

УДК 541.128 : 13+542.941.7+541.17

**ВЛИЯНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ДОБАВОК  
НА ПРОЦЕССЫ ВОССТАНОВЛЕНИЯ  
ТВЕРДЫХ ОКИСЛОВ**

***Н. И. Ильченко***

В обзоре рассматривается один из типов топохимических гетерогенно-катализитических реакций — восстановление твердых окислов газообразными восстановителями (главным образом молекулярным водородом) в присутствии небольших количеств металлических добавок. Систематизированы экспериментальные данные по влиянию таких добавок на восстановление различных окислов и сформулированы общие закономерности, характерные для данных процессов.

Истолкование этих закономерностей дано с позиций электронно-химической схемы механизма восстановления. Указаны пути практического использования рассматриваемых реакций.

Библиография — 34 наименования.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	84
II. Способы приготовления катализаторов и их физическое состояние	85
III. Каталитическое действие небольших количеств металлических добавок на восстановление окислов молекулярным водородом	86
IV. Общие закономерности и механизм действия металлических добавок на восстановление окислов молекулярным водородом	90

**I. ВВЕДЕНИЕ**

Реакции восстановления окислов металлов газообразными восстановителями (водородом, окисью углерода и др.) лежат в основе многих металлургических процессов, широко применяются в препаративной неорганической химии, используются для приготовления различных металлических и окисных катализаторов.

Сравнительно недавно было обнаружено, что скорость этих процессов резко повышается, если восстанавливаемый окисел содержит очень небольшое количество постороннего металла — такого, как платина или палладий; в присутствии этих добавок температура, при которой можно осуществить реакцию восстановления, значительно понижается. Так, при добавлении к  $V_2O_5$  всего лишь 0,1 вес. % металлической платины температура начала восстановления  $V_2O_5$  молекулярным водородом снижается на  $180^{\circ}1$ .

Важной особенностью рассматриваемых систем является то, что металлическая добавка в условиях реакции не образует химических соединений или твердых растворов ни с исходным окислом, ни с продуктами его восстановления — ей соответствует своя собственная (обычно высокодисперсная) фаза, отделенная границей раздела от фазы восстанавливаемого окисла и продуктов его восстановления. Термодинамические характеристики исходного окисла при введении металлической добавки не изменяются. Например, энергия связи кислорода с чистым  $V_2O_5$  и с  $V_2O_5$ , содержащим 0,1 вес. % Pt, одинакова; это доказано экспериментально методом адсорбционно-химических равновесий и исследованием температурной зависимости равновесного давления кислорода над

$V_2O_5^2$ , а также измерениями скорости изотопного обмена кислорода с  $V_2O_5^3$ .

Таким образом, металлическая добавка, не влияя на термодинамику процесса восстановления, значительно повышает его скорость, откуда следует, что она является катализатором процесса восстановления. Поскольку катализатор (металлическая добавка) и реагенты (восстанавливаемый окисел, газ-восстановитель) находятся в разных фазах, то рассматриваемый тип реакций является своеобразной разновидностью гетерогенного катализа.

Эти реакции в определенном отношении подобны газофазным гетерогенно-катализитическим процессам восстановления, также ускоряемым металлами VII группы, активирующими молекулярный водород и другие газы-восстановители. С другой стороны, данные процессы являются гетерогенными топохимическими реакциями, при которых твердое вещество (исходный окисел) превращается в другое (низший окисел или металл); эти реакции характеризуются специфическими особенностями (зародышеобразование, автокатализ твердым продуктом и т. д.).

Несомненно, что механизм процессов восстановления окислов в присутствии металлических добавок весьма сложен. Исследование его представляет собой нелегкую задачу хотя бы потому, что пока неясен детальный механизм ни гетерогенного катализа, ни топохимических процессов. Тем не менее подробное изучение кинетики и механизма рассматриваемых реакций открывает весьма интересные перспективы как в теоретическом, так и в практическом отношении.

К настоящему времени накопилось довольно большое количество отдельных экспериментальных фактов и наблюдений, свидетельствующих о значительном воздействии металлических добавок на процессы восстановления окислов, главным образом молекулярным водородом. Тем не менее опытные данные, относящиеся к различным системам, разрознены — они не только не обобщены с единой точки зрения, но даже не были до сих пор систематизированы.

Такой систематизации и посвящена настоящая работа; в ней сделана попытка выявить и по возможности объяснить некоторые общие закономерности, присущие реакциям данного типа, а также наметить пути их практического использования.

## II. СПОСОБЫ ПРИГОТОВЛЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ И ИХ ФИЗИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ

Известно несколько способов введения металлических добавок в восстанавливаемые окислы.

(1) Пропитка окисла раствором, содержащим соединение металла, и последующее разложение этого соединения с образованием металла. Обычно порошок окисла пропитывают раствором таких соединений, как  $H_2PtCl_6$ ,  $PdCl_2$ ,  $AuCl_3$  и т. п., после чего порошок высушивают и нагревают до температуры, обеспечивающей образование металла.

(2) Нанесение окисла и металла на инертный носитель. Сначала на носитель ( $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  и т. п.) описанным выше способом наносят металл, а затем полученный образец пропитывают раствором соли, при разложении которой образуется восстанавливаемый окисел.

(3) Механическое смешивание: а) высокодисперсный порошок металла, например платиновую чернь, смешивают с порошком окисла, после чего производят таблетирование; б) разновидностью этого способа является смешивание восстанавливаемого окисла с порошком носителя ( $Al_2O_3$ ,  $BaSO_4$  и др.), на который предварительно нанесен металл.

Кроме перечисленных основных способов, иногда применяют также метод ионного обмена<sup>4</sup> или напыление металла на зерна окисла<sup>5</sup>.

Металлы, нанесенные даже в небольших количествах на окислы или инертные носители, находятся преимущественно в кристаллическом состоянии — в виде мелких кристаллов, размеры и распределение которых зависят от природы носителя, его поверхности, пористости, от способа нанесения металла и его концентрации, от условий тренировки<sup>6</sup>. В работе<sup>7</sup> методом электронной микроскопии показано, что в образцах  $V_2O_5 \cdot 0,5\% Pt$  дискретные кристаллы платины не внедряются в решетку  $V_2O_5$  и не деформируют ее, а находятся в контакте с окислом. Непосредственное нанесение металла на окисел обеспечивает более тесный контакт между катализатором и восстанавливаемым окислом, чем механическое смешивание.

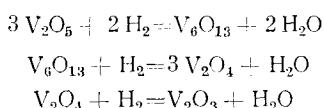
### III. КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ДЕЙСТВИЕ НЕБОЛЬШИХ КОЛИЧЕСТВ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ДОБАВОК НА ВОССТАНОВЛЕНИЕ ОКИСЛОВ МОЛЕКУЛЯРНЫМ ВОДОРОДОМ

#### 1. Восстановление окислов ванадия

Каталитическое действие ничтожных добавок платины на процесс восстановления  $V_2O_5$  было впервые установлено в работе<sup>1</sup>, в которой детально исследовано влияние различных факторов на кинетику данной реакции\*. Опыты проводили безградиентным стационарно-циркуляционным методом (с вымораживанием образующейся воды) в условиях, свободных от искажающего влияния макрофакторов. Платина вводилась в образцы методом (1); концентрация ее варьировалась от 0,0005 до 0,5 вес.% по отношению к исходному окислу, удельная поверхность которого равнялась  $4,9 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Ускоряющее влияние платины проявляется уже при следовых ее количествах (0,0005%). Чистый  $V_2O_5$  начинает восстанавливаться при  $420^\circ$ . Добавки платины существенно понижают температуру начала реакции (табл. 1).

Рентгеноструктурный и химический анализ образцов чистого и платинированного  $V_2O_5$ , восстановленных до различной степени, показали, что процесс восстановления в обоих случаях протекает в три макростадии:

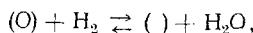


Кинетические кривые восстановления имеют S-образную форму, характерную для автокатализа твердым продуктом восстановления.

Добавки платины ускоряют все три макростадии, однако каталитическое действие платины сильнее оказывается при малых степенях восстановления. В этой области, отвечающей переходу  $V_2O_5$  в  $V_6O_{13}$ , скорость восстановления платинированных образцов, содержащих до 0,01% Pt, пропорциональна концентрации металлического катализатора и давлению водорода в первой степени. Повышение концентрации платины ( $C_{Pt}$ ) приводит к изменению кинетических закономерностей: при  $C_{Pt} = 0,1\%$  порядок по водороду становится меньшим единицы, а при достижении  $C_{Pt} = 0,25\%$  наступает эффект насыщения — дальнейшее добавление платины не влияет на температуру начала восстановления (табл. 1).

\* Еще раньше Юза и Ройтер<sup>8</sup> обнаружили, что после переплавки  $V_2O_5$  в платиновом тигле скорость восстановления этого окисла водородом значительно повышается.

Каталитическое действие платины начинает проявляться при очень малых степенях восстановления, когда удаление кислорода из восстанавливаемого окисла еще не приводит к фазовому превращению. В работе<sup>2</sup> исследовалось адсорбционно-химическое равновесие с участием  $V_2O_5$



где  $(O)$  обозначает кислород окисла,  $(\ )$  — кислородную вакансию; количество удаленного кислорода не превышает монослоя. Оказалось, что добавки платины, не изменяя константы равновесия данного процесса, резко повышают скорость достижения равновесия. Для  $V_2O_5$ , на который платина нанесена непосредственно, и для образцов, приготовленных путем механического смешивания  $V_2O_5$  с  $Pt/BaSO_4$ , наблюдаются сходные закономерности.

Существенное влияние оказывает платина и на закономерности зародышеобразования при восстановлении  $V_2O_5$ : если при восстановлении чистого окисла ядра твердого продукта возникают по степенному закону, то в присутствии платины зародыши образуются по более быстрому экспоненциальному закону<sup>9</sup>. Облегчение процесса зародышеобразования в присутствии платины проявляется также в том, что добавки платины резко снижают длительность индукционного периода, наблюдающегося при восстановлении  $V_2O_5$ <sup>1</sup>.

## 2. Восстановление окислов вольфрама

Значительное каталитическое действие платины на восстановление  $WO_3$  обнаружил Хубиар<sup>10, 11</sup>. Он установил, что порошок  $WO_3$ , смешанный с  $Pt/Al_2O_3$  (0,5 вес.% Pt), восстанавливается молекулярным водородом уже при комнатной температуре: чистый  $WO_3$  в этих условиях не восстанавливается и реагирует с  $H_2$  при температурах выше 400°.

Детальное исследование влияния добавок платины на восстановление  $WO_3$  предприняли Бенсон, Кои и Будар<sup>12</sup>, использовавшие для этой цели волюметрический метод. Основная часть их работы выполнена с образцами, полученными растиранием порошка  $WO_3$  с платиновой чернью; концентрация металла — 2,5 вес.%, удельная его поверхность — 23  $m^2/g$  (удельная поверхность  $WO_3$  равнялась 11,1 и 17,4  $m^2/g$ ).

При взаимодействии  $WO_3$  с водородом вода не выделялась, а образовывался голубой порошок состава  $H_{0,35}WO_3$  (водородный аналог вольфрамовых бронз). Чистый  $WO_3$  начинал очень медленно поглощать водород при 435°; в присутствии платины сухой окисел начинает восстанавливаться при 105°, а образец, предварительно покрытый монослоем воды,— при комнатной температуре. Таким образом, каталитическая активность платины значительно увеличивается в присутствии адсорбированной на поверхности окисла воды.

Ускоряющее влияние платины проявляется тем сильнее, чем теснее контакт ее микрокристаллов с поверхностью восстанавливаемого окисла. Так, при нанесении металла на  $WO_3$  методом пропитки скорость восстановления выше, чем в случае растирания вольфрамового ангидрида с платиновой чернью, и намного выше, чем в случае простого встряхивания порошков  $WO_3$  и платины. Интересно, что приготовление образцов  $WO_3$  в платиновых тиглях приводит к заметному снижению тем-

ТАБЛИЦА 1

Зависимость температуры начала восстановления  $V_2O_5$  водородом от концентрации платины (давление водорода — 400 мм рт. ст.)

Концентрация платины, вес.%	Температура начала восстановления, °C
0	420
0,001	360—370
0,01	300
0,1	240
0,25	220
0,5	220

пературы начала восстановления этого окисла по сравнению с образцами, приготовленными в фарфоровых тиглях<sup>13</sup>. Аналогичный эффект наблюдался для  $V_2O_5$  (см. стр. 86).

Хегедюш с сотр.<sup>13</sup> подробно исследовал влияние различных металлических добавок на процесс восстановления  $WO_3$ . Образцы готовили методом (I) и содержали 0,5 вес.% металла по отношению к W; исследование проводили термовесовым методом (нагревание образцов в токе газа-восстановителя при непрерывном повышении температуры) в сочетании с рентгеноструктурным анализом твердых продуктов. В табл. 2 приведены экспериментальные данные, характеризующие каталитическое действие палладия, платины и осмия.

ТАБЛИЦА 2

**Влияние металлических добавок на восстановление  $WO_3$  смесью 30%  $H_2$ +70%  $N_2$ <sup>13</sup>**

Добавка	Температура начала восстановления, °C	Температуры, при которых образуется $WO_{2.88}$ , °C	Температура, отвечающая окончанию реакции, °C
Pd	284	345—529	768
Pt	290	351—527	779
Os	350	446—546	794
Чистый $WO_3$	430	530	800

Строгое количественное со-  
поставление каталитического  
действия различных металлов  
на основании данных<sup>13</sup> затруд-  
нительно, поскольку поверх-  
ностные концентрации их мог-  
ли различаться, однако ясно,  
что ряд активности добавок  
следующий: Pd>Pt>Os.

В работе<sup>14</sup> найдено, что особенно высокую активность при восст-  
авлении  $WO_3$  добавки палладия проявляют в присутствии воды.

К сожалению, опытные данные, приведенные в работе<sup>13</sup>, не систематизированы и не обсуждены. Анализируя их, мы пришли к следующим выводам.

ТАБЛИЦА 3

**Влияние добавок легкоплавких металлов на восстановление  $WO_3$  смесью 30%  $H_2$ +70%  $N_2$ <sup>13</sup>**

Добавка	Температура начала восст- авления, °C	Температуры, при которых образуется $WO_{2.88}$ , °C
Hg	433	521
Al	481	552
Sn	469	539
Pb	476	535
Sb	439	504
Bi	313	440—575
Чистый $WO_3$	430	530

ТАБЛИЦА 4

**Влияние металлических добавок на восстановление  $MoO_3$  смесью 30%  $H_2$ +70%  $N_2$ <sup>14</sup>**

Добавка	Температура начала восст- авления, °C	Температуры, при которых образуется $MoO_2$ , °C
Pd	185	—
Pt	260	—
Ag	420	585—625
Os	500	625—645
Чистый $MoO_3$	510	645

1. По мере увеличения степени восстановления  $WO_3$  ускоряющее действие добавок ослабевает, как это видно из табл. 2. Действительно, если температура начала реакции и температура начала превращения  $WO_3$  в голубую  $\beta$ -окись вольфрама ( $WO_{2.88}$ ) в присутствии металлов значительно понижается, то температура, при которой заканчивается это превращение, примерно такая же, как и при восстановлении чистого  $WO_3$ . Сравнительно мало влияют добавки и на температуру, отвечающую окончанию реакции восстановления.

2. В работе<sup>13</sup> исследовано также влияние некоторых других добавок на восстановление вольфрамового ангидрида, в частности влияние Hg, Al, Sn, Pb, Sb, Bi. В исходных образцах  $WO_3$  добавки находились в виде хлоридов металлов. Истинное химическое состояние и концентрация этих добавок в условиях реакции неизвестны; необходимо учитывать, что хлориды указанных металлов летучи, а сами металлы легкоплавки, так что большинство из них (Hg, Sn, Pb, Bi) при температурах начала

восстановления находится в жидким состоянии. Из табл. 3 видно, что указанные добавки (кроме Bi) не только не ускоряют восстановление  $\text{WO}_3$ , но даже несколько замедляют его.

### 3. Восстановление окислов молибдена

Влияние различных металлических добавок на восстановление  $\text{MoO}_3$  исследовано в работе<sup>15</sup>, где применялась такая же методика, как и при исследовании восстановления  $\text{WO}_3$ <sup>13</sup>. Наблюдаемые в этом случае закономерности вполне аналогичны тем, которые найдены при восстановлении вольфрамового ангидрида. Из табл. 4 видно, что добавки благородных металлов ускоряют восстановление  $\text{MoO}_3$ , причем по своему катализитическому действию они располагаются в ряд:  $\text{Pd} > \text{Pt} > \text{Ag} > \text{Os}$ .

Добавки легкоплавких металлов ( $\text{Hg}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Sn}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Sb}$ ,  $\text{Bi}$ ) мало влияют на процесс восстановления  $\text{MoO}_3$ .

### 4. Восстановление окиси никеля

Ферхофен и Дельмон<sup>5</sup> исследовали восстановление  $\text{NiO}$  водородом при  $210\text{--}220^\circ$  в присутствии добавок платины, палладия, меди, золота и серебра. Оказалось, что первые три металла значительно ускоряют процесс и резко уменьшают длительность индукционного периода. При этом кинетические кривые восстановления имеют S-образную форму, как и при восстановлении чистого  $\text{NiO}$ , т. е. автокаталитическое действие твердого продукта — металлического никеля — проявляется и в присутствии добавок.

Добавки золота и серебра мало влияют на скорость восстановления  $\text{NiO}$ , а добавки кадмия оказывают небольшое тормозящее действие при  $277\text{--}293^\circ$ .

Ускоряющее действие палладия и платины на восстановление  $\text{NiO}$  водородом показали также Новак и Корос<sup>16</sup>. В этой работе и металл и восстанавливаемый окисел наносили в небольших количествах на окись алюминия. Палладий проявлял большую каталитическую активность, чем платина.

### 5. Восстановление окислов железа

Сансерь и Инами<sup>4</sup> изучили влияние добавок палладия, платины, меди, золота и сплава палладия с золотом на восстановление  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) водородом при  $500^\circ$ ; для измерения скорости реакции применяли метод ЭПР. Восстанавливаемые образцы готовили несколькими способами: нанесением металла и окисла на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  или  $\text{SiO}_2$  методом пропитки; механическим смешиванием носителя, содержащего металлическую добавку, с  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; использовались также молекулярные сита, содержащие металл-катализатор и ионы железа. Был найден следующий ряд каталитической активности добавок:  $\text{Pd} > \text{Pt} > \text{Cu} \sim \text{Pd} - \text{Au} > \text{Au}$ .

Активность сплавов  $\text{Pd}-\text{Au}$ , содержащих 20 и 60 ат. % Au, оказалась более низкой, чем это соответствовало объемной концентрации Pd; авторы объясняют это повышенной концентрацией золота на поверхности по сравнению с объемом. Скорость восстановления образцов, полученных совместным нанесением катализатора и восстанавливаемого окисла, а также методом ионного обмена, выше, чем механических смесей. Согласно<sup>17</sup>, небольшие количества платины (0,01 и 0,1 вес. %) значительно ускоряют восстановление окислов железа (содержащих также добавки  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$  и др.) азото-водородной смесью\*. При темпера-

\* Данный процесс приводит к получению промышленного железного катализатора синтеза аммиака (контакт марки «СА-1»).

туре  $450^{\circ}$  и давлении 60 атм. время достижения заданной степени восстановления в присутствии платины значительно сокращается. По данным Мурата и Касаока<sup>18</sup>, добавки меди ускоряют восстановление  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  при температурах ниже  $250^{\circ}$ .

## 6. Восстановление окислов меди

Ускоряющее действие платины на восстановление пленок из окислов меди обнаружено в работе<sup>19</sup>. Если в отсутствие катализатора эти пленки полностью восстанавливаются при  $200^{\circ}$  за 97 мин., то в присутствии платинированной платины реакция заканчивается за 7 сек. В присутствии катализатора процесс идет с большой скоростью уже при температуре  $40^{\circ}$ .

### IV. ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ И МЕХАНИЗМ ДЕЙСТВИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ДОБАВОК ПРИ ВОССТАНОВЛЕНИИ ОКИСЛОВ МОЛЕКУЛЯРНЫМ ВОДОРОДОМ

Анализируя изложенные экспериментальные факты, мы заметили некоторые закономерности, свойственные рассматриваемым процессам.

1. Весьма высокую каталитическую активность при восстановлении данного окисла проявляют палладий и платина (обычно  $\text{Pd} > \text{Pt}$ ); менее активна медь (а также осмий), малоактивны серебро и золото; неактивны легкоплавкие металлы — кадмий, ртуть, свинец, олово, алюминий.

2. Ускоряющее влияние металлических добавок особенно велико в начальный период восстановления, при небольших степенях восстановления; активные катализаторы в ряде случаев снижают температуру начала реакции на сотни градусов.

Действие добавок проявляется также при высоких степенях восстановления, хотя и в меньшей степени. Если реакцию проводят при достаточно высокой температуре, то в присутствии металлического катализатора удается достичь большей глубины восстановления, чем в отсутствие добавки (в пределах, допускаемых термодинамикой).

3. В тех случаях, когда восстановление чистого окисла носит автокаталитический характер, автокаталитическое действие твердого продукта обычно сохраняется и в присутствии добавки.

4. Металлические добавки резко снижают длительность индукционного периода и, по-видимому, изменяют кинетику зародышеобразования.

5. Каталитическое действие добавок (при очень малых их количествах) пропорционально концентрации металла; при достаточно высоких концентрациях наблюдается эффект насыщения — дальнейшее прибавление металла мало сказывается на ходе процесса.

6. Каталитическая активность металла в отношении реакции восстановления тем выше, чем теснее его контакт с восстанавливаемым окислом и выше дисперсность. Непосредственное нанесение катализатора на восстанавливаемый окисел дает лучшие результаты, чем механическое смешивание. Тем не менее ускоряющее действие палладия и платины проявляется и в тех случаях, когда микрокристаллы восстанавливаемого окисла и добавки, напесенные на инертный носитель, пространственно разделены.

7. Каталитическое действие металлических добавок усиливается в присутствии воды (этот вывод сделан в работах<sup>12, 14</sup>).

Данные закономерности могут быть объяснены с позиций электронно-химической схемы катализа и восстановления, предложенной Ройтером<sup>8</sup> и развитой в работах<sup>1, 7, 20</sup>.

Согласно этой схеме, лимитирующим этапом восстановления окисла молекулярным водородом \* обычно является донорный процесс перехода электронов от адсорбирующихся молекул восстановителя ( $H_2$ ) к твердому окислу; этот процесс приводит к понижению степени окисления катионов окисла и образованию положительных ионов водорода, которые в дальнейшем легко взаимодействуют с отрицательными ионами кислорода, превращаясь в воду.

Если в контакте с окислом находятся микрокристаллы металлической добавки, обладающей способностью к специфической активации (ионизации) водорода, то переход электронов от  $H_2$  к окислу значительно облегчается и, следовательно, повышается скорость всего процесса восстановления.

Действительно, приведенная выше последовательность металлических добавок по степени убывания их каталитической активности в отношении процессов восстановления окислов качественно согласуется с их способностью активировать молекулярный водород. Палладий и платина быстро адсорбируют водород уже при низких температурах и способны растворять его<sup>21</sup>; эти металлы являются весьма активными катализаторами различных газовых реакций с участием  $H_2$ <sup>23</sup> и характеризуются наименьшим перенапряжением при катодном выделении водорода<sup>24</sup>. Меньшей каталитической активностью в отношении газовых реакций с участием  $H_2$  обладает медь, а для каталитических свойств серебра и золота эти процессы вообще малохарактерны<sup>23</sup>. Известно также, что такие металлы, как кадмий, ртуть, алюминий, висмут, свинец, олово, плохо активируют молекулярный водород (очень высокое перенапряжение водорода при катодном его выделении<sup>24</sup>, низкая каталитическая активность в отношении реакций с участием  $H_2$ <sup>24</sup>). Следует также иметь в виду, что металлы этой последней группы легкоплавки, и при температурах начала восстановления трудновосстановимых окислов ( $MoO_3$ ,  $WO_3$ ) большинство из них находится в жидком состоянии. Жидкий металл может растекаться по поверхности окисла, блокировать ее, затрудняя тем самым взаимодействие окисла с газом-восстановителем; этим мы объясняем некоторое замедляющее действие указанных добавок на восстановление  $MoO_3$  и  $WO_3$  (стр. 87, 88).

При взаимодействии молекулярного водорода с  $Pd$  или  $Pt$  происходит диссоциативная адсорбция, причем адсорбированные частицы обладают поверхностной подвижностью. Среди переходных металлов платиновые металлы характеризуются наименьшими теплотами хемосорбции водорода, т. е. наименьшей прочностью связи металла — водород<sup>21</sup>. Согласно Астону<sup>25</sup>, водород, адсорбированный на платине, подвижен при температуре 7° и выше; водород, растворенный в палладии, также подвижен в широком интервале температур. Естественно считать, что водород, адсорбированный на  $Pd$  или  $Pt$ , способен мигрировать с палладиевых или платиновых центров на участки окисла, находящиеся в контакте с этими центрами; если микрокристаллы металла и восстанавливаемого окисла нанесены на один и тот же инертный носитель (например, на  $Al_2O_3$ ) и находятся на некотором (небольшом) расстоянии друг от друга, то водород сначала мигрирует на соседние с металлом участки носителя и затем — на восстанавливаемый окисел \*\*.

\* Предполагается, что процесс восстановления протекает квазистационарно<sup>22</sup>.

\*\* Гетерогенно-гомогенный механизм реакций восстановления, при котором Н-атомы с поверхности платины или палладия переходят в газовую фазу, давая начало цепному процессу, маловероятен. Бенсон, Кон и Будар<sup>12</sup> показали это экспериментально в случае системы  $WO_3$  —  $H_2$ , применив  $\gamma$ -облучение и электроразряд для специального продуцирования Н-атомов в газовой фазе (никакого восстановления  $WO_3$  при 400° не наблюдалось).

Возможность такой поверхностной диффузии доказывается, по нашему мнению, рядом экспериментальных фактов. В работе<sup>26</sup> установлено, что при адсорбции водорода из раствора на образцах  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  с небольшой концентрацией металла (до 1 вес. %) количество атомов водорода, приходящееся на 1 атом металла при 25°, в несколько раз больше единицы. Поскольку на чистом носителе водород не адсорбируется, то этот результат можно объяснить лишь тем, что происходит миграция водорода с палладиевых или платиновых центров на носитель. Аналогичным образом истолковывают свои результаты Робелл, Баллоу и Будар<sup>27</sup>, которые показали, что в присутствии небольших количеств платины (0,2 и 1%) скорость и величина адсорбции водорода и дейтерия на угле значительно возрастают. Сходный результат получили ранее Фрумкин и Бурштейн<sup>28</sup>. О способности адсорбированного на платине водорода к поверхностной диффузии свидетельствует также тот факт, что небольшие количества нанесенной платины активно катализируют обмен дейтерия с водородом поверхностных OH-групп окиси алюминия<sup>29</sup>.

Предполагается, что повышенная скорость восстановления окисла, содержащего помимо платины также и адсорбированную воду, связана с ускорением водой диффузии водорода, вероятно, за счет образования ионов гидроксония<sup>12</sup>.

Вполне понятно, что чем теснее контакт между микрокристаллами металлической добавки и зернами восстанавливаемого окисла, тем легче совершается процесс передачи электронов от водорода к восстанавливаемому окислу через металлический катализатор, на котором водород ионизируется, и тем легче происходит диффузия водорода с палладиевых или платиновых центров к поверхности окисла.

В начальный период восстановления, когда металлический катализатор соприкасается непосредственно с восстанавливаемым окислом, каталитическое действие металлической добавки, естественно, наиболее велико и заключается прежде всего в значительном снижении температуры начала реакции и в резком повышении начальной скорости восстановления. Этот эффект относительно сильно проявляется при восстановлении трудновосстановимых окислов ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{WO}_3$ ), для которых температура начала реакции снижается на сотни градусов\*\*.

Чем выше концентрация добавки, тем в большей степени ускоряется активация водорода и, следовательно, весь процесс. При достижении определенной концентрации катализатора (в случае платинированной пятиокиси ванадия это примерно 0,1—0,25%) донорная стадия ускоряется настолько значительно, что перестает быть лимитирующей. Медленным этапом реакции становится какой-то иной процесс, вероятно, диффузия в твердой фазе или кристаллохимические превращения, так как при повышенных концентрациях добавки реакция протекает при низкой температуре. Присутствие металлической добавки не влияет на скорость таких процессов, поэтому дальнейшее увеличение концентрации катализатора не приводит к дополнительному ускорению (эффект насыщения)<sup>20</sup>.

Поскольку газ-восстановитель активируется на поверхности микрокристаллов добавки, то места ее контакта с восстанавливаемым окислом становятся центрами быстрого возникновения и роста зародышей новой фазы. Это проявляется в том, что в присутствии активных металличе-

\* Легко восстановимые окислы (такие, как  $\text{Ag}_2\text{O}$ ,  $\text{MnO}_2$ ) начинают восстанавливаться при невысоких температурах и без катализатора, так что, по-видимому, в этом случае влияние металлических добавок будет сказываться меньше. К сожалению, прямые экспериментальные данные на этот счет пока отсутствуют.

ских катализаторов резко сокращается длительность индукционного периода и изменяется кинетика зародышеобразования, как это наблюдалось при восстановлении  $V_2O_5$ <sup>9</sup>.

С повышением глубины восстановления окисла микрокристаллы катализатора (Pd- или Pt-центры) все больше изолируются от исходного окисла слоем твердого продукта реакции — низшего окисла или металла. Каталитическое действие добавки проявляется и на этом этапе, поскольку переходу электронов от водорода, ионизирующегося на Pd или Pt, к восстанавливаемому окислу не может препятствовать слой окисла-полупроводника или металла, окружающего палладиевые или платиновые центры. Вместе с тем по мере увеличения степени восстановления каталитическое действие добавки ослабевает. Одна из возможных причин этого заключается в том, что затрудняется диффузия водорода ко все более удаляющейся реакционной поверхности.

Судя по виду кинетических кривых, рост новой фазы происходит на уже имеющемся слое твердого продукта, т. е. и в присутствии металлической добавки сохраняется автокаталитическое действие продукта восстановления (если этот продукт не образует твердого раствора с исходным окислом). Таким образом, на этом этапе действуют два катализатора — металлическая добавка и твердый продукт восстановления. Роль первого катализатора заключается в активации водорода, сопровождающейся переходом электронов к восстанавливаемому окислу; роль твердого продукта сводится главным образом к облегчению кристаллизации новой фазы на границе раздела ее с исходным окислом. В тех случаях, когда в результате восстановления образуются такие металлы, как Ni, Co, Fe, Cu, обладающие гидрирующей способностью, не исключено, что они частично берут на себя также функции активации водорода.

\* \* \*

Исследование влияния металлических добавок на процессы восстановления твердых окислов открывает интересные возможности для изучения механизма реакций с участием твердых окислов.

Примером может служить исследование механизма каталитического окисления водорода на  $V_2O_5$  и восстановления этого окисла водородом. На основании кинетических данных было высказано предположение, что лимитирующие стадии обеих реакций аналогичны — это донорный процесс ионизации водорода с переходом электронов к окислу<sup>8</sup>. Если данное предположение верно, то следовало ожидать, что при добавлении платины к  $V_2O_5$  скорость лимитирующей стадии увеличится и, следовательно, ускорится как процесс катализа, так и восстановления. Действительно, в присутствии добавок платины резко повышается скорость восстановления  $V_2O_5$ <sup>1</sup>, эта же добавка значительно ускоряет и каталитическое окисление водорода на  $V_2O_5$ <sup>7</sup>.

Выше отмечалось, что при достижении высоких концентраций платины (0,1—0,25%) донорная стадия перестает быть самым медленным этапом восстановления  $V_2O_5$ , т. е. происходит перемена лимитирующей стадии. Аналогично и при каталитическом окислении водорода на платинированном  $V_2O_5$  при концентрации платины, равной 0,1%, активация водорода ускоряется настолько, что медленным этапом реакции становится уже акцепторная стадия активации молекулярного кислорода<sup>20</sup>.

Таким образом, исследование влияния металлических добавок к окислам способствует выяснению природы лимитирующей стадии гетерогенных реакций с участием этих окислов.

Данные исследования также помогают выяснить механизм действия

бифункциональных катализаторов риформинга типа Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, содержащих небольшие количества металла. Часто предполагают, что необходимой стадией этих процессов является поверхностная диффузия водорода, адсорбированного на платине, к участкам окиси алюминия<sup>11</sup>. Такое же предположение используют для объяснения повышенной скорости гидрирования этилена на катализаторе Pt/SiO<sub>2</sub>, смешанном с Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>30</sup>. Экспериментальным доказательством возможности такой миграции является легкость восстановления образцов WO<sub>3</sub>—Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>11</sup>.

Использование металлических добавок как катализаторов реакций восстановления твердых окислов открывает чрезвычайно важные практические возможности повышения активности катализаторов, на что указано в нашей работе<sup>1</sup>.

Восстановление окислов газообразными восстановителями — широко распространенный метод приготовления катализаторов, в том числе промышленных. Снижение температуры восстановления часто приводит к повышению величины поверхности катализатора вследствие уменьшения спекания и рекристаллизации и, следовательно, к увеличению производительности контакта. Введение в исходный окисел добавок катализически активных металлов (таких, как Pd или Pt) может значительно снизить температуру восстановления и тем самым привести к повышению общей активности катализатора.

Небольшие количества меди снижают температуру восстановления Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>18</sup> и в то же время повышают активность восстановленного железного катализатора синтеза углеводородов из CO и H<sub>2</sub><sup>31</sup>. Возможно, что последний эффект в определенной мере достигается именно в процессе приготовления катализатора.

В некоторых случаях чрезвычайно важно полностью восстановить окисел до металла, так как присутствие даже небольших количеств окисла в металлическом контакте неблагоприятно оказывается на его катализических свойствах. Главная трудность заключается в том, что именно последние порции кислорода удалить из окисла наиболее трудно. Введение катализически активных добавок позволяет преодолеть это затруднение и добиться полного восстановления. Именно такой прием использовали Новак и Корос<sup>16</sup>, которые восстановили NiO в присутствии небольших добавок палладия и платины для получения более активного и селективного катализатора изомеризации, ароматизации и гидрогенолиза *n*-гептана.

Очевидно, наиболее удачна такая комбинация, при которой добавка, ускоряя восстановление исходного окисла, является в то же время промотором по отношению к уже сформировавшемуся катализатору. Так, добавки Pd или Pt не только ускоряют формирование упомянутого выше никелевого катализатора, но также, по-видимому, промотируют его<sup>16</sup>. Добавление небольших количеств палладия к окисному цинк-хромовому катализатору синтеза спиртов из CO и H<sub>2</sub> способствует повышению избирательности по отношению к образованию метилового спирта<sup>32</sup>.

В заключение отметим, что многие из сформулированных выше закономерностей могут иметь более общее значение и оказаться справедливыми также для реакций восстановления окислов другими восстановителями, помимо молекулярного водорода. Так, небольшие добавки палладия резко повышают скорость восстановления V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> окисью углерода: если чистый V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> начинает восстанавливаться при температуре 575°, то температура начала восстановления образца V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>—0,1% Pd/BaSO<sub>4</sub> равна 25°<sup>33</sup>. По данным<sup>34</sup>, добавки Pd ускоряют восстановление V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> о-ксилолом и этиленом. К сожалению, имеющиеся экспериментальные данные по восстановлению окислов другими восстановите-

лями (кроме  $H_2$ ) в присутствии металлических добавок весьма скучны и недостаточны для детального обсуждения.

Весьма желательно также систематическое накопление новых опытных данных и по катализитическому восстановлению окислов молекулярным водородом. Здесь требуются подробные кинетические исследования, выполненные современными методами, в сочетании с рентгеноструктурным и химическим анализом восстанавливавшегося окисла, измерениями поверхности добавок и окислов; в каждом случае необходимо выяснить влияние различных факторов на скорость процесса (температуры, состава реакционной смеси, концентрации добавки, ее химической природы и физического состояния, степени восстановления окисла и т. д.). Чрезвычайно интересным и нерешенным пока вопросом является проблема связи между катализитическим действием той или иной добавки и химическим строением восстанавливаемого окисла и твердых продуктов его восстановления.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Н. И. Ильченко, В. А. Юза, Сб. Катализ и катализаторы, 2, «Наукова думка», Киев, 1966, стр. 118.
- Н. И. Ильченко, Ю. И. Нятницкий, Г. И. Голодец, В. А. Ройтер, ДАН, 187, 1085 (1969).
- Н. А. Стукановская, В. А. Юза, В. И. Дучинская, Л. Г. Свищова, В. А. Ройтер, Там же, 180, 1163 (1968).
- K. M. Sancier, S. H. Ipnati, J. Catalysis, 11, 135 (1968).
- W. Verhoeven, B. Delmon, C. r., Sec. C, 262, 33 (1966).
- Е. И. Гильдебранд, Тр. Ин-та химич. наук Каз.ССР, 13, 67 (1965).
- Н. И. Ильченко, В. А. Юза, В. А. Ройтер, ДАН, 172, 133 (1967).
- В. А. Ройтер, В. А. Юза, Кинетика и катализ, 3, 343 (1962).
- Н. И. Ильченко, Там же, 8, 215 (1967).
- S. Khoobiaag, J. Phys. Chem., 68, 411 (1964).
- S. Khoobiaag, R. E. Peck, B. J. Reitzer, Proc. 3rd Internat. Congress on Catalysis, North-Holl. Publ. Comp., Amsterdam, 1965, стр. 338.
- J. E. Benson, H. W. Kohn, M. Boudart, J. Catalysis, 5, 307 (1966).
- A. J. Hegedüs, T. Millner, J. Neugebauer, K. Sasvári, Ztschr. anorg. Chem., 281, 64 (1955).
- J. Neugebauer, L. Imre, T. Millner, Acta chim. Hung., 34, 469 (1962).
- A. J. Hegedüs, K. Sasvári, J. Neugebauer, Ztschr. anorg. Chem., 293, 56 (1957).
- E. J. Nowak, R. M. Koros, J. Catalysis, 7, 50 (1967).
- Н. П. Самченко, М. Т. Русов, Сб. Катализ и катализаторы, 6, «Наукова думка», Киев, 1970, стр. 116.
- Y. Migata, S. Kasaoaka, J. Chem. Soc. Japan Ind. Chem. Sect., 62, 1195 (1959).
- Е. С. Воронцов, К. А. Кошкина, Кинетика и катализ, 11, 246 (1970).
- Н. И. Ильченко, Канд. диссерт., ИФХ АН УССР, Киев, 1967, стр. 136.
- G. C. Bond, *Catalysis by Metals*, Acad. Press, L. - N. Y., 1962.
- О. А. Есин, П. В. Гельд, Физическая химия пирометаллургических процессов, Металлургиздат, М., 1950.
- Катализитические свойства веществ. Монография-справочник под ред. В. А. Ройтера, «Наукова думка», Киев, 1968.
- B. E. Copway, J. O'M. Bockris, J. Chem. Phys., 26, 532 (1957).
- J. G. Aston, J. Phys. Chem., 67, 2042 (1963).
- Д. В. Соколовский, Е. И. Гильдебранд, ДАН, 133, 609 (1960).
- J. A. Robell, E. V. Ballou, M. Boudart, J. Phys. Chem., 68, 2748 (1964).
- R. Burstein, A. Frumkin, Trans. Faraday Soc., 28, 273 (1932).
- J. L. Carter, P. J. Lucchesi, P. Corneil, D. J. C. Yates, J. H. Sinfelt, J. Phys. Chem., 69, 3070 (1965).
- J. H. Sinfelt, P. J. Lucchesi, J. Am. Chem. Soc., 85, 3365 (1963).
- H. Köbel, G. Leuteritz, Brennstoff-Chem., 42, 11 (1961).
- Н. К. Лунев, М. Т. Русов, Кинетика и катализ, 10, 1052 (1969).
- Н. А. Стукановская, Л. Г. Свищова, В. А. Юза, Г. П. Корнейчук, В. А. Ройтер, см<sup>17</sup>, стр. 18.
- C. Blejean, P. Boutrou, R. Montarnal, C. r., 270C, 257 (1970).