

Н. М. ПОПОВА, академик Д. В. СОКОЛЬСКИЙ

О ФОРМАХ АДсорбированного ВОДОРОДА НА МЕТАЛЛАХ ВОСЬМОЙ ГРУППЫ И ИХ РОЛИ В ГИДРОГЕНИЗАЦИОННОМ КАТАЛИЗЕ

Энергетическое состояние адсорбированного водорода на металлах восьмой группы предопределяет поведение контактов в гидрогенизационных процессах (¹, ²). Исчерпывающие данные относительно числа форм, их энергетических характеристик дает метод температурно-программированной десорбции (³), примененный в нашей работе для характеристики адсорбции водорода на металлах восьмой группы.

В табл. 1 и на рис. 1, 2 и 3 приведены термохроматограммы, интервалы областей десорбции T_1 – T_2 и температуры максимумов скоростей десорбции водорода из черпей и пленок металлов 8 группы (^{4–8}). При сравнении видно, что для всех элементов 8 группы характерна десорбция водорода в двух перекрывающихся пиках: области от -70 до $+150^\circ$ и от 0 до 250 – 385° с $T_{\max}$ десорбции, положение которых может изменяться в первой области от -20 до 30 – 40° , а во второй от 80 до 240 – 250° С. Для Ir, Rh, Ru, Ni максимум во второй области приходится на 130 – 170° С. Для черной металлов с наиболее заполненной d -оболочкой (Pt, Pd, Ni) и для Ru появляется пик в области более высоких температур 250 (360)– 600° С с $T_{\max}$

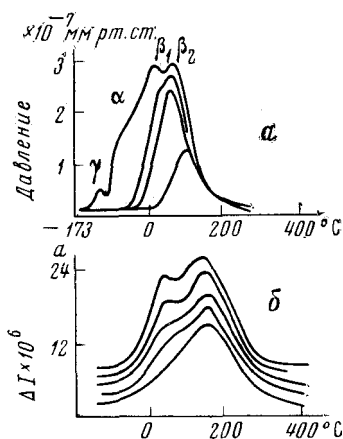


Рис. 1. Флешдесорбция водорода с Ni (⁸) (а), Ir (⁶) (б) в сверхвысоком вакууме при разных степенях заполнения

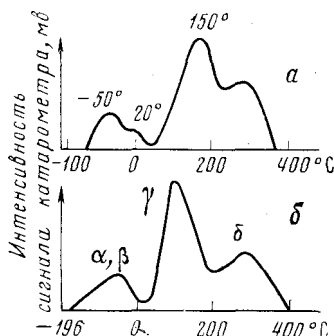
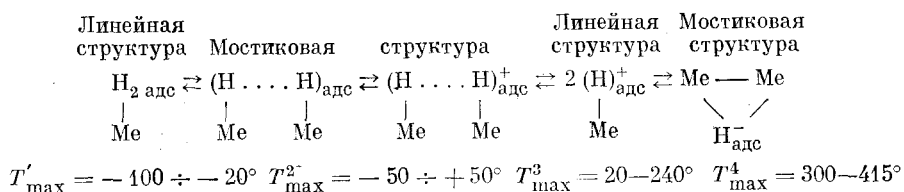


Рис. 2. Термодесорбция водорода в потоке аргона с черной Ni (а), Pt (б) (¹¹) при скорости нагрева 10–11 град/мин

десорбции 300 , 415 , 300 и 400° С соответственно. В некоторых случаях, когда исследовались десорбция, начиная с отрицательных температур, были найдены пики (Pt, Ni, Ru), отвечающие физически адсорбированным молекулам водорода ($T_{\max} = -100^\circ$ для платины, -50° для никеля, -20° для рутения). Палладий, в отличие от металлов 8 группы, сорбирует водород внутри структуры с образованием гидридов.

Результаты термодесорбции водорода с металлов 8 группы свидетельствуют в пользу существования на их поверхности водорода четырех энерге-

тических состояний, отличающихся структурой, температурными областями, $T_{\max}$ и E десорбции.



По литературным данным наиболее прочно адсорбированная форма водорода адсорбируется уже при низких температурах ($-196, 183^\circ$) и ма-

Таблица 1

Термодесорбция водорода с металлов VIII группы

Ме- талл	$T_1 - T_2$	$T^1_{\max}$	$T_1 - T_2$	$T^2_{\max}$	$T_1 - T_2$	$T^3_{\max}$	$T_1 - T_2$	$T^4_{\max}$
Ni (*)	-170-(-70)	-103	-70-(-130)	27	0-275	80-130	—	—
Ni	-100-(0)	-50	0-50	20	20-250	150-160	220-380	300
Pt (e)	-196-(-70)	-100	-70-(-20)	-20	20-200	90	200-400	300
Ru	-100-(-10)	-5-(-20)	10-125	30-40	125-300	150-160	320-450	360-400
Pd	—	—	20	20	100-385	240-260	360-600	395-418
Rh	—	—	-15-(80)	50	80-360	170	360-620	480-520
Ir (e)	—	—	-15-(70-80)	50	70-370	170	—	—

лых давлений водорода в газовой фазе ($10^{-3}-10^{-6}$ тор) и сопровождается ростом электросопротивления металлических пленок, позитивированием заряда пленки и поляризацией атомарно-адсорбированного водорода в направлении H^- . Это — необратимая форма адсорбции, в которой водородный атом ковалентно связан с металлом. Существование атомарной отрицательно заряженной формы адсорбированного водорода подтверждается теоретическим расчетом адсорбции водорода на пикеле с применением полуэмпирического метода ССП МОЛКАО⁽⁹⁾. Авторами показано, что указанная форма водорода располагается в промежутке между двумя поверхностными атомами металла.

Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что десорбция в высокотемпературной области отрицательно заряженных атомов водорода протекает с начальной энергией активации десорбции 17,5 (никель), 46,0 (рутений) и 38,0 (палладий) ккал/моль через стадию рекомбинации атомов в молекулу по уравнению второго порядка⁽⁷⁾.

Относительно формы водорода, десорбция которой протекает начиная с 0 до 300° (с палладия при $100-385^\circ$), известно, что она обратима и появляется при адсорбции водорода на пленках металлов в области средних заполнений ($\theta \sim 0,3-0,5$). Образование ее обусловлено тем, что после адсорбции на самых активных местах атомарный водород H^- способен мигрировать на участки поверхности с меньшей теплотой адсорбции и закрепляться на них в виде других менее прочно связанных с поверхностью частиц⁽¹⁰⁾. При этом наблюдается уменьшение электросопротивления и приобретение пленкой отрицательного значения потенциала, что указывает на перезарядку поверхности из-за преимущественной адсорбции положительно заряженных атомов или молекул водорода. Положительно заряженный атом водорода ковалентно связан с атомом металла в линейной форме⁽⁶⁾, располагается в отличие от $\text{H}_{\text{адс}}^-$ на внешней поверхности металла⁽⁹⁾. Десорбция части положительно заряженного водорода происходит по уравнению первого порядка^(11, 12) с энергией активации десорбции, которая резко падает с увеличением степени заполнения с 17,5 (никель), 25 (палладий) до 7-8 ккал/моль. Большая часть положительно заряженного водорода является однородной в энергетическом отношении (энергия активации десорбции 7-8 ккал/моль (рис. 4)). По-видимому, эта форма пред-

ставляет собой промежуточный адсорбционный комплекс, включающий два атома водорода и два атома металла, расположенных на ребре гранцентрированной кубической решетки, в котором связь $H \dots H$ в достаточной степени ослаблена и поляризована до H_2^+ .

Энергия разрыва связи в ионизированной молекуле водорода в водных растворах значительно снижается (до 61 ккал/моль) по сравнению с неионизированной (102 ккал/моль) ⁽¹⁵⁾, вследствие этого она может быть реальным источником образования адсорбированного водорода.

Наличие ионизированного молекулярного водорода в порошках металлов VIII группы обуславливает их электропроводность ⁽¹³⁾. Исследования

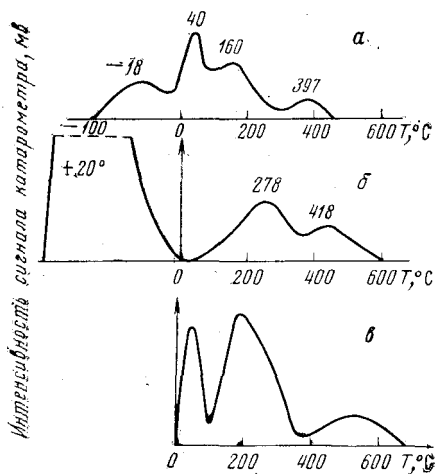


Рис. 3. Термодесорбция водорода в потоке аргона с черной Ru (а), Pd (б), Rh (в) при скорости нагрева 10–11 град/мин

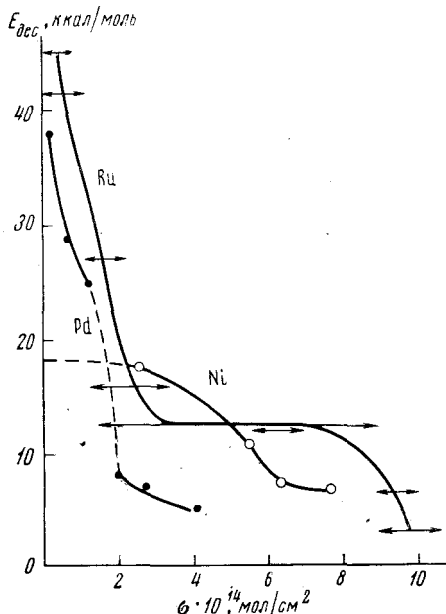


Рис. 4. Изменение энергии активации десорбции при разных заполнениях поверхности водородом

⁽¹³⁾ показали, что на поверхности скелетного никеля при обратимом водородном потенциале содержание молекулярного ионизированного водорода составляет 14–16%. Его количество увеличивается при внесении в раствор катионов цинка, таллия и др. В растворах кислот молекулярный поляризованный водород может образовываться за счет атомарно адсорбированного водорода: $H_{адс} + H^+ \rightarrow H_{2адс}^+$. Молекулярный положительно заряженный водород был обнаружен Миньолс посредством измерения контактной разности потенциалов при адсорбции водорода на пленках никеля в газовой фазе и Третьяковым и Баловневым на других металлах.

Из общей картины адсорбции водорода на металлах ⁽¹⁴⁾ следует, что молекулы водорода, помимо адсорбции на ребрах граней в виде мостиковой структуры, могут адсорбироваться на атомах металлов в центре граней кубической решетки. Адсорбция молекул водорода мостиковой и линейной структур наиболее вероятна в области низких температур и высоких давлений водорода. Слабосвязанные молекулы водорода линейной структуры удастся обнаружить в процессах термодесорбции при степенях заполнения, близких к единице. Они легко десорбируются с поверхности, уже при -70° (никель), -180° (платина) с энергией активации десорбции, близкой по величине к теплоте ван-дер-ваальсовой адсорбции.

Степень участия в гидрогенизационном катализе различных структур адсорбированного водорода определяется в основном строением и величи-

ной адсорбционной способности второго компонента реакции. Косвенная взаимосвязь между скоростью реакции и адсорбцией водорода является на примерах гидрирования соединений, резко отличающихся по смещению потенциала при гидрировании в водных растворах.

Восстановление соединений с явно выраженными электроноакцепторными свойствами, которые при адсорбции при $\Delta\phi$ более 200 мВ образуют сильно поляризованные или ионные связи и создают положительный заряд поверхности (*n*-бензохинон, динитродифениловые эфиры и др.), протекает посредством прочно связанного атомарного водорода линейной структуры. На опыте это выражается в линейной зависимости скорости реакции от содержания водорода, десорбция которого протекает с Pd—Rh, Pt—Pd-катализаторов на Al_2O_3 при температурах выше 300 (¹, ²). В изотопном обмене (¹⁴) гидрогенизации слабо адсорбирующихся органических соединений: ацетон, гептен-1, диметилвинилкарбинол, циклогексен и др. ($\Delta\phi$ до 100 мВ) принимает участие атомарный водород средней энергии связи (температура десорбции 0—300° (¹, ³) и мостиковая структура молекулярного водорода (⁴)).

Таким образом, информация, получаемая с помощью метода термодесорбции, позволяет при использовании других методов и знания особенностей адсорбции и строения второго реагирующего вещества в ряде случаев заранее предвидеть поведение катализаторов в тех или иных реакциях, т. е. рационально проводить подбор химического состава, методов приготовления активных катализаторов для гидрогенизационных и окислительных процессов и регулировать их избирательность. Это приближает нас к решению основных задач в области теории катализа (¹⁷):

Институт органического катализа и электрохимии
Академии наук КазССР
Алма-Ата

Поступило
6 V 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. М. Попова, Д. В. Сокольский, В сб.: Каталитические реакции в жидкой фазе, т. 3, Алма-Ата, «Наука», 1972, стр. 47.
- ² Г. А. Савельева, Н. М. Попова, Д. В. Сокольский, В сб.: Каталитические реакции в жидкой фазе, т. 3, Алма-Ата, «Наука», 1972, стр. 371.
- ³ R. J. Cvetanovic, J. Amenomiya, Adv. in Catalysis, v. 17, N. Y.—London, 1967, p. 103.
- ⁴ R. S. Hansen, V. J. Mimeault, Exp. Methals in Catal. Res., N. Y.—London, 1968, p. 217.
- ⁵ В. И. Савченко, Г. К. Боресков, Кинетика и катализ, т. 9, № 2, 142 (1968).
- ⁶ S. Tsuchiya, J. Amenomiya, R. J. Cvetanovic, J. Catal., v. 19, № 3, 245 (1970).
- ⁷ Д. В. Сокольский, Н. М. Попова и др., ДАН, т. 210, № 4, 883 (1973).
- ⁸ Г. Ринкер, В сб.: Основы предвидения каталитического действия, т. 2, М., «Наука», 1970, стр. 19.
- ⁹ И. И. Захаров, В. В. Позументчиков, В. Д. Сугула, Кинетика и катализ, т. 14, в. 3, 694 (1973); И. И. Захаров, В. Д. Сугула, Теоретич. и эксп. хим., т. 9, в. 2, 182 (1973).
- ¹⁰ T. A. Delchar, F. C. Tompkins, Trans. Farad. Soc., v. 64, № 547, 1915 (1968).
- ¹¹ Л. В. Бабенкова, В. К. Солнышкова, Н. М. Попова, В сб.: Каталитическое гидрирование и окисление, Алма-Ата, «Наука», 1974, стр. 101.
- ¹² Л. В. Бабенкова, Н. М. Попова, Р. Мамешев, В сб.: Каталитические реакции в жидкой фазе, т. 3, 1972, Алма-Ата, «Наука», стр. 404.
- ¹³ Д. В. Сокольский, В. В. Малахов, ДАН, т. 117, № 3, 455 (1957).
- ¹⁴ Д. В. Сокольский, Вестн. АН КазССР, № 11, 47 (1957).
- ¹⁵ S. Tsuchiya, J. Amenomiya, R. J. Cvetanovic, J. Catal., v. 20, № 1, 1 (1970).
- ¹⁶ Д. В. Сокольский, Г. Д. Закумбаева, Адсорбция и катализ на металлах 8 группы в растворах, Алма-Ата, «Наука», 1973, стр. 58, 70.
- ¹⁷ А. А. Баладин, Мультиплетная теория катализа, т. 2, М., МГУ, 1964, стр. 52.