

УДК 542.97 : 547.31

**РОЛЬ АДСОРБИРОВАННЫХ ФОРМ ВОДОРОДА И КИСЛОРОДА
В ПРЕВРАЩЕНИЯХ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ
ОДНОУГЛЕРОДНЫХ МОЛЕКУЛ НА МЕМБРАННЫХ
КАТАЛИЗАТОРАХ**

Грязнов В. М., Гульянова С. Г., Серов Ю. М.

Рассмотрена роль различных адсорбированных форм водорода и кислорода соответственно в реакциях гидрирования и окисления на мембранных катализаторах из палладиевых сплавов и серебра. Показана возможность изменения соотношения концентраций водорода или кислорода, находящихся на рабочей поверхности и в приповерхностном слое катализатора, при введении этих веществ в зону реакции либо посредством диффузии через обтём металла, либо в составе смеси с кислородсодержащими одноуглеродными молекулами. При изменении указанного соотношения изменяются селективность и активность соответствующих катализаторов.

Библиография — 26 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	58
II. Диффузия водорода через палладиевые мембранны	59
III. Влияние способа введения водорода в зону реакции на процесс гидрогенизации моноксида углерода в присутствии сплавов палладия	59
IV. Гидрогенизация диоксида углерода на мембранных катализаторах	63
V. Роль адсорбированного кислорода в процессе окисления метанола	64

I. ВВЕДЕНИЕ

Взаимодействие двухатомных газов с поверхностью металла может сопровождаться их молекулярной адсорбцией, последующей диссоциацией адсорбированных молекул, а также поверхностной диффузией адсорбированных атомов и, в некоторых случаях, их растворением в объеме металла. Последнее явление наиболее ярко проявляется в системах водород—палладий и кислород—серебро. Значительная растворимость и подвижность атомарных частиц водорода и кислорода соответственно в палладии и серебре в сочетании с высокой каталитической активностью палладия в реакциях гидро- и дегидрогенизации и серебра в реакциях окисления позволили создать на основе этих металлов мембранные катализаторы, допускающие возможность введения одного из реагентов в зону реакции диффузией через металл [1, 2]. В зависимости от толщины мембранны, состояния ее входной и выходной для проникающего газа поверхности, природы газов, находящихся в контакте с этими поверхностями, лимитировать процесс переноса газа через металл [3] может как одна из указанных выше стадий, так и выход продиффундировавших частиц из объема металла на поверхность, поверхностная диффузия, рекомбинация атомов в молекулы и десорбция последних в газовую фазу.

Таким образом на поверхности катализатора при введении двухатомного газа диффузией можно создать концентрации адсорбированных частиц, отличные от концентраций этих же частиц при введении водорода или кислорода в смеси с гидрируемыми или окисляемыми веществами соответственно.

Каталитическое гидрирование оксидов углерода представляет интерес в связи с поисками возможной замены нефтяного сырья, а окисление метанола — важный промышленный процесс, нуждающийся еще в де-

тальном изучении. При проведении данных реакций различные способы подачи водорода или кислорода к поверхности катализатора дадут новые сведения о влиянии типа адсорбированных форм на каталитические превращения.

II. ДИФФУЗИЯ ВОДОРОДА ЧЕРЕЗ ПАЛЛАДИЕВЫЕ МЕМБРАНЫ

Для толстых мембран при достаточно высоких температурах и давлениях водорода лимитирующим этапом является его диффузия через толщу металла [4]. В случае тонких мембран при низких температурах и давлениях водорода лимитирующими являются процессы, протекающие на границе раздела газ—металл.

Исследование взаимодействия водорода с гранями (110) и (111) монокристалла палладия методом дифракции медленных электронов [5] показало, что диссоциативная адсорбция водорода не требует энергии активации, а присутствие растворенного в палладии водорода не влияет на структуру его адсорбционного слоя. Кроме того было доказано, что удаление адсорбированного водорода способствует притоку его на поверхность из объема металла. Десорбция же водорода при 368—413 К требует энергии активации около 80 кДж/моль и проходит путем рекомбинации двух адсорбированных атомов, причем адсорбционные центры располагаются во впадинах между поверхностными атомами палладия [6].

Данные о влиянии адсорбированного водорода на работу выхода электрона [7—9] показывают, что знак заряда адсорбированных структур зависит от степени заполнения поверхности палладия. При низких степенях заполнения (до 0,05) образуется преимущественно отрицательно заряженная форма H^{8-} , а с ростом степени заполнения формируется слой положительно заряженной формы H^{8+} . Тот же результат наблюдали и на выходной поверхности палладиевой мембранны при диффузии водорода. По данным [10], исследование термодесорбции с поверхности палладия позволяет обнаружить четыре различных состояния водорода: два из них — это состояния поверхностных хемосорбированных форм, а два других относятся к водороду, находящемуся под внешним слоем металла и связанны с растворением водорода. Согласно [7], одна из поверхностных форм водорода, а именно положительно заряженная форма, может растворяться в палладии.

Таким образом, можно предположить, что в переносе водорода через палладиевую мембрану участвует его положительно заряженная атомарная форма, которая в приповерхностном слое находится в состоянии, в дальнейшем обозначаемом как H_b^{8+} . При использовании тонких палладиевых мембран процесс переноса в объеме металла может проходить достаточно быстро, тогда как выход из приповерхностного слоя на поверхность встречает определенные трудности. При этом концентрация частиц H_b^{8+} в приповерхностном слое будет больше, чем в случае контакта выходной поверхности мембранны с водородом при том же парциальном давлении в отсутствие диффузионного потока. Вероятно, что при значительном давлении водорода у выходной поверхности мембранны и, следовательно, при большей степени ее заполнения водородом на поверхности находится водород, адсорбированный в основном в положительно заряженной форме. Его можно обозначить H_a^{8+} .

III. ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ВВЕДЕНИЯ ВОДОРОДА В ЗОНУ РЕАКЦИИ НА ПРОЦЕСС ГИДРОГЕНИЗАЦИИ МОНОКСИДА УГЛЕРОДА В ПРИСУТСТВИИ СПЛАВОВ ПАЛЛАДИЯ

Поскольку процесс проникновения водорода через тонкие мембранны лимитируется стадиями, протекающими на границе раздела газ—металл, соотношение концентраций форм водорода H_a^{8+} и H_b^{8+} зависит от состава мембранныго катализатора, состояния его поверхности, температуры, парциальных давлений реагентов, их адсорбционной способ-

Таблица 1

Скорости образования углеводородов [(моль/ч·м²) 10³] в процессе гидрогенизации CO на палладий-рутениевом и палладий-никелевом сплавах при разных температурах и подаче водорода в зону реакции диффузией через катализатор (1) или в смеси с CO (2) [11]

Сплав	T, K	CH ₄		C ₂ H ₆		C ₂ H ₄	
		1	2	1	2	1	2
Pd—Ru	523	6,2	70,0	1,0	10,2	3,4	1,1
	583	7,5	80,4	2,3	10,1	6,2	1,4
	633	58,1	130,1	4,4	10,1	9,5	2,4
	683	83,4	310,4	3,4	30,5	7,6	2,7
Pd—Ni	523	2,6	2,4	1,4	0,6	0,8	0,2
	583	21,2	23,5	2,2	1,33	1,6	0,3
	633	49,7	41,1	3,8	2,9	3,4	0,4
	683	183,5	131,8	6,5	5,8	4,3	0,7

ности, а также от способа введения исходных веществ в зону реакции. Если водород поступает в зону реакции в результате диффузии через мембранный катализатор, то соотношение H_a^{δ+}/H_b^{δ+} ниже, чем при подаче водорода к рабочей поверхности мембранных катализаторов в смеси с веществом, подвергающимся гидрогенизации. Это подтверждается данными [11, 12], которые были получены при изучении гидрогенизации оксидов углерода на мембранных катализаторах из сплавов палладия, когда варьировался способ подачи водорода к рабочей поверхности.

Катализаторами служили фольги и тонкостенные трубы из бинарных сплавов палладия. При работе с трубками в случае подачи водорода в зону реакции посредством диффузии входной стороной служила ее внутренняя поверхность, а к наружной стороне трубы подавалось гидрируемое вещество. В опытах по гидрогенизации смеси этого вещества с водородом газ заданного состава поступал к внешней поверхности трубы, внутри трубы в замкнутом объеме находился инертный газ. Катализаторы в виде фольги помещали в реактор из нержавеющей стали и закрепляли так, чтобы образовывались две одинаковые камеры. Для проведения опытов в режиме диффузии водород подавали в одну из камер, вводя в другую гидрируемое вещество. Конверсию смеси осуществляли в одной из камер, в то время как в другой находился гелий.

При гидрогенизации моноксида углерода на мембранных катализаторах из бинарных сплавов палладия с 10 мас.% рутения или с 6 мас.% никеля [11] в интервале температур 523—683 K среди продуктов реакции были обнаружены метан, этан, этилен, вода и диоксид углерода. Способ введения водорода в зону реакции и состав катализатора не изменяли природу продуктов, но влияли на скорости их образования (табл. 1, 2).

Скорость образования этана и метана при взаимодействии моноксида углерода с водородом, диффундирующими через Pd—Ru-мембранный катализатор, была значительно ниже, чем при гидрировании CO в смеси с водородом (табл. 1). Наоборот, скорость образования этилена при проведении реакции в диффузионном режиме была намного выше, чем при гидрировании смеси. Вполне вероятно, что в образовании олефина участвует находящаяся под слоем поверхностных атомов форма H_b^{δ+}, которой больше при введении водорода в зону реакции диффузией через мембранный катализатор, тогда как в образовании алканов основная роль принадлежит водороду в форме H_a^{δ+}, которого на поверхности больше в случае гидрогенизации CO в смеси с водородом. Тот факт, что независимо от способа введения водорода в зону реакции скорость образования этана всегда ниже скорости образования метана, очевидно, свидетельствует о том, что присоединение атомарного водорода к радикалам CH₃ происходит быстрее, чем димеризация последних, если предпо-

Таблица 2

Скорости образования [(моль/ч·м²) 10³] диоксида углерода на палладий-рутениевом и палладий-никелевом сплавах при взаимодействии CO с водородом, поступающим в зону реакции диффузией через катализатор (1) или в смеси с CO (2), а также при контакте рабочей поверхности только с CO (3) [11]

Сплав	T, K	1	2	3
Pd—Ru	523	29,4	65,4	98,2
	583	37,2	83,5	125,3
	633	48,6	125,2	263,9
	683	98,3	267,1	362,1
Pd—Ni	523	7,5	15,2	30,2
	583	21,2	27,6	37,1
	633	30,2	39,2	45,2
	683	42,0	47,1	53,1

ложить, что образование радикалов CH_x идет через гидрирование поверхностного углерода.

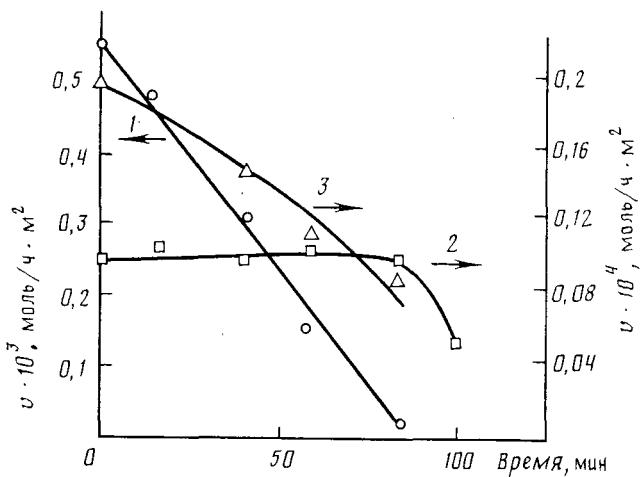
Различия в водородопроницаемости Pd—Ru- и Pd—Ni-сплавов [13] сказываются на концентрациях адсорбированных форм водорода и их соотношениях. Энергия активации процесса проникновения водорода через Pd—Ni-сплав больше, чем через сплав палладия с рутением. Это, по-видимому, является одной из основных причин того, что скорость образования метана при подаче водорода диффузией через Pd—Ni-сплав увеличивается с ростом температуры интенсивнее, чем в аналогичных условиях на Pd—Ru-сплаве (табл. 1), и при 683 K превышает скорость образования метана в этих же условиях при конверсии смеси CO и H₂.

Скорости образования этилена при гидрогенизации моноксида углерода диффундирующими водородом на обоих катализаторах больше, чем при подаче смеси CO и H₂ во всем изученном интервале температур. Аналогичная зависимость скорости образования этана от способа проведения реакции на Pd—Ni-катализаторе, вероятно, обусловлена тем, что он формируется из этилена путем гидрогенизации последнего.

Как видно из табл. 2, наибольшие скорости образования диоксида углерода наблюдались при контакте моноксида углерода со сплавами палладия в отсутствие водорода. Последний подавлял реакцию диспропорционирования CO наиболее эффективно при введении его в зону реакции диффузией. Снижение скорости образования диоксида углерода в присутствии водорода, по-видимому, связано с протеканием процесса, при котором адсорбированные частицы кислорода, образующиеся при диссоциации CO, вступают в реакцию с атомами водорода, образуя воду. Зависимость скорости диспропорционирования от способа введения водорода в зону контакта также указывает на изменение соотношения различных адсорбированных форм водорода на рабочей поверхности. По всей вероятности, с адсорбированными атомарными формами кислорода преимущественно взаимодействуют адсорбированные атомы водорода, локализованные в приповерхностном слое сплава (H_b^{δ+}).

Образование диоксида углерода при взаимодействии CO со сплавами палладия в отсутствие водорода свидетельствует о диссоциации моноксида углерода. Поэтому можно предположить, что образование углеводородов из CO и H₂ на сплавах палладия осуществляется через гидрирование поверхностного углерода, формирующегося в процессе диссоциации моноксида углерода, что согласуется с литературными данными [14]. Скорость образования того или иного углеводорода, как показано выше, зависит от относительного количества различных форм водорода, адсорбированных на рабочей поверхности катализатора, которые взаимодействуют с продуктами диссоциации моноксида углерода.

Выяснение роли водорода, поступающего из объема катализатора к его поверхности, посвящена работа [15]. Палладий-никелевую фольгу



Зависимости скорости (v) образования метана (1), этана (2) и этилена (3) от времени при гидрогенизации моноксида углерода водородом, предварительно растворенным в Pd—Ni-сплаве, при 593 К [15]

обрабатывали водородом, затем его доступ прекращали и подавали к рабочей поверхности CO. Среди продуктов реакции были обнаружены метан, этан, этилен, диоксид углерода и вода. Как видно из рисунка, падение скорости образования метана и этана начинается сразу после подачи моноксида углерода, а скорость образования этилена почти полтора часа остается постоянной и только затем уменьшается. Это подтверждает гипотезу об участии в образовании этилена из моноксида углерода на Pd—Ni-катализаторе формы водорода H_b^{+} . Уменьшение скорости образования метана с самого начала реакции свидетельствует об участии в его синтезе водорода в форме H_a^{+} . Содержание последней на поверхности быстро уменьшается с течением времени, так как форма H_a^{+} образуется в результате перехода водорода, растворенного в металле, на поверхность, что, по всей вероятности, является лимитирующей стадией процесса переноса водорода через тонкую Pd—Ni-мембрану в данных условиях. Аналогия в характере изменения скоростей образования метана и этана может быть связана с тем, что в образовании этана из этилена в изученных условиях также участвует водород, адсорбированный в форме H_a^{+} .

На основании данных, приведенных в табл. 1 и 2, можно рассчитать суммарную каталитическую активность бинарных сплавов палладия с рутением и никелем (табл. 3). Общая активность Pd—Ni-сплава слабо-

Таблица 3

Каталитическая активность * палладий-рутенийевого и палладий-никелевого сплавов [$(\text{моль}/\text{ч} \cdot \text{м}^2) \cdot 10^3$] в реакции гидрогенизации CO при подаче водорода в зону реакции диффузией через катализатор (1) и в смеси с CO (2) [11]

Сплав	T, K	1	2
Pd—Ru	523	73,4	222,8
	583	99,4	270,4
	633	182,9	406,4
	683	301,0	911,5
Pd—Ni	523	20,9	34,2
	583	70,9	80,6
	633	124,2	123,8
	683	288,7	238,7

* Активность рассчитывали по сумме скоростей образования углеродсодержащих продуктов реакции.

зависит от способа введения водорода в зону реакции, в то время как Pd—Ru-катализатор в случае гидрогенизации CO в смеси с водородом значительно активнее, чем при его гидрогенизации диффундирующими водородом, в основном за счет большой скорости образования CO_2 и метана. При конверсии смеси моноксида углерода и водорода активность Pd—Ni-катализатора значительно ниже активности Pd—Ru-сплава вследствие более низких скоростей образования диоксида углерода и метана в присутствии первого катализатора. При подаче водорода в зону реакции диффузией активности Pd—Ni- и Pd—Ru-катализаторов при 583—683 К различаются незначительно.

Влияние второго компонента палладиевого сплава на его каталитическую активность может быть связана как с изменением концентраций различных форм адсорбированного водорода, так и с характером адсорбции CO, на что указывают данные по диспропорционированию моноксида углерода в отсутствие водорода (табл. 2).

IV. ГИДРОГЕНИЗАЦИЯ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА НА МЕМБРАННЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Изменение соотношения атомарных форм водорода на рабочей поверхности катализатора оказывается также на выходе продуктов гидрогенизации диоксида углерода. Как показано в [16], максимальный выход метана при подаче водорода через мембрану из Pd—Ru-сплава, электрохимически покрытую рутением, в два раза больше, чем при гидрогенизации диоксида углерода в смеси с водородом в тех же условиях.

Состояние рабочей поверхности катализатора, ее химический состав также оказывается на активности мембранных катализаторов. Изучение взаимодействия диоксида углерода с водородом, продиффундировавшим через мембранный катализатор из Pd—Ru-сплава, показало, что последний малоактивен в реакции гидрогенизации диоксида углерода до метана. Электрохимическое нанесение слоя рутения [16] на выходную для водорода поверхность Pd—Ru-мембранного катализатора резко (на три порядка) увеличивало выход продуктов гидрогенизации диоксида углерода, среди которых были обнаружены метан, оксид углерода и вода. Во всем изученном интервале температур от 523 до 773 К скорость образования метана увеличивается с ростом количества водорода, подаваемого через мембрану, что соответствует литературным данным [17], согласно которым конверсия диоксида углерода до метана идет интенсивнее на поверхности рутения, предварительно насыщенной атомарным водородом, чем на чистой поверхности рутения.

Таким образом, нанесение на водородопроницаемую мембрану слоя каталитически активного в определенной реакции вещества расширяет возможности мембранных катализаторов. Никель, как и рутений, также относится к числу наиболее активных катализаторов метанизации. Электрохимическое нанесение слоя никеля толщиной $5 \cdot 10^{-7}$ м на выходную поверхность Pd—Ru-мембранного катализатора [18] не изменило его водородопроницаемость, как и энергию активации диффузии водорода, что указывает на пористую структуру слоя никеля и незначительное влияние последнего на процесс переноса водорода через Pd—Ru-сплав. В процессе гидрогенизации диоксида углерода водородом, диффундирующим через такой катализатор, при 553 К и выше образуется метан, а повышение температуры еще на 100° приводит к появлению моноксида углерода и небольших количеств углеводородов C_2 — C_4 . Скорость образования метана при гидрогенизации смеси диоксида углерода и водорода всегда ниже значений, полученных в тех же условиях при подаче водорода диффузией.

Изучение температурной зависимости скорости образования метана показывает [18], что экспериментально измеренная энергия активации реакции при 578 К изменяется, что может быть обусловлено переходом из ферромагнитного в парамагнитное состояние тех слоев Ni—Pd—Ru, которые образуются вблизи гранул никеля на Pd—Ru-фольге вследст-

вие диффузии атомов металлов. Изменение энергии активации может быть связано с магнитным превращением в чистом никеле. Таким образом, наличие тонкого слоя дисперсного никеля, не оказывая существенного влияния на водородопроницаемость Pd—Ru-сплава, приводит к магнитокатализитическим эффектам.

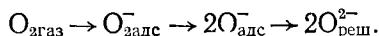
Нанесение никелевого покрытия, содержащего лантан, на выходную для водорода поверхность Pd—Ru-мембранных катализатора [19] способствовало увеличению скорости гидрогенизации диоксида углерода до метана по сравнению со скоростью метанирования на таком же катализаторе без модифицирующего элемента. Однако скорость реакции в присутствии лантана возрастала только в интервале температур от 573 до 663 К. Дальнейшее повышение температуры приводило к резкому снижению скорости образования метана, вероятно, вследствие образования катализически инертного карбоната лантана. Высокая устойчивость последнего не позволяет регенерировать катализатор.

Электрохимическое нанесение родиевого покрытия на Pd—Ru-мембранный катализатор [20] привело к тому, что метан начинал образовываться только при 688 К, и его содержание в продуктах реакции, хотя оно и увеличивалось с ростом температуры, значительно, почти в четыре раза, уступало количеству образующегося моноксида углерода, следы которого обнаруживаются уже при 473 К. Повышение парциального давления водорода у выходной для него поверхности мембранных катализатора от 200 до 725 мм рт. ст. несколько увеличивало выход метана и не влияло на выход моноксида углерода. Образование более высокомолекулярных углеводородов не наблюдалось.

Итак, способ введения водорода в зону реакции, а также нанесение на выходную для водорода поверхность мембранных катализатора дисперсных слоев активных металлов влияют на соотношение концентраций различных форм адсорбированного водорода, что изменяет величины селективности и активности процесса гидрогенизации диоксида углерода.

V. РОЛЬ АДСОРБИРОВАННОГО КИСЛОРОДА В ПРОЦЕССЕ ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНОЛА

В качестве мембранных катализаторов окисления могут быть использованы серебряные фольги, позволяющие вводить кислород в зону реакции диффузией через металл. Процесс переноса кислорода через серебряные мембранны может включать тот же ряд стадий, что и адсорбция кислорода на серебре, в прямом и обратном порядке [21]. Как известно [22], адсорбция кислорода на серебре в интервале температур от 453 до 623 К протекает по схеме:



Однако в процессе переноса кислорода через серебро лимитирующей может быть не та стадия, что при адсорбции кислорода из газовой фазы.

Исследование кислородопроницаемости серебряных трубок с толщиной стенок 10^{-4} м показало [23], что она пропорциональна квадратному корню из давления кислорода у входной для него поверхности трубы. Это свидетельствует об участии атомарных частиц кислорода в лимитирующей стадии его переноса через серебро. Электрохимическое нанесение слоя серебра на выходную для кислорода поверхность серебряной мембранны повышает ее кислородопроницаемость более чем на порядок [24], но линейная зависимость этого параметра от корня квадратного из давления кислорода у входной поверхности мембранны сохраняется. Все это указывает на то, что лимитирующей стадией переноса кислорода через тонкие серебряные мембранны является процесс, происходящий на выходной для кислорода поверхности, в котором участвуют атомарные частицы кислорода.

Состояния адсорбированного на выходной поверхности мембранны кислорода, поступающего путем диффузии через мембранны или в результате адсорбции из газовой фазы, были изучены масс-спектрометри-

Таблица 4

Отношения интенсивностей пиков масс-спектров с массовыми числами 32 и 16 (I_{32}/I_{16}) при разных способах подачи кислорода к выходной поверхности серебряной мембранны и различных температурах [25]

Способ введения кислорода	Способ анализа	T, K						
		525	548	570	591	613	634	665
Диффузией через серебро	Анализ газовой фазы	2	3	7	11	14	—	18
Непосредственный ввод	То же	19	—	—	16	16	18	18
Диффузией через серебро	ЭСИД	0,01	0,02	0,03	0,04	0,06	0,09	0,1
Непосредственный ввод	»	0,66	0,62	0,57	0,54	0,49	0,47	0,47

ческим методом [25] с использованием модернизированного ионного источника. В непосредственной близости от ионного источника масс-спектрометра помещали серебряную трубку со стенками толщиной 10^{-4} м и изучали состав газовой фазы, контактирующей с ее наружной поверхностью. Кроме того в ионный источник были введены дополнительный катод и потенциалонесущие сетки, что позволяло исследовать адсорбированные на наружной поверхности серебряной трубы частицы методом электронно-стимулированной ионной десорбции (ЭСИД). В масс-спектре газообразного кислорода наблюдаются два пика: молекулярный (O_2^+) с массовым числом 32 и осколочный (O^+) с массовым числом 16. Отношение интенсивностей этих двух пиков (I_{32}/I_{16}) при обычном газовом анализе близко к 20. Как видно из табл. 4, примерно такая величина и зарегистрирована при непосредственном напуске кислорода в ионизационную камеру к наружной поверхности серебряной мембранны. Близкое значение было получено также при подаче кислорода диффузией через серебряную трубку при 665 К. Однако в этом случае снижение температуры мембранны сопровождалось уменьшением отношения I_{32}/I_{16} , что свидетельствует о появлении в газовой фазе дополнительного источника атомарных частиц кислорода. Ими могут быть десорбированные с поверхности атомы кислорода. Близость мембранны к области ионизации позволяет их зарегистрировать. Аналогичный эффект наблюдался и при работе методом ЭСИД, что связано, вероятно, с обогащением выходной поверхности серебряной мембранны в процессе диффузии через нее кислорода такими адсорбированными формами, которые при электронной бомбардировке поверхности способны десорбироваться в газовую фазу в виде положительно заряженных ионов O^+ .

Так как весь кислород, прондиффундировавший через серебряную мембранны, поступает в ионизационную камеру, то интенсивности молекулярного (O_2^+) и осколочного (O^+) пиков кислорода пропорциональны в стационарных условиях кислородопроницаемости данной серебряной мембранны.

Энергия активации, рассчитанная по температурной зависимости интенсивности пика с массовым числом 32, превышает соответствующие значения, полученные путем измерения высоты пиков с массовым числом 16, причем этот эффект наблюдается при обоих способах анализа. Можно предположить, что при диффузии кислорода в вакуум через тонкую серебряную мембранны ее выходная поверхность обогащена атомарными частицами, способными десорбироваться в газовую фазу под действием электронного удара, причем с понижением температуры таких частиц становится больше. Кроме того, при низких температурах процесс поверхностной диффузии, в результате которого кислород решетки переходит в адсорбированное состояние, предшествующее стадии рекомбинации, затруднен и становится возможным выход в газовую фазу

атомарных частиц, что и является, как уже указывалось выше, причиной уменьшения отношения I_{32}/I_{16} (табл. 4), а также более низкого значения энергии активации, рассчитанной по изменению интенсивности пика с массовым числом 16.

Окисление метанола [21] проводили на наружной поверхности серебряной трубы со стенками толщиной $1 \cdot 10^{-4}$ м. При подаче смеси метанола и кислорода к наружной поверхности внутреннюю часть трубы вакуумировали.

Кислородопроницаемость серебра в условиях окисления метанола диффундирующими кислородом тем сильнее превышала его кислородопроницаемость при диффузии кислорода в вакуум в тех же условиях, чем ниже была температура опыта. При взаимодействии паров метанола с диффундирующим кислородом на выходной поверхности серебряного мембранныго катализатора кислород в газовой фазе появлялся лишь при 619 К. По мере дальнейшего повышения температуры его количество возрастало, а кислородопроницаемость серебряного мембранныго катализатора уменьшалась, сближаясь с величиной, полученной при диффузии кислорода в вакуум. Энергия активации переноса кислорода через серебряный мембранный катализатор в процессе окисления метанола на 25 кДж/г-атом меньше, чем при диффузии кислорода в вакуум. Именно столько составляет разность энергий активации, рассчитанная по интенсивности пиков O_2^+ и O^+ при анализе газовой фазы вблизи выходной поверхности серебряной мембранны [25]. Снижение энергии активации процесса переноса кислорода через серебро в условиях окисления метанола может быть обусловлено взаимодействием окисляемых веществ на выходной поверхности серебра с такими частицами кислорода, которые принимают участие в стадии, предшествующей лимитирующей стадии переноса кислорода в вакуум. Такой формой, согласно приведенной выше схеме, может быть решеточный кислород $O_{\text{реш}}^{2-}$.

Подача кислорода диффузией через серебряный мембранный катализатор очевидно создает на рабочей поверхности при температурах ниже 619 К более высокую концентрацию этой формы, чем при адсорбции кислорода из газовой фазы. Так, при окислении метанола диффундирующими кислородом выход формальдегида при 619 К достигал 85%, в то время как в случае использования смеси метанола с кислородом в тех же условиях максимальный выход формальдегида равнялся 23%.

Кроме формальдегида в реакции образовывались моно- и диоксид углерода, а также вода. Количество образующегося в единицу времени монооксида углерода не зависело от температуры, тогда как скорость образования диоксида углерода увеличивалась при нагревании. Однако выход диоксида углерода не превышал 22% даже при самой высокой температуре опыта (673 К).

Таким образом, соотношение различных форм кислорода на поверхности серебра зависит от способа подачи кислорода к поверхности мембранныго катализатора, а это сказывается на селективности процесса, так как в образовании формальдегида из метанола на серебре по всей вероятности принимают участие частицы кислорода, растворенные в приповерхностном слое металла.

ЛИТЕРАТУРА

1. Грязнов В. М., Смирнов В. С.//Успехи химии. 1974. Т. 43. С. 1716.
2. Грязнов В. М., Веденников В. И., Гульянова С. Г.//Кинетика и катализ. 1986. Т. 27. С. 142.
3. Бэррэр Р. Диффузия в твердых телах. М.: 1948. 504 с.
4. Гольцов В. А.//Вопросы атомной науки и техники. Сер. Атомно-водородная энергетика. М.: Атомиздат, 1977. Вып. 1(2). С. 65.
5. Conrad H., Ertl G., Latta E. E.//Surface Sci. 1974. V. 41. P. 435.
6. Водород в металлах/Под ред. Алефельда Г. и др. Т. 2. М.: Мир, 1981. С. 103.
7. Dus R.//Surface Sci. 1973. V. 42. P. 324.
8. Зубарев Ю. А., Самуилова О. К., Ягодовский В. Д.//Металлы и сплавы как мембранные катализаторы. М.: Наука, 1981. С. 139.

9. Зубарев Ю. А., Михаленко Н. Н., Ягодовский В. Д. Кинетика и катализ, 1988. Т. 24. С. 194.
10. Cattania M. G., Penka V., Behm R. T. et al.//Surface Sci. 1983. V. 126. P. 382.
11. Серов Ю. М., Гульянова С. Г., Гурьянова О. С.//Мембранные катализаторы, проницаемые для водорода и кислорода. М.: Наука, 1985. С. 129.
12. Серов Ю. М., Дис. ... канд. хим. наук. М.: УДН им. П. Лумумбы, 1981.
13. Мищенко А. П.//Металлы и сплавы как мембранные катализаторы. М.: Наука, 1981. С. 56.
14. Bell A. T.//Catal. Rev. Sci. Eng. 1981. V. 23. P. 203.
15. Серов Ю. М., Гурьянова О. С., Гульянова С. Г., Грязнов В. М.//Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. С. 206.
16. Грязнов В. М., Серов Ю. М., Гульянова С. Г., Палишкин М. В.//Изв. вузов. Химия и хим. технологии. 1980. Т. 23. С. 593.
17. Luengo C. A., Cabrera A. L., MacKay H. B., Maple M. B.//J. Catal. 1977. V. 47. P. 1.
18. Грязнов В. М., Гульянова С. Г., Серов Ю. М., Ягодовский В. Д.//Журн. физ. химии. 1981. Т. 55. С. 1306.
19. Серов Ю. М., Гульянова С. Г., Грязнов В. М.//Изв. вузов. Химия и хим. технологии. 1983. Т. 26. С. 882.
20. Серов Ю. М., Гульянова С. Г., Грязнов В. М.//Там же. 1983. Т. 26. С. 1140.
21. Грязнов В. М., Веденников В. И., Гульянова С. Г.//Кинетика и катализ. 1986. Т. 27. С. 142.
22. Марголис Л. Я. Окисление углеводородов на гетерогенных катализаторах. М.: Химия, 1972. 327 с.
23. Грязнов В. М., Гульянова С. Г., Канизиус С.//Журн. физ. химии. 1973. Т. 47. С. 2694.
24. Гульянова С. Г., Веденников В. М., Грязнов В. М.//Там же. 1977. Т. 51. С. 179.
25. Грязнов В. М., Гульянова С. Г., Колосов Е. Н., Старковский Н. И.//Докл. АН СССР. 1987. Т. 293. С. 872.
26. Веденников В. И., Гульянова С. Г.//Мембранные катализаторы, проницаемые для водорода и кислорода. М.: Наука, 1985. С. 165.

Университет дружбы народов
им. П. Лумумбы, Москва