

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ПОВЕРХНОСТНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ОКСИДА ЖЕЛЕЗА (III) В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ДОБАВОК ПЛАТИНЫ И БЕЗ НИХ

Н. В. Власенко, Н. И. Ильченко, Г. И. Голодец

Восстановление оксидов металлов водородом, оксидом углерода, аммиаком и другими газообразными восстановителями можно значительно ускорить с помощью металлических или металлоподобных добавок (Pt, Pd, WC и др.). Эти процессы представляют собой разновидность гетерогенно-каталитических реакций (топохимический катализ) [1]. Исследование их необходимо для развития теории катализа, оно имеет также практическое значение, поскольку восстановление твердых оксидов широко используется в металлургии, при приготовлении катализаторов, в различных неорганических синтезах.

Поверхностное восстановление, то есть удаление кислорода из поверхностного монооксида, является начальной стадией реакции, предшествующей образованию трехмерных зародышей фазы твердого продукта восстановления. Каталитический эффект особенно сильно проявляется именно на этой стадии [1], однако кинетика и механизм соответствующих химических превращений изучены слабо. Ранее был установлен параллелизм между ускоряющим действием добавок при восстановлении оксидов молекулами R и промотирующим влиянием тех же добавок при окислении R молекулярным кислородом [2—5]. Это объясняется тем, что в обоих случаях добавка способствует активации реагента R (например, диссоциативной хемосорбции молекулярного водорода [3, 4]). Поэтому большой интерес представляет изучение каталитического восстановления оксидов при малых степенях восстановления, поскольку родственная реакция каталитического окисления вещества молекулярным кислородом может протекать с участием лишь поверхностного кислорода оксидов. Выбор оксида железа (III) в качестве объекта исследования обусловлен тем, что реакция восстановления этого вещества имеет большое практическое значение для металлургии и для приготовления промышленных катализаторов (синтеза аммиака, синтеза Фишера—Тропша и др.). Восстановление оксидов железа водородом может быть ускорено небольшими добавками платины [6, 7].

В настоящей работе изучено поверхностное восстановление Fe_2O_3 в присутствии каталитических добавок платины и без них.

Для приготовления оксида железа (III) синтезировали соответствующий гидроксид (приливанием 5 %-ного раствора аммиака к нагретому до 343 К раствору нитрата железа (III)). Промытый осадок сушили при 383 К, измельчали и прокаливали. Оптимальную температуру прокаливания выбирали на основе результатов дериватографического исследования.

Измерения проводили на дериватографе ОД-103, эталон Al_2O_3 , в воздушной среде и статическом режиме при скорости повышения температуры 2,5 К/мин в интервале температур 293—773 К (рис. 1). При 413 К наблюдается эндотермический эффект (кривая 3), сопровождающийся уменьшением массы (кривая 4); при этой температуре происходит дегидратация образца. При дальнейшем нагревании масса изменяется мало, однако при 633 К фиксируется экзотермический эффект, обусловленный, очевидно, кристаллизацией аморфного оксида железа; процесс завершается при ~ 673 К. Найденная суммарная потеря массы образца в результате его термического разложения ($\sim 27\%$) близка к расчетной, соответствующей переходу гидроксида железа (III) в Fe_2O (25,6 %).

Для определения необходимой продолжительности прокаливания сняты кривые изменения массы на проточной термовесовой установке с весами Мак-Бэна. Было найдено, что процесс разложения $Fe(OH)_3$ при 573—633 К завершается через 1,5 ч.

Измерения удельной поверхности $S_{уд}$ синтезированных образцов, проведенное хроматографическим методом по тепловой десорбции азота, показали, что $S_{уд}$ порошков Fe_2O_3 существенно уменьшается при повышении температуры прокаливания (рис. 2). Удельную поверхность образцов можно в определенной мере стабилизировать, если порошок до прокаливания подвергнуть таблетированию, которое, очевидно, дей-

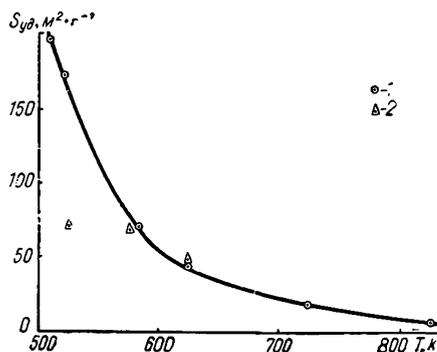
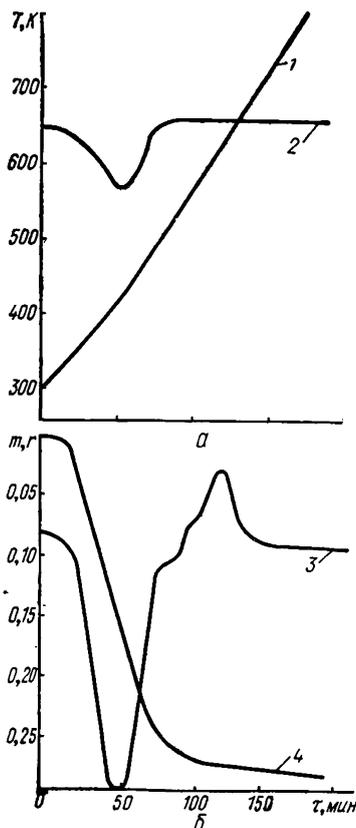


Рис. 2. Изменение удельной поверхности образцов Fe_2O_3 при повышении температуры прокаливания гидроксида железа, взятого в виде порошка (1) и зерен (2).

Рис. 1. Дериватограмма образца гидроксида железа (III): 1 — изменение температуры; 2 — зависимость скорости изменения массы при нагреве; 3 — изменение температуры образца по сравнению с эталоном; 4 — изменение массы образца (исходная масса равна $1,2 \cdot 10^{-3}$ кг).

ствует аналогично спеканию. Действительно, величина $S_{уд}$ для зерен Fe_2O_3 примерно постоянна при температурах их прокаливания 573—673 К (рис. 2).

На основании описанных результатов была принята методика приготовления Fe_2O_3 : синтез порошкообразного оксида разложением $Fe(OH)_3$ при 573 К в течение 2 ч, таблетирование порошка и дробление в зерна 1—2 мм. Удельная поверхность таких образцов составляла $68,3 \cdot 10^3$ m^2/kg . Оксид железа (III) с добавками платины готовили по методике [3] таблетированием смеси синтезированного порошка Fe_2O_3 с платинированным сульфатом бария, содержащим 0,1 и 0,5 мас. % нанесенной платины; соотношение $Fe_2O_3 : Pt/BaSO_4$ было равно 1 (по массе). Удельная поверхность этих образцов составляла $36,1 \cdot 10^3$ и $37,5 \cdot 10^3$ m^2/kg соответственно.

Опыты по восстановлению оксида железа водородом проводили при 440—455 К безградиентным методом в статической циркуляционной установке, вымораживая образующуюся воду [2]. О скорости реакции судили по уменьшению объема газовой фазы с течением времени τ (то есть по увеличению расхода водорода V_{H_2} , cm^3 НТД) при автоматически поддерживаемом постоянном давлении P_{H_2} . Погрешность измерений объема прореагировавшего водорода составляла $\pm 0,1$ cm^3 , что соответствует средней относительной ошибке измерения скорости не более 10 %.

Интегральные кинетические кривые восстановления при 440 К и различных значениях P_{H_2} представлены на рис. 3 (масса исходного образца составляет $2 \cdot 10^{-3}$ кг; V_{H_2} — объем прореагировавшего водорода, $см^3$ НТД/кг Fe_2O_3). Эти данные были использованы для построения дифференциальных кривых, отражающих зависимость скорости взаимодействия водорода с поверхностным кислородом ($r_{H_2} = \frac{dV_{H_2}}{d\tau}$) от количества прореагировавшего водорода (рис. 4) и давления водорода (рис. 5). В этих опытах максимальное количество снятого с поверхности кислорода не превышало монослойного его количества. Аналогичные зависимости были получены при 449 и 455 К.

Тот факт, что кривые $r_{H_2} = f(V_{H_2})$ и $r_{H_2} = \varphi(P_{H_2})$ проходят через макси-

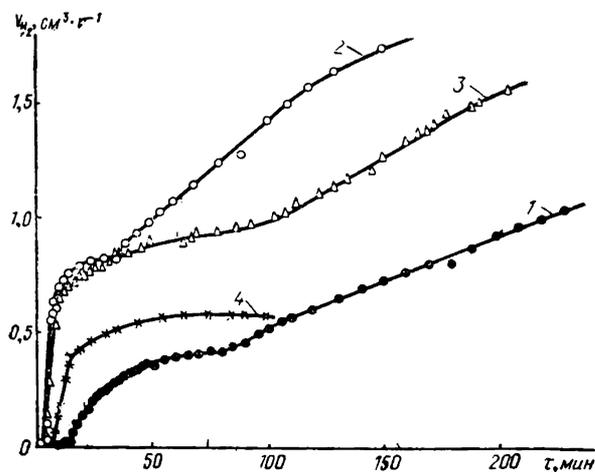


Рис. 3. Кинетические кривые восстановления Fe_2O_3 при различных давлениях водорода, кПа: 1—31,8; 2—40,5; 3—53,8; 4—79,0.

мум, несколько необычен. Это становится очевидным, если сравнить наши результаты с результатами работы [8], в которой восстановление Fe_2O_3 изучалось при более высоких температурах (500—550 К). В последнем случае реакция между водородом и поверхностным кислородом оксида железа стационарного состава приводит к образованию воды:



((O) — поверхностный кислород; () — кислородная вакансия).

Уравнение (1) можно записать также в форме



где $[Fe^{3+}O^{2-}]$ — поверхностный оксид железа; \square^- — кислородная вакансия, несущая отрицательный заряд.

Если поверхностную концентрацию частиц O обозначить через Θ (в долях от монослоя), то концентрация вакансий Θ_0 будет равна $1 - \Theta$. В соответствии со стехиометрией реакции (1) величина Θ была пропорциональна количеству прореагировавшего водорода, то есть $\Theta \sim V_{H_2}$ или $(1 - \Theta_0) \sim V_{H_2}$. Судя по данным [8], диффузия кислорода из объема оксида железа к поверхности протекала медленно и практически не влияла на кинетику восстановления.

Реакцию (1) в первом приближении можно считать элементарной. Тогда скорость ее выражается уравнением $r = kP_{H_2}\Theta = kP_{H_2}(1 - \Theta_0)$, где k — константа скорости. Действительно, опыт показывает [8], что в рассматриваемых условиях скорость поверхностного восстановления оксида железа монотонно возрастала с увеличением P_{H_2} и падала с увеличением Θ_0 (то есть с ростом V_{H_2}).

Более сложные зависимости (кривые с максимумом) в наших опытах обусловлены существенно более низкой температурой восстановления. Известно [9], что при пониженных температурах возможна необратимая хемосорбция водорода на оксидах, приводящая к образованию гидроксильных групп. Такое взаимодействие наблюдали для V_2O_5 [10], а также при восстановлении Fe_2O_3 нестационарного состава.

ва [8]. Данный процесс можно выразить уравнением



или в другой форме (применительно к восстановлению)



Образовавшиеся OH-группы прочно связаны с оксидом [9] и превращаются в воду лишь при нагревании образца в вакууме или при обработке его кислородом [10].

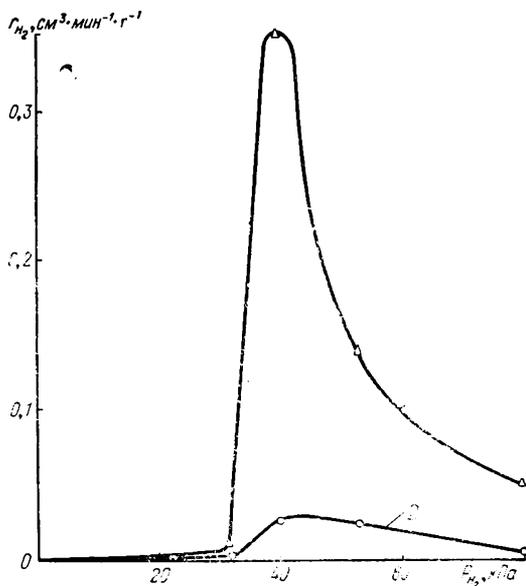
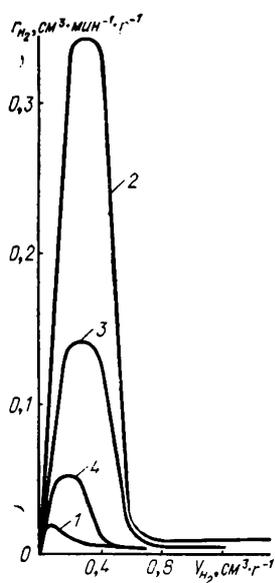


Рис. 4. Зависимость скорости восстановления Fe_2O_3 от количества прореагировавшего водорода при различных P_{H_2} , кПа: 1—31,8; 2—40,5; 3—53,8; 4—79,0.

Рис. 5. Зависимость скорости восстановления Fe_2O_3 от P_{H_2} при различных V_{H_2} , $\text{cm}^3/\text{кг}$: 1— $0,2 \cdot 10^{-3}$; 2— $0,6 \cdot 10^{-3}$.

В условиях наших опытов протекали одновременно реакции (1) и (2). Нетрудно заметить, что при одинаковом расходе водорода реакция (2) «выводит из строя» вдвое большее число частиц (O), чем реакция (1). Иными словами, при $V_{\text{H}_2} = \text{const}$ необратимая хемосорбция водорода повышает степень восстановленности поверхности вдвое больше, чем реакция образования воды: в первом случае в результате превращения одного моля H_2 появляется два моля ионов Fe^{2+} , во втором — лишь один (ср. реакции (1a) и (2a)).

Вероятны также отличия и в механизме реакций (1) и (2), вызванные несодинаковым характером активации водорода. Можно предположить, что если в ходе реакции водород предварительно адсорбируется (в обратимой форме), активированная молекула H_2 , атакуя связь $\text{Fe}=\text{O}$, способна разрушить ее полностью, что приводит к образованию воды (реакция (1)). Если водород реагирует из газовой фазы (ударный механизм), он менее реакционноспособен, что приводит только к частичному разрыву связи $\text{Fe}=\text{O}$, и образуются OH-группы (реакция (2)).

Предположение, что реакция (1) включает в качестве промежуточного этапа обратимую адсорбцию водорода, согласуется с тем фактом, что порядок реакции (1), по данным [8], меньше единицы (он равен 0,7—0,8). Поскольку Fe_2O_3 является малоактивным катализатором процесса дейтеро-водородного обмена [11], можно считать, что адсорбированный в ходе реакции (1) водород находится в молекулярной форме.

Кинетические уравнения, соответствующие описанным представлениям о механизме реакций (1) и (2), имеют вид

$$r_1 = k_1 \Theta_{\text{H}_2} \Theta; \quad r_2 = k_2 P_{\text{H}_2} \Theta$$

(индексы при r и k отвечают номерам реакций; Θ_{H_2} — покрытие поверхности обратимо адсорбированным водородом: $\Theta_{\text{H}_2} = a P_{\text{H}_2}^m$, где a — константа, m — положительный дробный коэффициент, что соответствует аппроксимации изотермы Лэнгмюра; тогда $r_1 = k_1' P_{\text{H}_2}^m \Theta$, что согласуется с опытными данными [8]).

Прохождение скорости через максимум при увеличении P_{H_2} и постоянном V_{H_2} можно объяснить следующим образом. При небольших давлениях водорода преобладает реакция (1). В этой области при $V_{\text{H}_2} = \text{const}$ значение Θ практически постоянно и скорость восстановления растет вследствие того, что $r_1 \sim P_{\text{H}_2}^m$ (восходящая ветвь кривой $r_{\text{H}_2} = \varphi(P_{\text{H}_2})$). При повышении P_{H_2} возрастает вклад реакции (2), поскольку зависимость r_2 от P_{H_2} более

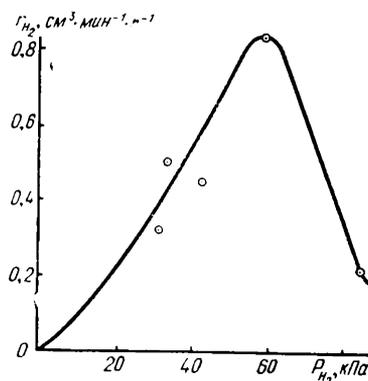


Рис. 6. Зависимость скорости восстановления платинированной Fe_2O_3 (содержание платины 0,5 мас. %) при 440 К от P_{H_2} при $V_{\text{H}_2} = 0,6 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3 \text{ НТД/кг}$.

сильная (первый порядок), чем зависимость r_1 от P_{H_2} (дробный порядок). Возрастание роли реакции (2) приводит к тому, что величина Θ при том же расходе водорода уменьшается (степень восстановленности поверхности увеличивается) по сравнению с той областью, где преобладала реакция (1). Поэтому наблюдаемая скорость взаимодействия водорода с Fe_2O_3 уменьшается. Поскольку это снижение довольно резкое (см. рис. 5), следует допустить, что «отравляющая» обратимая хемосорбция водорода, прогрессирующая при повышении P_{H_2} , модифицирует поверхность таким образом, что уменьшаются константы скорости k_i — появляется индуцированная неоднородность, снижающая реакционную способность Fe_2O_3 .

Экстремальную зависимость r_{H_2} от V_{H_2} можно объяснить на основании представлений, развиваемых в работе [12], авторы которой, исследуя поверхностное восстановление Fe_2O_3 монооксидом углерода при 453 К (что близко к температурам наших опытов) и некоторые другие подобные реакции, обнаружили прохождение скорости через максимум при возрастании Θ_0 . Было высказано предположение (по аналогии с фазовым восстановлением), что в ходе реакции образуются не одиночные беспорядочно расположенные частицы типа $[\text{Fe}^{2+} \text{O}]$, а их кластеры, которые можно рассматривать как двумерные фазы. Реакция происходит на границе раздела этих фаз с исходной окисленной поверхностью. Рост скорости с увеличением степени восстановленности поверхности объясняется увеличением указанной границы раздела (рост двумерных зародышей). При достижении определенной степени восстановленности кластеры «сливаются», граница раздела уменьшается, скорость реакции падает.

Небольшие добавки платины резко увеличивают скорость поверхностного восстановления Fe_2O_3 . Вид зависимости $r_{\text{H}_2} = f(V_{\text{H}_2})$ в присутствии платины такой же, как и в ее отсутствие. Экстремальная зависимость сохраняется и для функции $r_{\text{H}_2} = \varphi(P_{\text{H}_2})$ (рис. 6). Аналогичную картину мы наблюдали и при температурах 449 и 455 К.

Ускоряющее действие платины объясняется тем, что она активирует молекулярный водород за счет его диссоциативной хемосорбции.

Атомарный водород с поверхности микрокристалла платины мигрирует на восстанавливаемый оксид (явление «спилловера») и активно с ним взаимодействует [1]. Поскольку общий характер кинетических зависимостей при восстановлении в присутствии платины такой же, как и в ее отсутствие, естественно считать, что и в первом случае сохраняются отмеченные нами различия в механизме реакций (1) и (2). Платина ускоряет главным образом реакцию (1) — атомарный водород в еще большей степени, чем адсорбированный молекулярный водород способствует разрыву связей FeO и образованию воды.

1. Ильченко Н. И. Влияние металлических добавок на процессы восстановления твердых оксидов.— Успехи химии, 1972, 16, вып. 1, с. 84—95.
2. Ильченко Н. И., Юза В. А. Исследование влияния небольших добавок платины на кинетику восстановления и окисления оксидов ванадия.— Катализ и катализаторы, 1966, вып. 2, с. 118—132.
3. Ильченко Н. И., Юза В. А., Ройтер В. А. Влияние небольших добавок платины на каталитическую активность пентаоксида ванадия в окислении водорода.— Докл. АН СССР, 1967, 172, № 1, с. 133—136.
4. Ильченко Н. И. Каталитическая активность и промотирующие свойства карбида вольфрама в реакции окисления водорода.— Кинетика и катализ, 1973, 14, № 4, с. 976—980.
5. Ильченко Н. И. Окисление аммиака на окисных катализаторах, промотированных платиной.— Там же, 1976, 17, № 2, с. 386—391.
6. Sancier K. M., Inami S. H. ESR-evidence of hydrogen migration on supported metal catalysts.— J. Catal., 1968, 11, N 2, p. 135—142.
7. Самченко Н. П., Русов М. Т. Влияние примесей платины на формирование и каталитические свойства аммиачного контакта.— Катализ и катализаторы, 1970, вып. 6, с. 116—119.
8. Мамедов Э. А., Поповский В. В., Боресков Г. К. Исследование механизма реакции каталитического окисления водорода на окиси железа.— Кинетика и катализ, 1969, 10, № 4, с. 852—861.
9. Трепвел Б. Хемосорбция.— М.: Изд-во иностр. лит., 1958.—327 с.
10. Исследование влияния добавок платины на энергию связи кислорода с пентоксида ванадия / Н. И. Ильченко, Ю. И. Пятницкий, Г. И. Голодец, В. А. Ройтер.— Докл. АН СССР, 1969, 187, № 5, с. 1085—1088.
11. Даузен Д., Маккензи Н., Трепвел Б. Обмен водорода с дейтерием на оксидах переходных металлов.— В кн.: Катализ. Труды Первого международного конгресса. М.: Изд-во иностр. лит., 1960, с. 79—84.
12. Розовский А. Я. Кинетические модели реакций газа с твердым телом и гетерогенный катализ.— Кинетика и катализ, 1981, 22, № 1, с. 45—63.

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

Поступила 10.12.82