углерода в мостиковой форме. Эти возражения, однако, нельзя признать вполне обоснованными.

Образование различных форм адсорбированной окиси углерода, по-видимому, зависит от условий опыта. В случае адсорбции окиси углерода на тренированном образце никель-хромового катализатора при 75° было установлено, что при низких давлениях хемосорбция сопровождается образованием мостиковой формы связи (I), а с повышением давления происходит изменение характера связи и образуется поверхностный слой типа одиночных центров²⁸, что находится в согласии с данными других исследований^{85, 89, 91}. Слой хемосорбированного газа заряжен положительно, и при переходе мостиковой структуры в линейную не изменяются электронные свойства поверхности катализатора⁶⁵.

Очевидно, что каждый тип адсорбции должен характеризоваться различной прочностью связи адсорбата с поверхностью контакта, и поэтому от формы связи должна зависеть, в частности, термическая устойчивость адсорбированной окиси углерода и устойчивость ее к гидрированию. При мостиковой структуре разложение окиси углерода не наблюдается вплоть до 300°, а гидрирование ее начинается лишь при температуре выше 140°. Окись углерода, связанная линейной формой связи с никелем, гидрируется уже при температуре несколько выше 80°. Таким образом, линейная форма связи адсорбированной окиси углерода менее прочная, чем мостиковая, а потому и более реакционноспособна. По-видимому, она соответствует типам (IV) или (V).

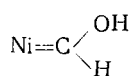
Наличие адсорбированного и растворенного водорода в контакте оказывает влияние на свойства никеля по отношению к адсорбции окиси углерода. Растворенный водород является примесью, изменяющей электронные свойства металла. Так, в работе⁹² были обнаружены изменения в ИК спектрах окиси углерода, адсорбированной на никеле, соответствующие переходу от линейных структур к мостиковым в зависимости от того, насколько тщательно водород был удален из металла после восстановления. В согласии с этими наблюдениями по данным работы²⁸, при адсорбции окиси углерода на нетренированном никель-хромовом катализаторе сорбированный водород вытесняется с контакта в газовую фазу, и образуется линейная форма связи адсорбированной окиси углерода с поверхностью контакта. При этом, как и в случае адсорбции СО на чистой поверхности никеля, слой окиси углерода заряжается положительно⁶⁵.

Влиянием растворенного водорода на адсорбционные свойства контакта обусловлено существование двухслойной адсорбции окиси углерода

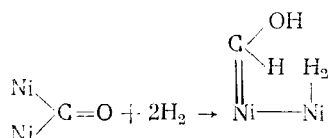


обнаруженное в работе²⁸. В результате образования хемосорбционной связи молекулы окиси углерода с поверхностью контакта связи в молекуле СО настолько ослабляются, что это приводит к взаимодействию двух молекул СО с разрывом одной углерод-кислородной связи и образованием углерод-углеродной связи.

Выяснение форм адсорбированных молекул позволяет подойти к рассмотрению механизма адсорбции окиси углерода и водорода из их смеси. Окись углерода адсорбируется в линейной форме. При этом адсорбция водорода увеличивается. Поглощение водорода в присутствии окиси углерода происходит медленно, что обусловлено, очевидно, химическим взаимодействием с образованием комплексов типа енольной формы формальдегида:

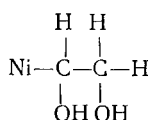


Образование подобных комплексов происходит и в том случае, если водород адсорбируется на контакте, на котором предварительно была адсорбирована окись углерода по механизму двойных центров. При этом мостиковый тип связи переходит в линейный с образованием комплекса, а молекулярный водород адсорбируется на освободившихся центрах никеля



Средняя скорость образования комплекса при температуре 75° соответствует превращению $5,6 \cdot 10^{-7} \text{ см}^3 \text{ CO/см}^2 \text{ Ni} \cdot \text{час}$, причем концентрация образующихся адсорбционных комплексов составляет $\sim 10^{15}$ на 1 см^2 поверхности никеля.

Взаимодействие окиси углерода, адсорбированной в два слоя, с водородом приводит к образованию комплексов типа



со средней скоростью, соответствующей превращению $12,8 \cdot 10^{-7} \text{ см}^3 \text{ CO/см}^2 \text{ Ni} \cdot \text{час}$, причем концентрация комплексов составляла $\sim 3,8 \cdot 10^{16}$ на 1 см^2 никеля. Следует отметить, что возможность образования углерод-углеродных связей в процессе адсорбции из смеси окиси углерода и водорода предполагалась в работе⁷⁵ на основании изучения ИК спектров.

Концентрации образовавшихся комплексов вполне достаточны для обнаружения их методом ИК спектроскопии. Последнее было бы, в свою очередь, веским доказательством существования поверхностных соединений такого типа. Тот факт, что этим методом Блайхольдеру и Неффу⁵² не удалось обнаружить адсорбционные комплексы на никелевом контакте при 180° и выше, объясняется, по-видимому, слишком высокой температурой опыта, при которой образующиеся комплексы легко превращаются в конечные продукты. Предположение авторов⁵², что реагирующие вещества гораздо менее прочно связаны с никелевым, чем с железным катализатором, на котором при 180° удалось обнаружить поверхностные соединения⁷⁵, не является бесспорным: если при этой температуре реакция на железе происходит еще не очень интенсивно, то в присутствии более активного никеля скорость ее уже высока, что приводит к резкому уменьшению концентрации хемосорбционных комплексов.

В отличие от работы⁷², в исследовании²⁸ обнаружены стехиометрические хемосорбционные комплексы, что свидетельствует об одинаковой реакционной способности всей адсорбированной окиси углерода.

Таким образом, в зависимости от условий адсорбции на поверхности никелевого контакта могут образовываться поверхностные соединения по крайней мере двух типов — типа енольной формы формальдегида и содержащие два атома углерода. Существование комплексов с двумя

углеродными атомами свидетельствует о том, что в определенных условиях синтеза углеводов, по крайней мере на никелевых контактах, углерод-углеродные связи могут возникать уже на стадии адсорбции окиси углерода. На возможность существования первичных комплексов не только с одним, но и с большим числом углеродных атомов указывает Эйдуз в обзоре¹⁰. Возможная роль комплексов этого типа в синтезе углеводов нуждается в дальнейшем уточнении, однако при гидрировании окиси углерода в большом избытке водорода они не образуются, так как в продуктах реакции обнаруживаются только метан и вода.

Информация, полученная при изучении адсорбции смеси окиси углерода и водорода на никель-хромовом катализаторе в условиях, предшествующих началу катализа²⁸, позволяет утверждать, что водород на никеле адсорбируется главным образом в виде молекул. Почти полное отсутствие атомарного водорода при синтезе углеводов показано в работе²⁵; отсутствие диссоциативной адсорбции водорода отмечалось также на никеле при наличии в газе этилена⁹³. Таким образом, водород адсорбируется в виде молекул как в условиях образования метана, так, по-видимому, и при синтезе углеводов на никелевых, кобальтовых и, возможно, железных катализаторах. Отсутствие диссоциации молекул водорода в процессе адсорбции на перечисленных металлах обусловлено влиянием адсорбированной окиси углерода. При этом электронное состояние поверхности катализатора и, следовательно, ее адсорбционные свойства изменяются таким образом, что уменьшается энергия связи молекул водорода с поверхностью, и поэтому не происходит разрыва молекул на атомы. Адсорбция водорода на никель-хромовом катализаторе сопровождается образованием на поверхности отрицательно заряженного слоя хемосорбированного газа $[H_2^-]$ ⁶⁵, что обусловлено наличием в контакте растворенного водорода. По-видимому, эти закономерности адсорбции водорода сохраняются и в условиях синтеза высших углеводов, так как катализаторы синтеза всегда содержат растворенный водород.

Окись углерода как при синтезе метана, так и, по всей видимости, в синтезе высших углеводов адсорбируется в виде молекул с образованием линейной формы связи хемосорбированных частиц с поверхностными атомами никеля, причем хемосорбированный слой $[CO^+]$ заряжен положительно⁶⁵.

Противоположно заряженные адсорбированные молекулы водорода и окиси углерода взаимодействуют в адсорбционном слое. Первичным продуктом такого взаимодействия могут являться адсорбционные комплексы типа енольной формы формальдегида, существование которых на металлических контактах группы железа можно считать установленным. Образование таких комплексов $[HCOH^+]$ происходит с небольшой скоростью²⁸ и сопровождается снижением работы выхода⁶⁵. Скорость их образования лимитирует скорость каталитического превращения окиси углерода в метан. Справедливость этого положения, помимо результатов измерения к. р. п.⁶⁵, подтверждается, в частности, данными кинетического исследования реакции в присутствии никель-хромового контакта⁵⁷, так как скорость образования комплексов при 75°²⁸ практически совпадает с гипотетической скоростью каталитического процесса при этой же температуре. По-видимому, на следующем этапе кислородсодержащие комплексы взаимодействуют в адсорбционном слое с молекулярным водородом, в результате чего образуются метиленовые радикалы и вода. В процессе дальнейших превращений метиленовые радикалы могут либо полимеризоваться и образовывать углеводородные цепи, либо гидрироваться в метан.

Рассмотренные закономерности механизма превращения окиси углерода в метан на никель-хромовом катализаторе имеют, по-видимому, общий характер и соблюдаются при синтезе углеводородов на никелевых, кобальтовых и, возможно, железных катализаторах.

Таким образом, наиболее вероятной представляется следующая схема механизма восстановления окиси углерода в метан на этих катализаторах^{28, 65}:

1. $[] + e + H_2 \rightarrow [H_2]^-$
2. $[] + CO \rightarrow [CO]^+ + e$
3. $[CO]^+ + [H_2]^- \rightarrow [HCON]^+ + e$ (медленная стадия)
4. $[HCON]^+ + [H_2]^- \rightarrow [CH_2] + H_2O + []$
5. $[CH_2] + [H_2]^- \rightarrow CH_4 + e + []^*$

Однако в случае синтеза высших углеводородов пятая стадия приведенной схемы должна отображать не взаимодействие метиленовых радикалов с водородом, а их полимеризацию.

III. МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ МЕТАНА ИЗ ДВУОКИСИ УГЛЕРОДА И ВОДОРОДА

Механизму гидрирования двуокиси углерода, в отличие от процесса восстановления окиси углерода, уделялось весьма мало внимания. Между тем изучение поведения двуокиси углерода при взаимодействии с водородом необходимо для осуществления на практике каталитической очистки технологических газов — проблемы, значение которой в последнее время все больше возрастает. Кроме того, исследование механизма синтеза метана из двуокиси углерода, в силу высокой избирательности процесса, представляет несомненный теоретический интерес и позволяет также углубить представления о характере гидрирования окиси углерода.

В литературе обсуждаются две предполагаемых схемы механизма синтеза метана из двуокиси углерода и водорода, одна из них предложена Баром⁹⁴, который на основании опытных данных считает, что в присутствии контактов Fe—Cu, Cu—Cr₂O₃ и Co—Cu—ZnO восстановление двуокиси углерода до метана сопровождается промежуточным образованием окиси углерода. Этой гипотезы придерживались исследователи при изучении гидрирования двуокиси углерода на рутениевых контактах⁹⁵, а также в присутствии катализаторов на основе группы железа и на различных бинарных системах^{96–100}.

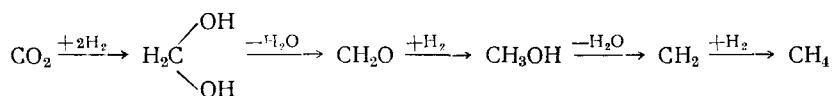
Однако имеется ряд фактов, которые ставят под сомнение справедливость представлений Бара. Если бы гидрирование двуокиси углерода сопровождалось промежуточным образованием окиси углерода, то при известных условиях из CO₂ можно было бы получать высшие углеводороды. Между тем гидрирование двуокиси углерода на металлических контактах группы железа, в отличие от превращений окиси углерода, характеризуется высокой избирательностью процесса. Так, в ряде работ^{98, 101–105} было показано, что в присутствии никелевых и кобальтовых катализаторов двуокись углерода превращается только в метан, и лишь иногда, при применении смешанных железо-кобальтовых⁹⁷ и медь-кобальтовых⁹⁸ контактов, обнаруживалось образование некоторого количества высших углеводородов. Это можно объяснить только различием механизмов гидрирования этих окислов. По-видимому, двуокись углеро-

* Знак [] обозначает свободный активный центр на поверхности катализатора. Символы в квадратных скобках — адсорбированные частицы.

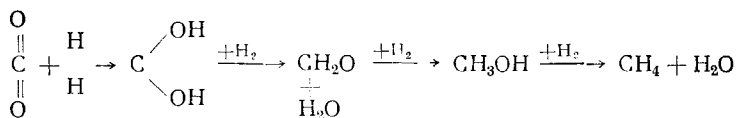
да должна гидрироваться в метан без промежуточного образования окиси углерода. В пользу этого свидетельствует также поведение окиси и двуокиси углерода при совместном присутствии их в газе. Исследуя гидрирование окислов углерода на никелевых контактах, Фишер и Пихлер¹⁰² показали, что двуокись углерода не гидрируется в присутствии окиси углерода и не влияет на превращение последней. Эти данные были затем подтверждены в работах^{56, 106}.

Независимый механизм превращения двуокиси углерода в метан подтверждается исследованиями процесса в присутствии никель-хромового катализатора. Как уже было указано, в присутствии этого катализатора окись углерода начинает гидрироваться только при температуре выше 80°⁷⁸. Следовательно, если бы образование метана из двуокиси углерода сопровождалось промежуточным образованием окиси углерода, то оно не наблюдалось бы при температуре ниже температуры начала гидрирования СО. Между тем установлено¹⁰⁷, что двуокись углерода с заметной скоростью гидрируется уже при 70° и при более низкой температуре.

Представление о независимом механизме превращения двуокиси углерода (без промежуточного образования окиси углерода) нашло отражение в гипотезе Медсфорда¹⁰⁸, предложившего следующую схему образования метана из двуокиси углерода:



Впоследствии схема Медсфорда была детализирована Пихлером¹⁰⁹, который предположил, что гидрирование двуокиси углерода происходит при наличии на поверхности контакта атомарного водорода. По Пихлеру, превращение двуокиси углерода описывается следующими стадиями:



Исходный пункт предположения Бара⁹⁴, равно как и представлений Медсфорда¹⁰⁸ и Пихлера¹⁰⁹, состоит в том, что в начальной стадии процесса предполагается адсорбция двуокиси углерода на поверхности контакта. Такого же мнения придерживаются авторы работ^{56, 103, 110, 111}, изучавшие кинетику гидрирования двуокиси углерода до метана статическим и проточным методами. Так, в исследовании⁵⁶ показано, что при различных парциальных давлениях реагентов и при изменении общего давления от 0,1 до 1 атм в интервале температур 180—300° в присутствии катализатора никель на кизельгуре зависимость скорости реакции от общего давления P описывается уравнением типа Лэнгмюра

$$W = \frac{aBP}{1 + BP},$$

где B и a — постоянные уравнения.

Водород и окись углерода, по мнению авторов, сравнительно слабо адсорбируются на поверхности контакта. Значение теплоты активации составляло 13,1 ккал/моль.

Авторы работы¹⁰³, изучавшие кинетику реакции в проточной системе при атмосферном давлении в интервале температур от 260 до 400° на катализаторе никель — кизельгур при стехиометрическом отношении

H_2/CO_2 , а также в избытке двуокиси углерода, пришли к заключению, что стадией, лимитирующей скорость процесса, является взаимодействие между одной адсорбированной молекулой CO_2 и двумя (или четырьмя) диссоциированными молекулами водорода. Хотя кинетические уравнения хорошо описывают экспериментальные факты, такой механизм, по мнению самих авторов, может быть фиктивным.

При изучении кинетики гидрирования двуокиси углерода при давлении выше атмосферного (до 30 атм) в присутствии никелевого контакта на кизельгуре¹¹⁰ также предполагалось, что на поверхности контакта реагируют четыре адсорбированные молекулы водорода с одной молекулой CO_2 . Значения энергии активации, как следует из экспериментальных данных, составляют 13,1—13,9 ккал/моль. Авторы работы¹¹⁰ считают, что адсорбция CO_2 в 10—20 раз слабее адсорбции водорода.

В отличие от рассмотренных работ, в которых применялись смеси с высокой концентрацией двуокиси углерода, исследование¹¹¹ было выполнено при очень низком содержании CO_2 в исходном газе (0,1%). Исследование производили в проточной системе при атмосферном давлении в сравнительно узком интервале температур 160—180°. В качестве катализатора применяли никель-хромовый контакт, полученный восстановлением хромата никеля. Скорость реакции описывается эмпирическим уравнением

$$W = k \cdot C_{\text{CO}_2}^{0.5}$$

что указывает на адсорбцию двуокиси углерода на поверхности контакта. Значение теплоты активации оказалось равным 20,5 ккал/моль, что намного превышает теплоту активации, приведенную в работах^{56, 110}. Причина такого расхождения, заключается в том, что исследование¹¹¹ проводили на контакте, содержавшем, наряду с восстановленным никелем, также и его окислы¹¹².

Вытекающее из этих работ представление о реакции гидрирования двуокиси углерода в адсорбционном слое является, однако, спорным и не находит подтверждения в работах, выполненных с привлечением других экспериментальных методов.

Хотя рядом исследователей^{113—120} показано, что двуокись углерода прочно связывается с чистой поверхностью никеля, поведение CO_2 в присутствии водорода до последнего времени не было изучено. Была предпринята лишь попытка¹²¹ интерпретировать кинетические результаты Биндера и Уайта¹⁰³ на основании изучения раздельной адсорбции двуокиси углерода и водорода при температурах синтеза. Вместе с тем взаимное влияние компонентов друг на друга при адсорбции смеси газов, как мы убедились на примере окиси углерода и водорода, может быть велико и играть существенную роль в механизме реакции.

Несмотря на то, что в отсутствие водорода связь двуокиси углерода с поверхностью никеля достаточно сильна, в условиях контактного процесса молекула CO_2 связывается с поверхностью непрочно. Это следует из кинетических исследований^{56, 103}, авторам которых при обсуждении полученных результатов пришлось предположить, что двуокись углерода связана с поверхностью контакта. Более того, Тон и Тейлор¹²² при объяснении механизма гидрирования двуокиси углерода сочли возможным обойтись без представления об адсорбции CO_2 на поверхности контакта. Исходя из концепции, что активным центром является хемосорбированный на катализаторе атом водорода, они предположили, что этот атом взаимодействует с молекулой двуокиси углерода из газовой

фазы. Таким образом, одни и те же экспериментальные результаты⁵⁶ привели исследователей к различным представлениям о процессе гидрирования двуокиси углерода. Очевидно, что одни только кинетические данные не могут прямо подтвердить тот или иной механизм реакции. Для этого должны быть привлечены также другие независимые методы.

В работе⁵³ проточно-циркуляционным безградиентным методом исследована кинетика синтеза метана в присутствии никель-хромового контакта с применением методики, позволяющей непосредственно наблюдать за изменением веса катализатора при реакции¹²³. Кинетические данные^{53, 53} описываются уравнениями первого порядка по двуокиси углерода и нулевого порядка по водороду:

$$W = k \cdot p_{\text{CO}_2}^1 \cdot p_{\text{H}_2}^0$$

При гидрировании даже при низких температурах (до 125°) изменение веса контакта не наблюдалось. Поэтому можно предположить, что в условиях контактного процесса отсутствуют сколько-нибудь заметная адсорбция двуокиси углерода и продуктов ее превращения. Это подтверждает данные работы¹²¹, в которой показано, что ни метан, ни вода не адсорбируются на поверхности никелевого контакта при температуре синтеза. Данные кинетического исследования нашли подтверждение в работе¹²⁴, в которой изучали измерение контактной разности потенциалов в ходе гидрирования CO_2 на никель-хромовом катализаторе. При впуске смеси водорода и двуокиси углерода на нетренированный контакт работа выхода не изменяется по сравнению с работой выхода в атмосфере водорода. Кроме того, не отмечается и резких изменений работы выхода с изменением температуры. Из этого следует, что на поверхности контакта, содержащего растворенный водород, не происходит адсорбция двуокиси углерода и образование каких-либо комплексов, влияющих на электронное строение катализатора. Тот факт, что двуокись углерода не адсорбируется на поверхности контакта, содержащего адсорбированный и растворенный водород, подтверждается также прямыми данными об адсорбции CO_2 при 20°¹²⁵, когда скорость реакции мала¹⁰⁷.

Таким образом, полученные в последнее время экспериментальные данные отвергают предположение, что началу образования метана из двуокиси углерода на никелевых катализаторах предшествует адсорбция обоих компонентов реакции, и свидетельствуют о том, что адсорбированный на поверхности контакта водород взаимодействует с молекулами двуокиси углерода, находящимися в газовой фазе.

Поскольку ни двуокись углерода, ни продукты ее превращения в условиях синтеза метана не адсорбируются на поверхности катализатора, закономерности адсорбции водорода в этих условиях, по-видимому, должны оставаться такими же, как и в условиях раздельной адсорбции его на нетренированном образце катализатора. Следовательно, в условиях превращения двуокиси углерода в метан адсорбированный водород находится в атомарном состоянии и этот поверхностный слой имеет отрицательный заряд⁶⁵.

Результаты этих исследований показывают, что первой стадией реакции не является взаимодействие между адсорбированными на поверхности контакта молекулами двуокиси углерода и водородом. Это вносит существенную поправку в схему Пихлера, приведенную выше. Экспериментальные данные позволяют внести и некоторые другие изменения и уточнения в эту схему.

Неизменность веса контакта^{53, 123}, а также постоянство работы выхода в различных температурных условиях контактного процесса¹²⁴ указывают на то, что превращение двуокиси углерода происходит либо в объеме, либо на поверхности катализатора при очень малой концентрации промежуточных соединений, т. е. при очень малой продолжительности жизни этих соединений в адсорбированном состоянии. Однако если бы приведенные в схеме комплексы типа формальдегида (CH_2O) образовывались на поверхности катализатора, то образование метана из CO_2 на никель-хромовом контакте не могло бы наблюдаться при температуре ниже 80° ⁷⁸, потому что при этих температурах комплексы не реагируют, как это было показано при рассмотрении механизма гидрирования окиси углерода. Между тем двуокись углерода превращается в метан и при более низкой температуре.

Хотя образование комплексов типа енольной формы формальдегида в газовом объеме вполне возможно, гидрирование этих комплексов до метилового спирта представляется маловероятным. Действительно, если бы при гидрировании двуокиси углерода промежуточно образовывался метиловый спирт, то превращение его в метан не должно было бы происходить с меньшей скоростью, чем реакция образования метана. Однако синтез углеводородов из метанола осуществляется в результате взаимодействия CO и H_2 , образующихся при разложении спирта, а не при непосредственном превращении метанола³⁶. Поэтому более вероятным представляется превращение енольных комплексов в метиленовые радикалы CH_2 , как и при гидрировании окиси углерода.

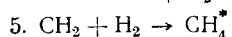
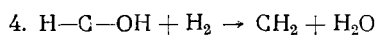
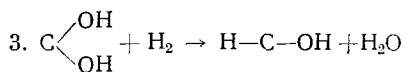
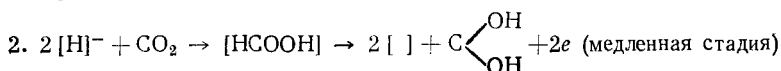
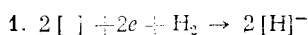
Из изложенного наиболее вероятной представляется схема образования метана из двуокиси углерода и водорода, в которой, начиная со стадии образования комплексов типа енольной формы формальдегида, дальнейшие превращения аналогичны стадиям гидрирования окиси углерода, однако с той существенной разницей, что при восстановлении CO_2 эти превращения происходят не на поверхности катализатора, а в объеме. Этим обусловлена, вероятно, высокая избирательность процесса в направлении образования метана, так как в этом случае не может происходить, по-видимому, ни конденсация енольных комплексов, ни полимеризация метиленовых групп.

Для познания механизма каталитического процесса большое значение имеет выяснение состава и структуры промежуточного соединения, скорость образования которого определяет наблюдаемую скорость реакции. В соответствии с рассматриваемой схемой предполагается, что лимитирующей стадией процесса превращения двуокиси углерода в метан является образование диоксиметиленового радикала, который можно считать изомером муравьиной кислоты.

Доводом в пользу предполагаемого состава и структуры активного комплекса, как показали Голодец и Ройтер¹²⁶, может служить совпадение таких термодинамических характеристик активного комплекса, как теплота и энтропия активации, вычисленные из кинетических данных, со значениями этих величин, ориентировочно подсчитанными для предполагаемого активного комплекса.

Анализ экспериментальной энтропии активации процесса гидрирования двуокиси углерода на никель-хромовом катализаторе⁵⁸ показал, что на первой стадии реакции, по-видимому, действительно происходит образование диоксиметиленовых радикалов, и скорость этой стадии определяет суммарную скорость процесса.

На основании изложенного наиболее вероятной представляется следующая схема механизма гидрирования двуокиси углерода^{58, 124}:



Согласно приведенной схеме, процесс инициируется активацией только водорода на поверхности катализатора, а затем реакция переходит в объем.

Предлагаемая схема находится в соответствии с экспериментальными результатами изучения процесса на никель-хромовом катализаторе в пределах чувствительности методов исследования. Она может иметь общее значение для реакции синтеза метана в присутствии катализаторов на основе никеля. В пользу этого свидетельствует одно и то же значение теплоты активации, равное 13,1—13,9 ккал/моль, полученное при изучении кинетики процесса как в области весьма малых (до 0,4%) концентраций двуокиси углерода⁵³, так и при содержании ее, близком к стехиометрическому при атмосферном давлении⁵⁶ и при давлениях до 30 атм¹¹⁰. Отсюда следует, что в этом огромном интервале парциальных давлений двуокись углерода не взаимодействует с поверхностью контакта и соблюдается один и тот же механизм реакции синтеза метана.

IV. ГИДРИРОВАНИЕ ОКСИ И ДВУОКСИ УГЛЕРОДА ПРИ СОВМЕСТНОМ ИХ ПРИСУТСТВИИ В ГАЗЕ

Знание механизма контактных реакций позволяет не только объяснять получающиеся кинетические закономерности, но и предвидеть возможность осуществления этих реакций в других, более сложных случаях. В связи с этим целесообразно рассмотреть данные о синтезе метана из окиси и двуокиси углерода, опираясь на представления о механизмах превращения этих окислов.

Процессы превращения окиси и двуокиси углерода на никелевых катализаторах изучались в работах^{56, 102, 106}. При этом было установлено, что CO_2 не гидрируется в присутствии окиси углерода и не влияет на превращение CO . Авторы работы⁵⁶, в частности, считали, что окислы углерода гидрируются в соответствии с их адсорбируемостью. Поскольку в присутствии водорода окись углерода адсорбируется более сильно, чем CO_2 , авторы полагали, что в присутствии адсорбированной CO адсорбция двуокиси углерода невозможна и, следовательно, невозможна поверхностная реакция CO_2 с водородом. Несостоятельность такой точки зрения следует из того, что в условиях гидрирования CO_2 даже в отсутствие окиси углерода двуокись углерода не адсорбируется.

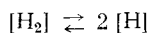
Результаты работы⁵⁶ обсуждали также Тон и Тейлор¹²², которые предполагали, что активным центром является адсорбированный на поверхности катализатора атом водорода. При наличии в газе окиси и двуокиси углерода в условиях гидрирования CO и CO_2 конкурируют за эти активные центры. Поскольку молекулы окиси углерода быстрее взаимодействуют с активными центрами в этих условиях, происходит гидрирование CO , а не двуокиси углерода. Однако это предположение

* См. сноску на стр. 1633.

нельзя признать справедливым, так как механизм превращения окиси углерода иной, чем гидрирования двуокиси углерода.

Различное поведение окиси и двуокиси углерода было обнаружено при исследовании гидрирования их смеси на никель-хромовом катализаторе в условиях большого избытка водорода и при различном содержании окислов углерода в газе¹²⁷. В этих условиях, как и в случае процесса при больших концентрациях окислов углерода^{56, 102, 106}, скорость гидрирования окиси углерода не зависит от присутствия в газе двуокиси углерода. Проводившееся наряду с изучением кинетики наблюдение за изменением веса катализатора показало, что привес соответствует тем же значениям, которые наблюдались при гидрировании окиси углерода в отсутствие CO_2 . Из этого следует, что при совместном присутствии в водороде окислов углерода на поверхности контакта идут только процессы, связанные с превращением окиси углерода. При этом в широком интервале концентрации CO гидрирование двуокиси углерода совсем не происходит. Эти данные свидетельствуют о том, что окись углерода является сильным ядом для реакции гидрирования CO_2 на никелевых катализаторах.

Изложенные выше представления о механизмах реакций образования метана из окиси и двуокиси углерода позволяют объяснить кинетические закономерности гидрирования смеси этих окислов влиянием адсорбированной окиси углерода на положение равновесия диссоциации молекулярного водорода, адсорбированного на поверхности катализатора:



Действительно, наличие двуокиси углерода в водороде не сказывается на электронном состоянии поверхности катализатора, а следовательно, и на ее адсорбционных свойствах. В этом случае равновесие сдвинуто вправо, т. е. водород адсорбируется главным образом в атомарной форме, которая активна при взаимодействии с двуокисью углерода, находящейся в газовой фазе.

При наличии водорода двуокись углерода на никеле не адсорбируется. Окись углерода хорошо хемосорбируется на поверхности контакта и изменяет ее свойства: при наличии окиси углерода равновесие диссоциации H_2 сдвинуто влево, и на поверхности никеля водород адсорбируется главным образом в виде молекул, т. е. в форме, активной в реакции с адсорбированными молекулами CO , и неспособной к взаимодействию с молекулами CO_2 из газовой фазы.

Таким образом, отравление катализатора окисью углерода по отношению к реакции гидрирования CO_2 не является результатом простой блокировки активных центров окисью углерода. Его нельзя также рассматривать как следствие конкуренции молекул окиси и двуокиси углерода за активные участки поверхности. В основе этого явления лежат различия в механизмах гидрирования окислов углерода, и отравляющее влияние адсорбированной окиси углерода сказывается не непосредственно, а через изменение электронного состояния катализатора, что приводит к возникновению форм адсорбированного водорода, неспособных к восстановлению CO_2 .

Только при очень малой концентрации окиси углерода, когда процесс гидрирования ее идет во внешнем переходном режиме, концентрация атомарного водорода на поверхности никеля становится достаточной для того, чтобы скорость превращения двуокиси углерода стала заметной, что в действительности и наблюдалось¹²⁷. Равновесие диссоциации молекулярного водорода, по-видимому, значительно сдвинуто

вправо в тех случаях, когда образование метана из окиси углерода происходит в области внешней диффузии, при этом концентрация СО на поверхности контакта близка к нулю, в силу чего окись углерода не может заметным образом изменить свойства поверхности.

Таким образом, возможность осуществления реакции восстановления двуокиси углерода в присутствии окиси углерода определяется макрокINETическими особенностями превращения последней.

Из этого вывода вытекает ряд следствий, которые могут иметь важное практическое значение для процессов тонкой каталитической очистки газов от окислов углерода путем превращения их в метан.

Очевидно, что процесс очистки газов от окислов углерода необходимо проводить в области внешней диффузии по СО. Только в этих условиях может быть достигнута такая же степень превращения двуокиси углерода, как и в отсутствие окиси углерода, и можно добиться наиболее полного удаления из газа примесей обоих веществ. Это соответствует данным работы ¹²⁸, посвященной изучению очистки азото-водородной смеси от окислов углерода на никель-хромовом катализаторе.

Известно, что окись углерода является сильным ядом по отношению к гидрированию многих веществ, особенно непредельных соединений, на никеле. Двуокись углерода в ряде контактных процессов, например при гидрировании этилена, бензола, фенола, не является каталитическим ядом. В этих случаях удаление двуокиси углерода из водорода, поступающего на гидрирование, не обязательно, в то время как очистка от окиси углерода необходима. Такое избирательное удаление окиси углерода может быть осуществлено при условии проведения гидрирования во внешней переходной области, когда двуокись углерода почти не гидрируется. Возможность такого способа очистки была показана в работе ¹²⁹. Следует, однако, отметить, что указанный режим можно применять только в тех случаях, когда не требуется очень тщательной очистки газа от окиси углерода.

* * *

В результате рассмотрения механизма синтеза метана из окиси углерода и водорода наиболее вероятной представляется схема реакции, предложенная Эйдузом. Совокупность данных, полученных различными методами, позволяет установить реакционноспособные формы адсорбированных молекул и знак их заряда, а также с достаточной вероятностью показать существование хемосорбированных комплексов типа енольной формы формальдегида. Веским доводом в пользу их существования может стать информация, полученная из ИК спектров поверхностных соединений. Однако для успеха такого исследования необходимо накопление этих комплексов в достаточной концентрации. Это может быть достигнуто при взаимодействии адсорбированных молекул окиси углерода и водорода в условиях, непосредственно предшествующих каталитическому действию и, учитывая низкую скорость образования комплексов, при достаточной продолжительности этого процесса.

Механизм синтеза метана из двуокиси углерода и водорода существенно отличается от механизма восстановления окиси углерода.

Показанный на примере СО₂ механизм отравляющего действия окиси углерода может иметь общее значение для наиболее рационального решения важных промышленных процессов гидрирования органических веществ (бензола, фенола, этилена и др.), о которых известно, что наличие окиси углерода в синтез-газе отравляет катализатор. Водород в этих случаях подвергается тщательной очистке от окиси углерода. Одна-

ко если концентрация окиси углерода в исходном газе такова, что в условиях гидрирования органических веществ восстановление СО происходит во внешнедиффузионном режиме, предварительная очистка водорода от СО, по-видимому, не требуется.

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Sabatier, J. B. Senderens, C. r., **134**, 514 (1902).
2. P. Sabatier, J. B. Senderens, J. Chem. Soc., **88**, 333, 401 (1905).
3. P. Sabatier, J. B. Senderens, App. chim., **4**, 424 (1905).
4. Б. Н. Долгов, Катализ в органической химии, Госхимиздат, Л., 1959.
5. Г. Сторч, Н. Голамбик, Р. Андерсон, Синтез углеводородов из окиси углерода и водорода, ИЛ, М., 1954.
6. A. Clark, Ам. пат. 2518754 (15.08.1950); C. A., **44**, 10729 (1950).
7. А. Н. Башкиров, Ю. В. Каган, Г. А. Клиггер, ДАН, **109**, 774 (1956).
8. Я. Б. Эйдуc, Усп. хим., **7**, 1714, 1801 (1938).
9. Я. Т. Эйдуc, Там же, **20**, 54 (1951).
10. Я. Т. Эйдуc, Там же, **36**, 824 (1967).
11. В. А. Каржавин, Там же, **16**, 327 (1947).
12. Ю. Л. Полякин, Труды Грозненского нефт. ин-та, сб. 17, 1955, стр. 27.
13. Г. Пихлер, В сб. Катализ. Катализаторы органических реакций, ИЛ, М., 1955, стр. 182.
14. R. B. Anderson, В кн. Catalysis, **4**, N. Y., 1956, стр. 257.
15. H. Kolbel, H. Hammer, Brennst. Chem., **45**, 212 (1964).
16. H. Pichler, Chem. Techn., **18**, 392 (1966).
17. F. Fischer, H. Tropsch, P. Diltey, Brennst. Chem., **6**, 265 (1925).
18. B. Neumann, K. Jacob, Ztschr. Elektrochem., **30**, 557 (1924).
19. L. E. Gratty, W. W. Russell, J. Am. Chem. Soc., **80**, 767 (1958).
20. H. Tropsch, A. Schellenberg, Ges. Abhandl. Kenntnis Kohle, **6**, 317, (1921).
21. F. Fischer, H. Tropsch, Brennst. Chem., **4**, 193, 197 (1923).
22. H. Kuster, Там же, **17**, 203, 221 (1936).
23. F. Fischer, H. Tropsch, Там же, **7**, 97 (1926).
24. S. R. Craxford, Trans. Faraday Soc., **35**, 946 (1939).
25. S. R. Craxford, E. K. Rideal, J. Chem. Soc., **1939**, 1604.
26. S. R. Craxford, E. K. Rideal, Trans. Faraday Soc., **42**, 576 (1946).
27. H. A. Bahr, T. Bahr, Ber., **61B**, 2465 (1928).
28. В. М. Власенко, Л. А. Кухарь, М. Т. Русов, Н. П. Самченко, Кинетика и катализ, **5**, 337 (1964).
29. Я. Т. Эйдуc, Н. Д. Зелинский, Изв. АН СССР, ОХН, **1942**, 45.
30. Я. Т. Эйдуc, Н. Д. Зелинский, Там же, **1942**, 190.
31. Я. Т. Эйдуc, Там же, **1946**, 447.
32. S. Weller, J. Am. Chem. Soc., **69**, 2432 (1947).
33. S. Weller, L. J. E. Hofer, R. B. Anderson, Там же, **70**, 799 (1948).
34. O. C. Elvins, A. W. Nash, Fuel, **5**, 263 (1926).
35. H. Tropsch, A. Schellenberg, A. von Philippowitsch, Ges. Abhandl. Kenntnis Kohle, **7**, 63 (1925).
36. Я. Т. Эйдуc, Изв. АН СССР, ОХН, **1943**, 65.
37. П. Сабатье, Катализ в органической химии, Госхимтехиздат, 1932 г.
38. М. И. Темкин, В. М. Пыжев, ЖФХ, **13**, 851 (1939).
39. Г. К. Боресков, Катализ в производстве серной кислоты, М.-Л., Госхимиздат, 1954 г.
40. Е. И. Орлов, ЖРХО, **40**, 1142, 1588 (1908).
41. Я. Т. Эйдуc, Н. Д. Зелинский, Изв. АН СССР, ОХН, **1940**, 289.
42. S. Hamai, Bull. Chem. Soc. Japan, **16**, 213 (1941); J. Chem. Soc. Japan, **62**, 516 (1941).
43. R. B. Anderson, L. J. Hofer, H. H. Storsch, Chem. Ingr. Techn., **30**, 560 (1958).
44. Ю. Б. Крюков, А. Н. Башкиров, В. К. Бутюгин, Л. Г. Степанов, Н. Д. Степанова, Изотопы и излучения в химии, Труды Всес. и.-т. конфер. по применению радиоактивных и стабильных изотопов и излучений в нар. хоз-ве, Изд. АН СССР, 1958, стр. 58.
45. Ю. Б. Крюков, А. Н. Башкиров, В. К. Бутюгин, Л. Г. Либеров, Н. Д. Степанова, ДАН, **119**, 1152 (1958).
46. Ю. Б. Крюков, А. Н. Башкиров, Л. Г. Либеров, В. К. Бутюгин, Н. Д. Степанова, Кинетика и катализ, **2**, 780 (1961).
47. S. V. Vijayaraghavan, P. K. Deshpande, S. S. Ghosh, Chem. Age India, **15**, 600 (1964).

48. Я. Т. Эйдуc, Усп. хим., **19**, 32 (1950).
49. E. I. Gibson, R. W. Clarke, J. Appl. Chem., **11**, 293 (1961).
50. W. W. Ackers, R. R. White, Chem. Eng. Progr., **44**, 553 (1948).
51. М. М. Сахаров, Б. С. Докукина, Кинетика и катализ, **2**, 710 (1961).
52. G. Blyholder, L. D. Neff, J. Catalysis, **2**, 138 (1963).
53. В. М. Власенко, М. Т. Русов, Г. Е. Юзефович, Кинетика и катализ, **2**, 525 (1961).
54. H. W. Melvill, J. Chem. Soc., **1934**, 797.
55. L. Luyten, J. C. Jungers, Bull. Soc. Chim. Belg., **54**, 303 (1945).
56. J. Nicolai, M. d'Hont, J. C. Jungers, Там же, **55**, 160 (1946).
57. В. М. Власенко, Г. Е. Юзефович, М. Т. Русов, Кинетика и катализ, **6**, 688 (1965).
58. Г. И. Голодец, В. М. Власенко, Г. Е. Юзефович, ДАН, **164**, 839 (1965).
59. Н. П. Кейер, С. З. Рогинский, ДАН, **57**, 157 (1947).
60. Н. П. Кейер, С. З. Рогинский, ЖФХ, **23**, 897 (1949).
61. Н. П. Кейер, С. З. Рогинский, Изв. АН СССР, ОХН, **1950**, 27.
62. Ю. Б. Каган, А. Я. Розовский, Ю. Б. Крюков, Кинетика и катализ, **2**, 55 (1961).
63. Г. М. Козуб, М. Т. Русов, сб. Катализ и катализаторы, Киев, «Наукова думка», 1965, стр. 81.
64. Г. М. Козуб, Автореферат кандид. диссерт. Ин-т физической химии АН УССР, Киев, 1966.
65. Г. М. Козуб, М. Т. Русов, В. М. Власенко, Кинетика и катализ, **6**, 244 (1965).
66. J. C. Ghosh, M. V. C. Sastri, K. A. Kini, Research, **3**, 584 (1950).
67. J. C. Ghosh, M. V. C. Sastri, K. A. Kini, Ind. Eng. Chem., **44**, 2463 (1952).
68. M. V. C. Sastri, T. S. Viswanathan, Current. Sci., **23**, 86 (1954).
69. M. V. C. Sastri, T. S. Wiswanathan, J. Sci. a. Industr. Res., **B13**, 590 (1954).
70. M. V. C. Sastri, T. S. Wiswanathan, J. Am. Chem. Soc., **77**, 3967 (1955).
71. N. C. Ganguli, K. A. Kini, N. G. Bacak, J. Scient. and Industr. Res., **D20**, 216 (1961).
72. H. Kolbel, G. Patzschke, H. Hammer, Brennst. Chem., **47**, 4 (1966).
73. H. Kolbel, E. Schottle, H. Hammer, Ztschr. phys. Chem., N. F., **46**, 88 (1965).
74. H. Kolbel, W. K. H. Muller, Ztschr. Elektrochem., **67**, 212 (1963).
75. G. Blyholder, L. D. Neff, J. phys. Chem., **66**, 1664 (1962).
76. R. Eischens, Advances in Catalysis, v. 10, N. Y., Academic Press (1958).
77. А. А. Бланшер, Усп. хим., **7**, 1465 (1938).
78. В. М. Власенко, Г. К. Боресков, Г. Е. Брауде, Хим. пром-сть, 1958, № 4, 200.
79. О. Бик, Катализ. Вопросы теории и методы исследования, ИЛ, 1955 г., стр. 198.
80. Л. Х. Фрейдлин, К. Г. Руднева, сб. Вопросы кинетики, катализа и реакционной способности, Изд. АН СССР, 1955 г., стр. 557.
81. Д. В. Сокольский, Тр. Ин-та хим. наук АН КазССР, **2**, 3 (1958).
82. H. A. Smith, A. J. Chadwell, S. S. Kirsliis, J. Phys. Chem., **59**, 820 (1955).
83. M. Pilkuhn, A. Winsel, Ztschr. Elektrochem., **63**, 1056 (1959).
84. А. А. Алчуджан, А. А. Введенский, А. В. Фрост, ЖОХ, **18**, 268 (1948).
85. R. P. Eischens, S. A. Francis, W. A. Pliskin, J. chem. Phys., **22**, 1786 (1954).
86. R. P. Eischens, S. A. Francis, W. A. Pliskin, J. phys. Chem., **60**, 194 (1956).
87. J. T. Yates, C. W. Garland, J. Phys. Chem., **65**, 617 (1961).
88. C. W. Garland, R. C. Lord, P. E. Troiano, Там же, **69**, 1188 (1965).
89. G. Blyholder, J. Phys. Chem., **68**, 2772 (1964).
90. Р. ван Хардевелд, Ф. Хартор, IV Междунар. конгресс по катализу, М., 1968 г., препринт докл. 70.
91. R. Suhrmann, G. Wedler, H. Hayne, Ztschr. phys. Chem., N. F., **22**, 336 (1959).
92. R. P. Eischens, The Surface Chemistry of Metals and Semiconductors, H. C. Gatos, Ed. J. Wiley and Sons, Inc. N. Y., N. Y., 1960, стр. 521.
93. Д. Шисслер, С. Томпсон, Дж. Туркевич, Катализ. Тр. I междунар. конгресса, ИЛ, 1960, стр. 48.
94. H. A. Bahr, Ges. Abhandl. Kenntnis Kohle, **8**, 219 (1929).
95. F. Fischer, T. Bahr, A. Meusel, Brennst. Chem., **16**, 466 (1935).
96. H. Kuster, Там же, **17**, 203 (1936).
97. H. Kuster, Там же, **17**, 221 (1936).
98. W. W. Russell, G. H. Miller, J. Am. Chem. Soc., **72**, 2446 (1950).
99. R. A. Stowe, W. W. Russell, Там же, **76**, 319 (1954).
100. L. E. Cratty, W. W. Russell, Там же, **80**, 767 (1958).

101. H. Koch, H. Kuster, *Brennst. Chem.*, **14**, 245 (1933).
102. F. Fischer, H. Pichler, Там же, **14**, 306 (1933).
103. G. G. Binder, R. R. White, *Chem. Eng. Progr.*, **46**, 563 (1950).
104. F. Fischer, H. Koch, *Brennst. Chem.*, **13**, 428 (1932).
105. E. Gibson, C. Hall, *J. Appl. Chem.*, **4**, 464 (1954).
106. P. Schuster, G. Panning, H. Buelow, *Brennst. Chem.*, **16**, 368 (1935).
107. В. М. Власенко, Докт. диссерт. Ин-т физ. химии АН УССР, Киев, 1966 г.
108. S. Medsforth, *J. Chem. Soc.*, **123**, 1452 (1923).
109. H. Pichler, *Brennst. Chem.*, **24**, 39 (1943).
110. J. N. Dew, R. R. White, C. M. Sliepcevic, *Ind. Eng. Chem.*, **47**, 140 (1955).
111. E. Sols, *Coll. Chem. Comm. Czech.*, **27**, 2621 (1962).
112. M. Solc, V. Pour, Там же, **29**, 857 (1964).
113. T. Kwan, *J. Chem. Phys.*, **18**, 1309 (1950).
114. T. Kwan, Y. Fujita, *Nature*, **171**, 705 (1953).
115. R. Suhrmann, *Angew. Chem.*, **68**, 784 (1956).
116. K. Hirota, Y. Kobayashi, J. Kiji, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **34**, 1213 (1961).
117. В. М. Власенко, Г. Е. Юзефович, В. И. Вячеславов, В. Ф. Писарев, А. С. Соболева, В. В. Харламов, в сб. *Хімічна промисловість*, Киев, 1961, № 3, стр. 27.
118. J. E. Den Besten, P. G. Fox, P. W. Selwood, *J. Phys. Chem.*, **66**, 450 (1962).
119. C. M. Quinn, M. W. Roberts, *Trans. Faraday Soc.*, **58**, 569 (1962).
120. D. O. Hayward, *Philos. Trans. Roy. Soc. London*, **A258**, N 1089, 375 (1965).
121. J. B. Romero, L. N. Johanson, *Trend. Engng. Univ. Wash.*, **10**, 17 (1958).
122. N. Thon, A. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 2747 (1953).
123. В. М. Власенко, М. Т. Русов, Г. Е. Юзефович, *Кинетика и катализ*, **2**, 394 (1961). ✓
124. Г. М. Козуб, М. Т. Русов, В. М. Власенко, Там же, **6**, 556 (1965).
125. В. М. Власенко, в сб. *Катализ и катализаторы*, вып. 3, Киев, «Наукова думка», 1967, стр. 168.
126. Г. И. Голодец, В. А. Ройтер, *Кинетика и катализ*, **6**, 244 (1965).
127. В. М. Власенко, Г. Е. Юзефович, М. Т. Русов, Там же, **6**, 938 (1965). ✓
128. В. М. Власенко, Г. К. Боресков, Г. Е. Брауде, *Хим. пром-сть*, 1958, № 8, 473.
129. В. М. Власенко, в сб. *Химия и технология азотных удобрений*, Труды ГИАП, М., Госхимиздат, 1961, вып. 12, стр. 154.

Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского
АН УССР, Киев