

А. М. РУБИНШТЕЙН

ПРИМЕНЕНИЕ ПЛАТИНЫ И ПАЛЛАДИЯ В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРОВ

I. НЕКОТОРЫЕ ИСТОРИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ

История развития гетерогенного катализа неразрывно связана с применением металлов, в особенности платины, для ускорения химических реакций. Хотя первые наблюдения действия гетерогенных катализаторов и относятся к концу XVIII в., когда Пристлей впервые разложил спирт на этилен и воду с помощью нагретой глины (1783) и вызвал этим ряд исследований по дегидратации (Дейман с сотр., 1795) и дегидрогенизации (Ван-Марум, 1796) спирта, собственно история катализа начинается с исключительных по важности открытий, сделанных в период 1813—1817 гг. Тенаром, Деви, Деберейнером. Тенар опубликовал в 1813 г. результаты своих исследований по разложению аммиака при действии железа, меди, серебра, золота и платины. Вскоре после этого Деви провел ряд исследований по беспламенному (поверхностному) горению, обнаружив исключительный эффект при применении платины и создав свою знаменитую рудничную лампу. Тогда же Деви отметил, что, кроме платины, в этих процессах активен и палладий; ряд других металлов — Cu, Ag, Fe, Au, Zn — оказался совершенно неактивным. В 1821 г. Деберейнер провел на холода окисление спирта в уксусную кислоту на платиновой черни, а в 1823 г. установил, что губчатая плата зажигает гремучий газ уже при обыкновенной температуре, и построил первое «гидропневматическое» огниво. Сами по себе все эти факты были настолько выдающимися и поразительными, что послужили фундаментом для развития катализа в теории и практике, вызвали огромное количество исследований как в области изучения самих открытых явлений, так и в области изучения металлов, на которых они протекают. В связи с этим и изучение различных форм платины относится к этому же периоду: уже тогда наряду с плотным металлом в виде проволоки и жести стали пользоваться платиновой чернью и губчатой платиной. Упомянутые опыты и открытия вызвали и ряд теоретических построений, приведя к установлению понятия «катализ» Берцелиусом (1839). Такого рода теоретические исследования сопровождались оживленной дискуссией по поводу причин катализа, в которой принимали участие такие корифеи науки, как Берцелиус, Либих, Велер, Митчерлих и др., давшей много ценного материала, использованного и при построении современных теорий катализа.

Однако следует отметить, что практическое применение катализа — использование его как метода в промышленности — относится к более позднему времени. И в этом направлении платиновые катализаторы сыграли существенную роль: достаточно указать на контактное производство серной кислоты, на окисление аммиака как на наиболее старые гетерогенно-

катализитические процессы, осуществленные в промышленности, чтобы оценить значение применения металлов платиновой группы в промышленном катализе.

Наиболее важные исторические этапы в области научных открытий и применения катализа в технике можно представить табл. 1¹.

Таблица 1. Хронологическая таблица применения платины в катализе

1813 г.	Исследования Тенара по разложению NH_3 на платине.
1817 г.	Дэви. Поверхностное сожжение газовых смесей на платиновой проволоке.
1818 г.	Тенар. Катализическое разложение H_2O_2 на платине.
1820 г.	Осуществление ряда реакций (окисление спирта, скижание гремучей смеси) на платиновых контактах при обыкновенной температуре Деберейнером.
1823 г.	Изучение катализического ускорения газовых реакций Дюлонгом и Тенаром.
1831 г.	П. Филлипс (мл.). Первый патент по окислению SO_2 в SO_3 на платине.
1834 г.	Фарадей. Исследования в области катализа газовых смесей.
1839 г.	Кюльманн. Окисление амиака в азотную кислоту.
1875 г.	Винклер. Окисление SO_2 в SO_3 воздухом.
1890 г.	Книч. Контактное получение SO_3 из газов обжига в присутствии платины.
1902 г.	Применение коллоидальной платины для реакции гидрогенизации. Метод Паля.
1903 г.	В. Оствалльд. Получение азотной кислоты катализическим окислением NH_3 на платиновом контакте.
1906 г.	Е. Орлов. Контактное окисление углеводородов, спиртов и т. п. в присутствии различных катализаторов, в частности платины.
1906 г.	Фокин. Катализическая гидрогенизация соединений с этиленовой связью и роль гидридов металлов в этой реакции.
1911 г.	Н. Д. Зелинский. Дегидрогенизационный катализ на платине и палладии.
1912 г.	Вильштеттер. Метод гидрирования органических соединений.
1924 г.	Зелинский и Павлов. Необратимый катализ углеводородов.

К этому хронологическому перечню следует добавить еще, что и палладий широко применялся в качестве катализатора при лабораторных исследованиях. Так, например, в 1871 г. Зайцев осуществил в высшей степени важную реакцию восстановления нитробензола в анилин, пользуясь палладиевым катализатором. Далее, методы гидрогенизации с помощью коллоидных металлов, разработанные Паalem, Скита, Вильштеттером, в первую очередь, основаны на применении платины и палладия. Наиболее важным контактом для нового вида катализа — необратимого катализа — является палладий.

Из приведенных данных видно, что платиновые и палладиевые катализаторы применяются как в области неорганических реакций и в основной химической промышленности, так и в области органических реакций и в химико-органической промышленности. Основные направления катализического действия платины и палладия — реакции окисления, реакции дегидрогенизации и реакции гидрогенизации (восстановления). В зависимости от характера катализического процесса платина и палладий применяются в различных формах, способы приготовления которых разработаны достаточно подробно и описаны ниже.

II. ТИПЫ ПЛАТИНОВЫХ И ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Как известно, химическая природа элемента определяет катализитические свойства отнюдь не полностью: очень большое значение имеет также и физическое состояние вещества, являющегося катализатором. Это в полной мере относится и к платиновым и палладиевым катализаторам. Объяснение этого кроется в механизме гетерогенно-катализитических реакций, постулирующих сорбционные процессы как первую (адсорбция реагирующего вещества) и конечную (десорбция продукта реакции) стадии катализического процесса. Далее, в ряде исследований, на

¹ При составлении таблицы использованы хронологические данные, приведенные в книге Брюкнера, Катализитические реакции в химико-органической промышленности, ОНТИ, 1932.

которых мы здесь подробнее останавливаться не будем¹, доказано, что специфичность и избирательность катализа связаны с такими элементами физического состояния, как образование твердых растворов, деформация кристаллической решетки и т. п.

В связи с этим, а в случае платины и палладия еще и потому, что применение плотных форм металлов часто экономически не выгодно, для различных реакций применяют катализаторы следующих типов:

1. Плотный, компактный металл в форме проволоки, сетки, жести или фольги. Этот тип катализаторов характеризуется наименьшей удельной поверхностью и меньшей активностью, чем следующие типы.

2. Губчатый металл, получаемый большей частью термическим разложением солей, обладает большой адсорбционной способностью, несмотря на то, что по плотности приближается к компактному металлу.

3. Чернь (платиновая, палладиевая) получается при действии восстановителей на соли металла. Она представляет собой высокодисперсный материал, характеризующийся очень большой адсорбционной способностью и высокой катализитической активностью.

4. Коллоидальные металлы, получаемые восстановлением в присутствии защитных коллоидов. Будучи высокодисперсны и катализически активными, они применяются почти исключительно для проведения реакций в жидкой фазе.

5. Так как дисперсные формы металлов чувствительны к температуре и при переходе известного предела температуры (например для Pt и Pd порядка 400—500° С) быстро теряют активность, особое значение приобретают смешанные катализаторы и катализаторы на носителях, активированные (промотированные) катализаторы, в которых вторые компоненты оказывают стабилизирующее действие:

Типичным случаем смешанного катализатора является такой, когда катализатор состоит из двух или большего числа компонентов, играющих роль в данном процессе.

В том случае, когда один компонент активен, а другой (или остальные) индифферентен по отношению к данному процессу и не влияет на катализические свойства первого компонента, налицо типичный случай катализатора на носителе (трегере). Наконец, когда второй компонент, не влияя на химическую реакцию, изменяет активность или избирательность первого компонента, — катализатор должен рассматриваться как активированный (промотированный).

В литературе по платиновым и палладиевым катализаторам описано очень много способов приготовления различных препаратов, что объясняется, с одной стороны, большим научным и техническим значением этих катализаторов, с другой стороны — легкостью восстановления и выделения этих металлов из их соединений и с третьей — специфическими особенностями катализаторов, полученных различными методами. В обзоре способов приготовления катализаторов мы особенно подробно остановимся на тех методах, которые себя зарекомендовали и оправдали в лабораторной и промышленной практике.

III. СПОСОБЫ ПРИГОТОВЛЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ

1. Компактный металл

Как уже было указано выше, компактные металлы употребляются в качестве катализаторов в форме проволоки, сеток, фольги и жести. Эти мате-

¹ Обзоры по этому вопросу см., например, Ал. М. Рубинштейн, Структура и свойства гетерогенных катализаторов, Успехи химии, т. 7, 1144—1172, 1938; П. Д. Данков, Успехи физических наук, 14, 70, 1934.

риалы не требуют никакой предварительной обработки и употребляются непосредственно в том виде, в каком они выпускаются заводами. В некоторых случаях для удаления загрязнений, имеющихся на поверхности металлов (жир, пыль), они перед их применением в качестве катализаторов подвергаются прокаливанию.

Следует отметить, что из указанных форм компактных металлов в промышленности применяются, главным образом, сетки [181], а также, что в форме компактного металла палладий применяется гораздо реже, чем платина.

Применение сетчатых контактов позволяет значительно выиграть в отношении удельной поверхности компактного металла по сравнению с другими его компактными формами. Так, по данным Кемпбелла [90]¹, сетчатые платиновые контакты с различным числом меш и диаметрами проволоки характеризуются следующим образом (табл. 2):

Таблица 2

Вес, поверхность и свободное пространство сетчатых платиновых контактов
(по данным Кемпбелла [90])

Меш	Диаметр проволоки в мм	Вес 1 см ² сетки в г	Поверхность в см ² на 1 см ² сетки	Поверхность в см ² на 1 г Pt	Свободное пространство в см ² на 1 см ² сетки
80	0,066	0,05242	1,3879	26,76	0,6272
80	0,076	0,07221	1,5841	21,95	0,5774
100	0,066	0,06551	1,6951	25,89	0,5676
120	0,051	0,04628	1,4748	32,02	0,5715
150	0,038	0,03256	1,4821	45,54	0,5990
150	0,051	0,05794	1,9573	38,83	0,4886

Приведенные цифры относятся к сеткам с сравнительно небольшим числом меш; в употреблении же имеются контакты до 3 000 меш на 1 см² [165], дающие еще большие преимущества как в отношении затрачиваемого на контакт металла, так и в отношении поверхности контакта. Из других форм компактного контакта следует еще отметить перфорированные муфты [163], применяемые, например, при окислении аммиака.

Область применения компактных контактов — преимущественно реакции окисления, для которых не требуется особенно высокая адсорбционная способность катализатора, а также электрохимические реакции (электросинтез), в которых металл служит одновременно и электродом и катализатором.

2. Губчатая платина

Этот препарат платины известен уже с начала прошлого столетия. Волластон [251] в 1813 г. описал получение губчатой платины прокаливанием хлороплатината аммония и отметил необходимость проведения этой операции при возможно более низкой температуре для предотвращения агломерации, замедляющей процесс разложения. Получение губчатой платины аналогичным образом описали позднее также Р. Беттгер, Дебернейер, Фарадей, Кастинер [56]. В литературе неоднократно отмечалось, что термическое разложение хлороплатината предпочтительно вести в атмосфере водорода.

Губчатая платина имеет такой же удельный вес, как и металлическая платина, но она пористая и мягкая.

¹ В оригинале данные приведены в английских мерах. Здесь дан их пересчет на метрические.

Каталитическая активность губчатой платины тем ниже, чем выше температура прокаливания при ее получении и чем больше продолжительность прокаливания.

В связи с этим каталитически более активные препараты губчатой платины могут быть получены действием восстановителей. Так, Вульпиус [252] рекомендовал выделять губчатую платину из хлорплатината аммония обработкой его щелочью и спиртом и слегка прокаливать осадок. Смесь кристаллической (обычной) платины с губчатой получается, как указывает Аверкиев [1], из концентрированных растворов галоидных соединений платины восстановлением в кислом растворе формальдегидом. Этот способ представляет интерес с точки зрения влияния среды при восстановлении на форму выделяемой платины: ниже описано восстановление формальдегидом с образованием платиновой черни.

Особенно активная губчатая платина, не образующая коллоидальных растворов при промывке, получается по способу Фейлгена [102]. Для ее получения смешивают 5 ч. платинохлористоводородной кислоты, растворенных в 5 мл воды, с 7 мл 40%-ного формальдегида и 5 г едкого натра, растворенного в 10 мл воды. Смесь оставляют стоять 30 мин. при комнатной температуре, затем нагревают 15 мин. до 55° С и выливают в 0,5-л колбу, наполненную до половины водой, и взбалтывают несколько минут, причем частицы платины слипаются, и после отстаивания жидкость остается над ними бесцветной. Она декантируется и осадок промывается сильно подкисленной CH_3COOH водой, что вновь вызывает укрупнение частиц. После этого дальнейшая промывка может вестись уже без опасения образования коллоидального раствора.

Металл отфильтровывается и сушится в вакууме. Большая осторожность должна соблюдаться при выпусканнии воздуха в эксикатор, так как металл раскаляется докрасна вследствие адсорбции кислорода и может потерять каталитическую активность из-за спекания.

Губчатая платина применяется для всех типов реакций, указанных выше, т. е. для окисления, дегидро- и гидрогенизации. Ее каталитическая активность ниже, чем активность платиновой черни, но она несколько менее чувствительна, чем последняя, к высоким температурам.

Губчатая платина нередко отлагается на носителях. Описание такого рода контактов дано ниже.

3. Платиновая чернь

Наиболее каталитически активной формой платины является платиновая чернь. Ее получение в связи со свойствами металла может быть осуществлено разнообразными путями, однако при этом большое значение имеют восстановитель и условия, при которых производится восстановление. Прежде всего влияние этих факторов оказывается на степени дисперсности платины в получаемом препарате, а с этим связано и изменение каталитической активности.

Для выделения платиновой черни из галоидных (и некоторых других) соединений платины было предложено множество восстановителей, пригодных как для восстановления на холоду, так и при нагревании. В литературе имеются также указания [120] на возможность получения платиновой черни нагреванием солей. Однако этот способ ее приготовления едва ли заслуживает серьезного внимания, так как при нем неизбежно спекание черни, связанное с потерей активности. По этой же причине платиновую чернь рекомендуется сохранять под водой во избежание разогревания при окклюзии кислорода воздуха, а в случае необходимости получения сухой платиновой черни следует сушить ее в вакууме над H_2SO_4 , но не нагревать.

Переходя к способам восстановления платины из соединения, в первую очередь отметим возможность применения водорода. Мюллер [160] и Мер-

гет [164] установили, что восстановление водородом идет уже при комнатной температуре. Недостатком этого метода является то, что при низкой температуре в растворе реакция идет медленно, а в случае сухого восстановления хлорной платины или окиси платины получается малоактивный катализатор, так как реакция экзотермична и происходит сильное разогревание материала.

Неоднократно предлагалось осуществлять восстановление солей платины для приготовления платиновой черни с помощью металлов. Так, Руссин [196] и Тарути [222] рекомендуют для этой цели магний; Виллей [240]—алюминий, Форменти и Леви [105], Мак-Дермот и ряд других авторов—алюминий. Милиус и Фромм [161] предложили восстанавливать платину цинком или кадмием, Зоннштадт [218]—ртутью, Фрумкин и Донде [70]—меди. По существу все эти предложения являются повторными, так как уже в 1827 г. Н. Фишер [104] описал выделение платиновой черни путем восстановления действием какого-либо из следующих металлов: Ag, Zn, Cd, Hg, Pb, Sn, Fe и некоторых других.

Во всех этих случаях платиновая чернь оказывается смешанной с металлом-восстановителем, который удаляют, растворяя в соответствующем растворителе. Так, например, платиновая чернь быстро выделяется при действии металлического алюминия на подкисленный HCl раствор PtCl₆. По окончании восстановления избыток Al удаляют растворением в HCl. Отстаивание осадка можно ускорить нагреванием на водяной бане. Однако не всегда при этих способах катализатор проявляет достаточную активность. Пааль и его сотрудники указывают, что выделенная Al платиновая чернь не пригодна для реакций гидрогенизации.

Лоссен [147] и В. Мейер и Лохер [156] получили платиновую чернь, проводя восстановление гидроксиламином и водородом, а фирма Калле [129]—одним гидроксиламином. По способу Гутбира и Гофмейера [113], восстановление проводится гидразингидратом. При всех этих способах чернь получается не особенно дисперсной и менее активной, чем при некоторых других способах.

Более надежные результаты дает при приготовлении платиновой черни восстановление органическими соединениями. Оно может быть осуществлено легко окисляющимися кислородными соединениями.

Уже Дебернейер [97] и Берцелиус [73] применяли в качестве восстановителя при приготовлении платиновой черни формиат натрия NaCOONa. Позднее Беттгер [80] также воспользовался этим методом. Монд, Рамзай и Шильде [157] описывают это восстановление следующим образом: к водному раствору хлорной платины прибавляется избыток формиата калия, содержащего достаточное количество KOH для поддержания щелочности раствора. Восстановление ведется при нагревании на водяной бане. Платиновая чернь промывается декантацией.

В литературе описано несколько вариантов восстановления платины формальдегидом [7; 127; 145], из которых особого внимания заслуживает метод Лева [145], наиболее часто применяемый и дающий наилучшие результаты в отношении каталитической активности получаемого препарата. Платиновая чернь, по Леву, получается следующим образом: 50 г хлорной платины растворяют в 50–60 мл H₂O, смешивают с 70 мл 40–45%-ного формальдегида, хорошо охладив, постепенно добавляют 50 г едкого натра, растворенного в 50 мл воды. После 12-часового стояния раствор отфильтровывается: сначала через фильтр проходит желтая жидкость, из которой при кипячении выделяется небольшое количество платины, но как только большая часть солей отмыта, фильтрат сразу становится черным. В этот момент прерывают промывку на несколько часов, в течение которых препарат разогревается до 35–40° вследствие абсорбции кислорода и после этого легко промывается. Отмытый катализатор спрессовывают и сушат над серной кислотой.

Следует отметить, что пептизацию осадка платины при промывке как в этом, так и в некоторых описанных выше случаях можно предотвратить аналогично тому, как это описано Фейлгеном [102] для губчатой платины, т. е. начинать промывку уксусной кислотой большей или меньшей концентрации. Таким путем удается избежать потерь платины.

Восстановление платины спиртом применяется, главным образом, при приготовлении катализаторов на посителях и описано ниже. Здесь же уместно отметить, что, например, хлорплатинат натрия восстанавливается уже 80%-ным (объемн.) спиртом [107].

Для реакций гидрогенизации часто удобно проводить восстановление платины в самом реакторе. При этом галоидные соединения платины менее пригодны, чем кислородные. Поэтому заслуживает также более подробного описания способ приготовления окиси платины, $\text{PtO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, разработанный Форгезом и Адамсон и Адамсон с сотрудниками [232]. Согласно их указаниям, к 1 г платины в виде H_2PtCl_6 , растворенной в воде, добавляют 20 г чистого NaNO_3 и постепенно нагревают до 320° (или выше); оптимальная температура плавки 500°. При этом происходит выделение окислов азота и образование коричневой окиси платины. По охлаждении массу выщелачивают 50 мл H_2O и затем тщательно промывают декантацией, а под конец — на фильтре. Обычно приготовленная таким образом окись платины содержит примесь небольших (1,5%) количеств щелочных солей. Получаемый катализатор особенно пригоден для реакций гидрогенизации и проявляет высокую активность.

4. Губчатый палладий

В связи с принадлежностью палладия к группе платиновых металлов не только губчатый палладий, но и палладиевая чернь приготавляются способами, аналогичными описанным для соответствующих препаратов платины. Простейшим и в то же время надежным методом получения губчатого палладия является термическое разложение солей. Для этой цели можно пользоваться как галоидными соединениями палладия [251], так и некоторыми другими, например, цианидами [110]. Вихерст, Гильхрист и Швангер [236] рекомендуют вести прокаливание в атмосфере H_2 , чем предотвращается окисление палладия. Однако охлаждение металла нельзя вести в токе H_2 , так как он адсорбируется губчатым палладием в очень большом количестве. Поэтому ток H_2 прерывается перед началом охлаждения, которое производится на воздухе. Палладий при этом частично окисляется, но легко восстанавливается при смачивании формальдегидом и нагревании до 100—150° или при увлажнении спиртом и сжигании последнего. Полностью восстановленный губчатый палладий имеет ровный светлосерый цвет.

Берри [72] получил губчатый палладий, восстанавливая хлористый палладий формиатом натрия в горячем водном растворе.

5. Палладиевая чернь

Палладиевая чернь получается действием восстановителей на растворы солей палладия. В некоторых случаях она выделяется частью в виде окиси. Монд, Рамзай и Шильдс [157], выделившие палладиевую чернь формиатом натрия, нашли, что приготовленный ими препарат содержал 1,65% O_2 , который нельзя было удалить нагреванием докрасна в вакууме, а только при накаливании в атмосфере H_2 . Высущенный при 100° препарат палладиевой черни содержал 0,72% H_2O . По данным авторов, состав палладиевой черни таков: Pd 86,59%, PdO 12,69% и H_2O 0,72%.

Адамс с сотрудниками применили способ сплавления с азотнокислым натрием, разработанный ими для получения активного платинового катализатора, также и для получения окиси палладия, восстанавливаемой в палладиевую чернь. Шринер и Адамс [232] рекомендуют промывать окись палладия 1%-ным раствором азотнокислого натрия: при этом не образуется коллоидный раствор палладия, и активность препарата для реакций гидрогенизации не уменьшается.

6. Платиновые и палладиевые катализаторы на носителях (трегерах)

В целях уменьшения затраты этих дорогостоящих металлов, а также для получения максимально развитой поверхности катализатора и для замедления рекристаллизации, ведущей к уменьшению дисперсности, широко применяются платиновые и палладиевые катализаторы на носителях. Из очень большого числа предложенных в статьях и патентах носителей наибольшее применение находят огнеупорные материалы, активированный уголь, а в некоторых случаях — растворимые соли металлов. Платина или палладий осаждается на носитель в виде губчатых металлов или черни, причем восстановление производится различными способами. Так, например, в одном из патентов [134] рекомендуется производить осаждение платины на огнеупорных носителях (глина, пемза, силикаты) восстановлением пропитанных платиновыми солями носителей сахаром в присутствии H_2F_2 или H_2SiF_6 , увеличивающих прочность и пористость носителя и способствующих восстановлению. В другом патенте [98] заявлено восстановление платины на пемзе в токе углеводородного газа. Применение пемзы в качестве носителя описано и в ряде других патентов [163; 183] и статьях [58; 115]. Е. Орлов [59] наносил платину и палладий в виде черни на пемзу и другие огнеупорные носители, пропитывая последние спиртовыми растворами соединений благородных металлов ($PtCl_4PdCl_4 \cdot 2NH_4Cl$) и прокалывая полученную массу.

В некоторых случаях в качестве носителей применяются с успехом силикагель [2; 53; 158], окись алюминия [62], керамиковые кольца [3]. В последнем случае авторы дают следующий способ приготовления: керамиковые кольца приготавливаются из каолина, глины и угля, просеянных через сито 5 000 меш/см², обжигом при 950°C. Кольца пропитываются раствором H_2PtCl_6 или Pd-соли в течение 12—15 час. на холоду, высушиваются на водяной бане и восстанавливаются при 120—150° в токе H_2 , содержащего влажные пары формальдегида. Этот катализатор активен как при реакциях окисления, так и при реакциях гидрогенизации.

Легко приготавляются также активные катализаторы — платина и палладий — на азбесте. Здесь также имеется много вариантов восстановления пропитанного азбеста: разложение прокалыванием и в атмосфере H_2 [115]; смачивание высшенного пропитанного азбеста маслами, смолами или т. п. и прокалывание [74]; пропитывание азбеста спиртовым раствором и зажигание спирта [152]; при этом можно получить очень активный катализатор, содержащий всего лишь 2% платины. Аналогично готовится и палладированный азбест, содержание Pd в котором доводится до 6% повторными обработками [185]. Алексеевский, Музакина и Макаров [4] готовили палладированный азбест, пропитывая его хлопья раствором $PdCl_2$ в 2HCl на холоду в течение 12—15 час., высушивая при 100° и восстанавливая 12 час. в токе H_2 , насыщенного влажным формальдегидом.

Зелинский и Борисов [28] осаждали платину и палладий на азбест формальдегидом: по этому способу азбест пропитывается концентрированным слабоакислым раствором Pt или Pd-соли при подогревании,

затем на холду обрабатывается 35—40%-ным раствором формалина (2,5—3,0 мл НСНО на 1 г Pt и 4,5—5,0 мл НСНО на 1 г Pd) и добавляется полуторное против теоретического количества 40—50% NaOH. Промывка производится разбавленной CH_3COOH , затем H_2O ; высушенный при 100° катализатор пригоден как для реакции гидрогенизации, так и для дегидрогенизации.

Удобен для работы также платинированный или палладированный уголь [103]; например, активный для гидро- и дегидрогенизации катализатор приготавливается следующим способом [61]: 30 г активированного березового угля пропитывается H_2PtCl_6 (5,2 г Pt) при перемешивании. Объем раствора рассчитывается так, чтобы он только покрыл уголь. Через 10 мин. сливают раствор, высушивают уголь при 100° и затем восстанавливают H_2 сначала 2 часа при 100° , а потом при 140 — 150° и постепенно доводят температуру до 300° . Начало восстановления сопровождается выделением HCl .

В высшей степени важный катализатор, носящий название контакта Грилло-Шредера, запатентовавших его [111; 2], представляет собой платина, отложенная на сернокислом магнии. Твердый водный сернокислый магний пропитывается раствором хлорной платины. Масса слабо проактивируется, причем при выделении кристаллизационной воды она сильно увеличивается в объеме и становится пористой. Одновременно происходит и восстановление хлорной платины. Прокаливание рекомендуется вести в токе SO_2 , так как этот катализатор особенно пригоден для контактного окисления сернистого газа. Удельная активность этого катализатора очень высокая. Большим его преимуществом перед катализаторами на других носителях является чрезвычайная легкость регенерации платины, осуществляющей простым растворением сульфата магния.

7. Некоторые особые формы платиновых и палладиевых катализаторов

К числу катализаторов, обладающих некоторыми особенностями и применяемых в специфических случаях, в первую очередь следует отнести платинированную платину (платиновая чернь, осажденная на платиновой жести). Она может быть приготовлена погружением жести в кашицу из H_2O и $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$, высушиванием и прокаливанием докрасна [125] или электроосаждением [148].

Н. Д. Зелинский [14] с успехом применял цинк—палладиевый катализатор для восстановления циклических галоидопроизводных. Специфической особенностью этого катализатора является то, что в нем носитель служит источником получения водорода при восстановлении в кислой среде. Катализатор готовится из мелкозерненного цинка или его стружек, промытых спиртом и протравленных серной кислотой до сильного выделения H_2 . В этот момент кислота декантируется, цинк хорошо промывается водой и обрабатывается 1—2%-ным раствором хлористого палладия, подкисленного соляной кислотой. Цинк покрывается тонким, черным, хорошо держащимся на нем слоем палладиевой черни. Катализатор освобождают от жидкости, промывают и высушивают.

8. Коллоидальные платина и палладий

Активность этих препаратов обычно значительно выше, чем у неколлоидальных форм, однако их использование ограничено в связи с методами их применения, описанными ниже. Как выше уже неоднократно упоминалось при изложении различных способов приготовления катализаторов, платина и палладий часто образуют при промывке коллоидальные растворы. Однако они малоустойчивы, так же как и коллоидальные

растворы, приготовленные по методу Бредига [83] распылением в дуговом электрическом разряде.

Получение устойчивых коллоидальных систем для платины и палладия оказалось возможным при применении защитных коллоидов. Впервые этот метод описали Пааль и Амбергер [171], применивши в качестве защитных коллоидов протальбиново- или лизальбиновокислый натрий и восстановление гидразингидратом. Авторы указывают, что коллоидальные платину и палладий, приготовленные по их методу, можно выделить в твердом, водорастворимом состоянии и вновь осадить кислотами. Образующиеся в последнем случае осадки уже нерастворимы в воде, но растворяются в щелочах с сохранением первоначальных свойств.

Протальбиновая и лизальбиновая кислоты получаются из яичного белка обработкой разведенной щелочью. Для приготовления катализатора с лизальбинатом натрия в качестве защитного коллоида 1 г лизальбина растворяют в 30 мл H_2O с добавкой небольшого избытка $NaOH$ (необходимого для связывания хлора, содержащегося в H_2PtCl_6), к полученному раствору добавляют 2 г платинохлористоводородной кислоты, растворенной в малом количестве воды, и обрабатывают небольшим избытком гидразингидрата. Черная, непрозрачная в толстом слое жидкость подвергается диализу для удаления щелочи и гидразингидрата. После обработки гидразингидратом необходимо дать смеси стоять около 5 час., иначе часть платины или палладия удаляется при диализе.

Протальбинат натрия требуется для приготовления катализатора в меньшем количестве, так как он оказывает более сильное защитное действие. Формальдегид и гидроксиламин оказались непригодными в качестве восстановителей. Содержание металла в коллоидной системе можно варировать в довольно широких пределах. Например, можно получить препарат с 80%-ной устойчивой коллоидальной платиной. Аналогично готовится и коллоидальный палладий. Восстановление в обоих случаях можно производить и водородом при нагревании до 60°.

Скита и Мейер [212] применили в качестве защитного коллоида гуммиарабик и получили коллоидные платину и палладий, применяющиеся в многочисленных исследованиях. Катализаторы готовятся нагреванием разбавленного раствора хлористых соединений металлов, содержащих гуммиарабик; при этом происходит гидролиз с образованием коллоидальной окиси, восстанавливаемой водородом. Например, 0,6 г $PdCl_6$ растворяют в 50 мл H_2O с добавкой 0,6 г гуммиарабика. Раствор восстанавливается водородом при подогревании и диализируется после нейтрализации Na_2CO_3 . Для приготовления коллоидальной платины перед восстановлением нужно прибавить щелочь.

Второй метод, примененный Скита и Майером, состоит во внесении в раствор, содержащий гуммиарабик, небольших количеств готового коллоидального металла перед восстановлением. Этот метод получил название «метода прививки» или «метода заражения» [213].

Каталитическая активность коллоидальных металлов в сильной степени зависит от способа получения и, главным образом, от защитного коллоида. Установлено, что чем больше защитное действие коллоида, тем сильнее он уменьшает каталитическую активность по сравнению с препаратом, не содержащим защитного коллоида.

Получение коллоидального палладия без защитного коллоида описал Пиккар [187]. Гидроокись палладия готовится осаждением Na_2CO_3 , затем растворяется в ледяной уксусной кислоте и восстанавливается H_2 .

Фирма Мерк [155] запатентовала катализатор — коллоидальную платину на активном угле, — приготовляемый в присутствии защитного коллоида.

Сопоставление активности коллоидальных платины и палладия дало

различные результаты: так, Пааль и Герум [173—175] находят, что палладий более активен, а Фокин [69] считает активнее платину. По-видимому, эти противоречия являются результатом неодинаковости препаратов катализаторов, различий в условиях проведения реакций и неодинаковостью самих этих реакций.

Следует упомянуть еще некоторые работы, связанные с приготовлением коллоидных катализаторов. Так, Грабовский [108] применил для получения коллоидальной платины различные альдегиды, многоатомные фенолы (пирогаллюл, флороглюцин, резорцин), оксикислоты (салциловую, галловую и др.). При этом оказалось, что бензальдегид не дает коллоидальных растворов. Действие многоатомных фенолов изучал также Генрих [117].

9. Активаторы и яды

Обычно платиновые и палладиевые катализаторы всех рассмотренных типов обладают настолько большой каталитической активностью, что не требуют дополнительной обработки или введения активаторов. Однако следует отметить, что Вильштеттер и Жакет [243] нашли, что некоторые реакции разложения и гидрогенизации идут хорошо только на катализаторах, предварительно насыщенных воздухом. При этом кислороду приписывается активирующее действие. Эта точка зрения вызвала возражения Зелинского [24], показавшего, что роль кислорода при каталитической гидрогенизации и дегидрогенизации на платине и палладии сводится к удалению смолистых пленок, т. е. к освобождению поверхности катализатора от веществ, затрудняющих адсорбцию реагирующих молекул. Такое объяснение влияния кислорода более правдоподобно, тем более, что оно вполне согласуется с теорией экранирующего действия каталитических ядов, к числу которых, несомненно, относятся и пленки высокомолекулярных соединений (карбоидов).

В отдельных случаях встречаются все же указания на целесообразность активации платиновых и палладиевых катализаторов путем введения добавок. Здесь мы упомянем активацию платины добавкой палладия [61] при каталитическом гидрировании кетонов и активацию палладия или платины добавкой малых количеств FeCl_3 при восстановлении альдегидов [232].

Действие ядов на платину (а также и палладий) было открыто очень давно: уже в 1824 г. Турнер обнаружил, что H_2S , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ и CS_2 отравляют платиновые катализаторы. Фарадей установил, что жир, а также некоторые газообразные вещества (CO) сильно замедляют или вовсе останавливают реакцию гремучего газа на платине.

Из многочисленных более поздних работ, касающихся действия ядов на платиновые катализаторы, наибольшего внимания заслуживают работы Бредига с сотрудниками [86], изучивших влияние разнообразных веществ на активность платины при разложении H_2O_2 и ряде других реакций. Прежде всего этими авторами было показано, что кинетические кривые для реакций в присутствии и в отсутствие яда одинаковы, т. е. что кинетический порядок реакции в обоих случаях один и тот же. Далее, Бредиг и Икеда [86] предложили для суждения о специфичности действия каталитических ядов на платину ввести относительные числа, показывающие, при каком разбавлении яда (в литрах на 1 мол) активность платинового контакта снижается вдвое. Они определили ряд этих чисел: наиболее сильным ядом является синильная кислота, для которой число разбавления составляет 21 000 000. Затем следуют: иод—7 000 000, ртуть—2 500 000, сероуглерод, гипосульфит, CO , P , анилин—по 30 000, бром—23 000, HCl —3 100, щавелевая и мышьяковистая кислоты, NH_4Cl и др.—900.

На рис. 1 и 2 показаны результаты опытов по гидрогенизации олеиновой кислоты в присутствии некоторых ядов, проведенных Макстедом [150]. Спектры проводились при одинаковых условиях и одинаковых концентрациях катализатора в жидкой фазе. На рис. 1 показана абсорбция водорода во времени в отсутствие и в присутствии ядов (Hg, As). Здесь также видно, что характер кинетических кривых сохраняется. Перегиб кривой отвечает моменту полной гидрогенизации олеиновой кислоты.

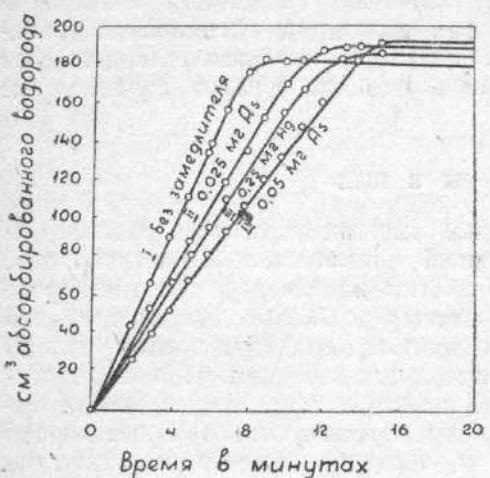


Рис. 1. Влияние ядов на катализическую активность платины

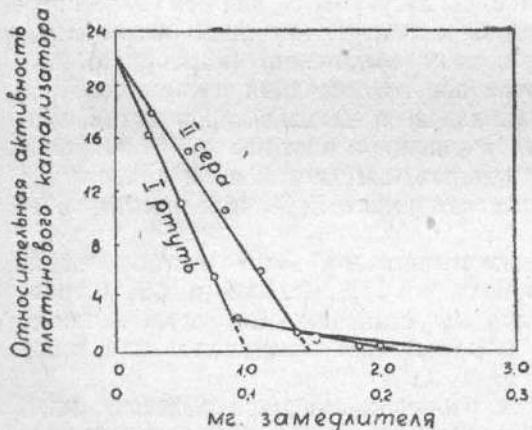


Рис. 2. Действие ядов на платиновые катализаторы

ния, а реагирующие вещества должны представлять собой сложную задачу.

Иногда удается регенерировать отравленный (например серой или сернистыми соединениями при гидро- и дегидрогенизации) платиновый или палладиевый катализатор, не растворяя металла. Это достигается попаренным окислением и восстановлением катализатора. Однако во многих случаях, как это видно из перечня ядов, приведенного выше, этот метод не применим и приходится прибегать для регенерации катализатора к растворению платины или палладия и повторному приготовлению контакта.

С точки зрения чувствительности к катализитическим ядам смешан-

иной кислоты. На рис. 2 представлены кривые, характеризующие соотношение активности (скорости поглощения H_2) и концентрации яда (Hg, S). Активность катализатора сначала резко падает по линейной зависимости до известного предела, за которым дальнейшее увеличение концентрации яда оказывается уже слабо, также сохраняя линейную зависимость. Аналогичные результаты Макстед получил и для других ядов, а также для катализа палладием.

Следует подчеркнуть, однако, что линейная зависимость между активностью катализатора и активностью яда обнаружена далеко не для всех реакций.

Интересные наблюдения по поводу отравления мышьяком платиновых контактов были сделаны в лаборатории красочных заводов Гехст [253]. Оказывается, что мышьяковое отравление уменьшается в том случае, если в реагирующих газах присутствует влага.

Отравление катализаторов может происходить как в случае загрязнений, содержащихся в реагирующих веществах, так и при приготовлении катализаторов. Поэтому приготовление катализаторов должно производиться с максимальными предосторожностями против отравления, подвергаться тщательной очистке, что зачастую представляет собой сложную задачу.

ные катализаторы имеют ряд преимуществ, так как носители или вторые компоненты сами также адсорбируют яд и тем самым сохраняют не затронутой ядом часть поверхности благородного металла.

IV. СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПЛАТИНОВЫХ И ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Выше мы уже неоднократно отмечали, что физическое состояние и структура катализаторов имеют первостепенное значение как факторы, определяющие каталитическую активность и адсорбционную способность контактов. Структура катализаторов определяется вполне удовлетворительно с помощью рентгенографического метода. К сожалению, до настоящего времени еще нет достаточно точных методов, которые позволили бы с большой степенью точности разобраться в структуре поверхности катализаторов, поэтому обычно приходится ограничиваться определением кристаллической системы, параметров кристаллической решетки и степени дисперсности. Подавляющее большинство работ по изучению катализа на платине и палладии посвящено кинетике и механизму реакций, и очень немного исследований проведено по изучению структуры и связи между ней и свойствами катализаторов.

Несмотря на немногочисленность работ последнего типа, получены весьма интересные результаты. Так, впервые Кларк указал на немонотонное изменение активности платиновых катализаторов с увеличением степени их дисперсности. Количественно этот результат был получен при изучении разложения H_2O_2 на ряде препаратов платины, приготовленных различными методами, Леви и Хаардт [144]; дисперсность препаратов, исследованных ими, варьировалась в пределах 4,8—11,27 μ (48—112,7 Å). Ими было найдено, что каталитическая активность возрастает с увеличением удельной поверхности сначала быстро, затем медленнее и при удельной поверхности порядка 3000 см² на 0,01 г Pt скорость реакции становится постоянной. Данков и Кочетков [9] приготовили препарат платины большей дисперсности — около 25 Å, применив специальный метод приготовления; активность этого препарата, как и остальных (дисперсность 40—50 Å), была проверена на реакции гидрирования этилена. По своим данным и экстраполированным данным Леви и Хаардта, Данков и Кочетков построили кривую зависимости активности платины от степени дисперсности, имеющую острый максимум в области 40—50 Å. Левая ветвь кривой быстро падает; нулевая активность лежит в области около 20 Å (рис. 3).

При исследовании катодно-распыленных металлов Бредиг и Аллонио [84] обнаружили отсутствие активности при гидрировании этилена при низких температурах, связывая это явление с расширением кристаллической решетки вследствие внедрения в нее водорода.

Я마다 [126] подверг рентгенографическому исследованию палладий, обработанный водородом, и также нашел, что при адсорбции H_2 палладием образуется твердый раствор.

Исследование было подвергнуто также структура платиновых катализаторов на носителях. Томсон [224] и Финч с сотрудниками [224] нашли, что платинированный азбест дает рентгенограмму только азбеста. Ричардс [192] уточняет эти данные, указывая, что при малых концентрациях

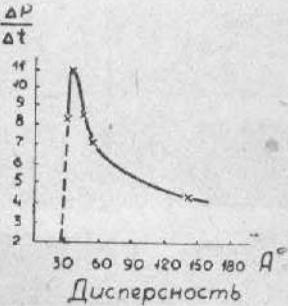


Рис. 3. Зависимость активности платины от дисперсности

платины на рентгенограмме получаются только линии решетки азбеста, но после многократной повторной обработки азбеста (как показали его опыты—при 28-кратной) платиновыми солями появляются линии кристаллической платины.

Повидимому, платина сначала отлагается в трещинах азбеста, а при дополнительном платинировании появляются новые участки, покрытые платиной. Размеры зерна последней, по данным Ричардса, варьируют в пределах 15—30 Å, т. е. ребро кристалла содержит 4—8 элементарных ячеек.

При определении структуры платинированного угля, приведенной автором настоящей статьи [63; 64], на рентгенограммах обнаружилась обратная картина: несколько препаратов катализаторов дали одинаковый результат — хорошо выраженную решетку платины и полное отсутствие линий угля (рис. 4).

Рентгенографическое определение структуры платины на оксидах алюминия, также проведенное автором [64], показало, что в этом катализаторе содержатся кристаллические модификации обоих компонентов и что деформация кристаллической решетки платины в этом случае отсутствует в отличие от некоторых препаратов платины на угле.

Относящиеся сюда данные приведены в табл. 3. Параметр чистой платины $a=3,905$ Å (гранецентрированная кубическая решетка).

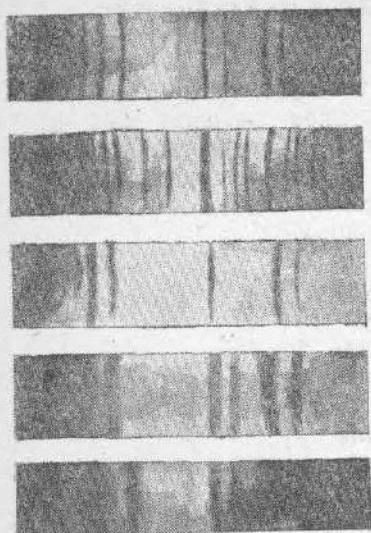


Рис. 4

Таблица 3

Катализатор	Параметр a
Pt-Al ₂ O ₃	3,904 Å
Pt-уголь, осажд. $\text{HC} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{O}$	3,900 Å
Pt-уголь } Разл. H_2PtCl_6	3,861 Å
Pt-уголь } нагреванием	3,860 Å

Сопоставление данных, имеющихся по вопросу о дисперсности платиновых катализаторов, показывает, что метод приготовления является одним из важнейших факторов, определяющих размеры первичных кристаллов (табл. 4). Существенное влияние на дисперсность оказывает и носитель, на что указывает практическое совпадение дисперсности препаратов платины на угле, приготовленных различными методами.

Приведенные данные показывают, что дисперсность платины на носителях больше, чем дисперсность чистой платины, что имеет существенное значение для катализа.

Хотя зависимость активности катализаторов от их структуры и показана с достаточной очевидностью, следует отметить, что эта зависимость характерна для отдельных типов реакций, а при переходе от одного из

них к другому она может меняться довольно сильно, как это показали исследования автора по гидро- и дегидрогенизации на никеле¹.

Таблица 4

Дисперсность препаратов платины, приготовленных различными методами

Катализатор	Способ приготовления	Дисперсность	Автор
Pt-чернь Гереуса	—	69,3 Å	Леви и Хардт
Pt-чернь	Осаждена на холода из 5%-ного раствора H_2PtCl_6 алюминиевыми стружками	48,0 Å	
Pt-чернь	Осаждена при нагревании алюминием из кислого раствора H_2PtCl_6	52,8 Å	Те же
Губчатая Pt	Получена разложением $(NH_4)_2PtCl_6$ при 320°	112,7 Å	
Губчатая Pt	Как предыдущий препарат, но повторно нагрет до 250°	90 Å	П. Д. Данков и А. А. Кочетков
Pt-чернь	По Фейлгену, но при T° никке—5°	25—30 Å	
Pt-чернь	По Фейлгену, но при T° 0—5°	40 Å	А. М. Рубинштейн
Pt-Al ₂ O ₃	Термическое разложение H_2PtCl_6 на Al_2O_3 и восстановление H_2	38 Å	
Pt на угле	Осаждение $HC\begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown H \end{matrix}$ в щелочном растворе	26,8 Å	А. М. Рубинштейн
Pt на угле	Термическое разложение на активном угле	27 Å	
Pt на азбесте	Термическое разложение	(26,8 и 27 Å)	А. Ричардс
		15—30 Å	

Таблица 5

Металл	Метод приготовления	Газ	Объем газа, адсорбированный одним объемом металла при		
			25°	110°	218°
Палладий	Восстановление водородом при 125°	H_2 CO_2 CO O_2	753,25 0,05 14,40 11,50	540,5 0,05 14,40 11,50	— — — —
Губчатая платина	Прокаливание	H_2 CO_2 CO O ₂	4,05 0,05 0,20 0,05 1,90	4,50 0,05 0,85 0,05 2,80	4,90 0,05 0,45 0,5 4,30
Платиновая чернь	Восстановление раствора формиатом натрия	H_2 CO_2 CO C_2H_4 O_2	6,85 1,70 18,0 7,70 26,50	6,0 0,85 19,70 6,0 26,1	— — — — —

¹ А. М. Рубинштейн, Изв. АН СССР, 1940, № 1, 136, 144.

Тейлор, Кистяковский и Перри [223] на реакциях окисления $\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2$ и $\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3$ и гидрирования этилена показали, что на препаратах одинаковой дисперсности результаты, получаемые для первых двух реакций, совпадают, а для последней отличаются от первых; отсюда также вытекает зависимость активности от типа проводимой реакции.

Для катализа имеют чрезвычайно большое значение адсорбционные свойства катализаторов и особенно адсорбционная способность к газам и парам. Эта способность тесно связана со степенью дисперсности катализаторов, т. е. с их структурой.

Как показывает табл. 5¹, способ приготовления катализатора (платина) оказывает заметное влияние на его адсорбционную способность. Из этих же данных видно, насколько различно протекает адсорбция различных газов.

Как показано выше, существует множество методов выделения платины и палладия. В связи с этим и адсорбционная способность может варьировать в пределах, значительно более широких, чем это вытекает из данных табл. 5.

Влияние температуры оказывается наиболее сильно у палладия при адсорбции водорода; в других случаях оно менее заметно.

Нанесение металла на носитель приводит к увеличению адсорбции и к большей устойчивости адсорбции при повышении температуры, чем в значительной мере и объясняется обычно более высокая активность катализаторов на носителях.

Вследствие специфичности адсорбции на таких металлах, как плата, палладий, никель и др., большая часть адсорбционной емкости насыщается уже при сравнительно низких давлениях — порядка 0,5—1 мм ртутного столба (при $t=25^\circ$).

Интересные цифры, характеризующие адсорбционную способность различных металлов к водороду, приводят Нейманн и Штрейнц [162]:

Pd-чернь	Pt-губка	Au	Fe	Ni	Cu	Al	Pb
502	49,3	46,3	19,2	17,6	4,5	2,7	0,15

Сразу же обращает на себя внимание исключительно высокая адсорбционная способность палладия. Однако поразительна не столько эта исключительная адсорбционная способность, а то, что она сохраняется неопределенно долгое время, тогда как у платины и остальных металлов платиновой группы она также может быть достигнута, но сохраняется очень непродолжительное время.

Расплавленный палладий адсорбирует значительно меньше водорода, так как при застыании в атмосфере H_2 он не растрескивается. Измерение равновесия окклюзии H_2 плотным палладием при различных температурах произвел Зиверс [205]. Полученные им результаты представлены на рис. 5. При понижении температуры адсорбция увеличивается. Кроме того, по этому же графику видно, что чистый, не содержащий примесей палладий адсорбирует большие объемы водорода, чем содержащий примеси (в скобках указаны объемы H_2 , адсорбированные палладием, содержащим примеси).

Рис. 5. Адсорбция водорода палладием при различных температурах

Пааль и Герум [175] установили, что коллоидальный палладий в форме гидрозоля адсорбирует 2952 объема водорода на 1 объем металла.

¹ По данным Тейлора и Бэрнса, J. Am. Ch. Soc., 43, 1273, 1920.

В связи с этим Паалю и Амбергеру удалось превратить коллоидальный палладий в коллоидальный гидрид палладия [172].

Ряд исследователей, занимавшихся изучением адсорбции, или, вернее, окислозии водорода палладием, пришел к заключению, что наряду с адсорбцией происходит также образование гидридов. Этой точки зрения придерживались, например, Труст и Отефель [226], полагавшие, что при действии водорода на палладий образуется семигидрид состава Pd_2H ; для обычных температур считают вероятным существование неустойчивого гидрида $PdH_2 \rightleftharpoons Pd + H_2$, а для области температур 80—180° — гидрида PdH_4 . Еще раньше [81] указывалось на существование гидрида Pd_3H_2 . Однако подробное изучение влияния давления и температуры на растворимость H_2 в палладии, проведенное Хойтсема [122], показывает, что далеко не всегда можно говорить об истинных химических соединениях — гидридах палладия, часто более правильно принять образование твердых растворов H_2 в палладии. Действительно, при рассмотрении данных, полученных Хойтсема (рис. 6), видно, что изотермы растворимости имеют симметричный ход и что каждая из них содержит три области: 1) область повышения растворимости с повышением давления H_2 , 2) стационарная область и 3) область повторного повышения давления с увеличением концентрации растворенного водорода. Образование гидридов опровергается Хойтсема на основании этих данных тем, что стабильные части кривых уменьшаются с повышением температуры и заканчиваются не при одной и той же концентрации H_2 . Хойтсема считает, что отрезки AB изотерм соответствуют одному (α), а C другому (β) твердому раствору, смешиваемость которых при обычных условиях мала, но увеличивается при повышении температуры.

Адсорбция других газов — O_2 , CO и CO_2 — недавно была изучена МакКиннеем [153]. Соответствующие данные представлены графически на рис. 7.

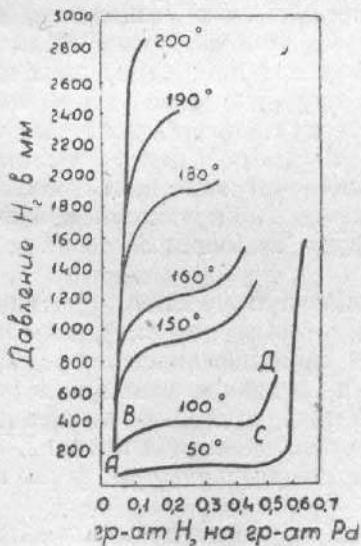


Рис. 6. Влияние давления на растворимость H_2 в Pd

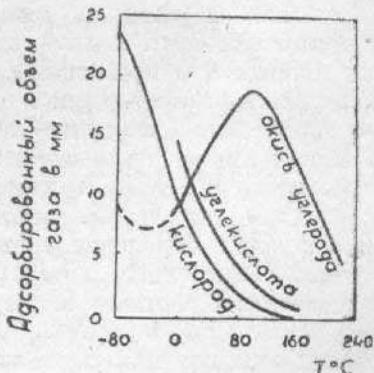


Рис. 7. Адсорбция O_2 , CO_2 и CO на палладии

Адсорбция O_2 и CO_2 резко понижается при повышении температуры; даже при -80° она во много раз слабее, чем адсорбция водорода при высоких температурах. Более сложно протекает адсорбция окиси углерода, возрастающая в области 0 — 100° и падающая в пределах 100 — 220° .

Наибольшее значение, естественно, имеет адсорбция O_2 , так как палладий применяется для реакций окисления так же, как и платина. В ряде

работ показано, что логарифмическая зависимость адсорбции кислорода платиной по времени изображается линейным графиком. Темпера́дия адсорбции кислорода платиной, как показали Монд, Рамзай и Шильдс [157], близка к температуре образования окиси платины.

Существенно отметить, что ряд веществ, являющихся каталитическими ядами, в то же время являются замедлителями адсорбции и окклюзии водорода. Так, Пааль и Гартманн и некоторые другие авторы нашли, что насыщенный H_2 палладий выделяет H_2 при действии ртути; палладий, отравленный ртутью, теряет способность к окклюзии. Замедляющее действие оказывает также окись углерода, сероводорода и ряд других веществ. Макстед нашел, что при адсорбции H_2S образуется комплекс Pd_4S , т. е. что каждый атом серы парализует активность четырех атомов палладия.

Мы затронули наиболее важные с точки зрения катализа случаи адсорбции, так как и платина и палладий применяются в гетерогенном катализе почти исключительно для реакций окисления, гидрирования (восстановления) и дегидрирования. Особенно широкое и разнообразное применение платиновые и палладиевые катализаторы находят в органической химии: в этой области насчитываются тысячи исследований. Ниже мы рассмотрим важнейшие и типичные примеры реакций на платине и палладии, показывающие широчайшие возможности их использования.

V. ПРИМЕНЕНИЕ ПЛАТИНЫ И ПАЛЛАДИЯ В НЕОРГАНИЧЕСКОМ КАТАЛИЗЕ И ОСНОВНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Известен ряд реакций неорганических веществ, в которых платина и палладий являются катализаторами. Одной из наиболее подробно изученных реакций этого типа является катализ гремучего газа [3; 10; 56], открытый еще в начале прошлого столетия. Описаны также реакции восстановления некоторых неорганических веществ в присутствии палладия, например, восстановление трехвалентного железа, восстановление иода и хлора в соответствующие галоидоводородные кислоты [109]. Много работ было посвящено изучению разложения перекиси водорода различными видами платины и палладия. Однако все эти реакции, из которых некоторые сыграли большую роль при изучении кинетики контактных реакций, имеют весьма ограниченное применение и практическое значение. В связи с этим мы только кратко упоминаем здесь об этих процессах и переходим к процессам, имеющим за собой долголетнее промышленное применение.

Неорганические каталитические процессы с участием платины (палладий может также применяться в некоторых случаях), завоевавшие почетное место в основной химической промышленности, представляют собой реакции окисления, являющиеся фундаментальными в неорганической химии: окисление сернистого газа в серный ангидрид стало важнейшим современным методом производства серной кислоты, а окисление аммиака в азотную кислоту представляет одну из форм использования атмосферного азота.

В обоих этих случаях первоначальные варианты промышленных процессов были основаны на применении, главным образом, платины; однако в связи с дороговизной этого металла и с необходимостью тщательной очистки реагирующих веществ от каталитических ядов разрабатывались также и другие контакты. Например, для производства серной кислоты в последнее время широко применяются катализаторы из пятиокиси ванадия с активаторами (ряд сернокислотных заводов в СССР работает на таких контактах) или из окиси железа (маннгеймовский контакт, пиритные огарки). При окислении аммиака применяются катализаторы из окиси железа, активированные окисью меди или окисью висмута; иногда в ка-

честве активаторов применяются окислы редкоземельных металлов — тория и церия — или комбинации перечисленных окисей. Запатентованы также кобальтовые катализаторы, дающие до 90% выхода окислов азота при окислении аммиака при 750°. По сравнению с платиной эти контакты имеют недостаток, заключающийся в необходимости проведения процессов при более высокой температуре. Таким образом, платиновые контакты сохранили и до настоящего времени свое значение для производства серной кислоты и окисления аммиака.

1. Контактное производство серной кислоты

Около 60 лет прошло с тех пор, когда был заявлен первый патент на окисление SO_2 в SO_3 , прежде чем стало возможным промышленное осуществление контактного сернокислотного процесса. Филлипс [189] описал в своем патенте получение серного ангидрида пропусканием смеси сернистого газа с воздухом над нагретой тонко раздробленной платиной. Однако, несмотря на кажущуюся простоту процесса, реализация его оказалась невозможной, несмотря на ряд попыток и исследований в этой области, явившихся промежуточными этапами, подробнее останавливаться на которых мы здесь не будем. Достаточно указать, что в этот период было установлено, что сернокислотный процесс можно вести с помощью платины на носителях, в частности, на платинированном азбесте, впоследствии действительно нашедшем применение в сернокислотной промышленности. Очень важные выводы сделал относительно обсуждаемой реакции Дикон, работавший с медными катализаторами¹. Дикон обратил серьезное внимание на обратимость реакции $\text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{SO}_3$ и тем самым подчеркнул необходимость подробного изучения кинетики этой реакции и на желательность проведения реакции при относительно низкой температуре. Он отметил также, что перегрев катализатора приводит к потере активности, так же как и действие загрязнений, содержащихся в реагирующих газах.

В 1875 г. Винклер опубликовал статью «О переводе сернистой кислоты в серный ангидрид контактным путем для получения дымящей серной кислоты», а несколько позже Баденская анилино-содовая компания осуществила в промышленном масштабе контактное сернокислотное производство, базируясь на результатах кинетических исследований, проведенных Книтчем. Экспериментальное изучение равновесия реакции и определения его константы

$K_p = \frac{P_{\text{SO}_3}}{P_{\text{SO}_2} \cdot P^{\frac{1}{2}}_{\text{O}_2}}$

было произведено рядом авторов, в частности Книтчем [135, 136], Боденштейном и Полем [75], Бодлендером и Коппеном [76]. Эти исследования показали необходимость проведения превращения $\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3$ при возможно более низкой температуре, во всяком случае ниже 500°. Медленная реакция начинается на платине при 100°, а при 350° реакция протекает уже быстро. В значительной мере этим объясняется то, что платина в качестве сернокислотного контакта не утратила своего значения, несмотря на наличие более дешевых и более стойких по отношению к ядам контактов.

При сернокислотном производстве контактным способом применяют платину на различных носителях. Выше уже указывалось, что еще до осуществления промышленного производства серной кислоты была установлена применимость платины на азбесте в качестве катализатора. Хольмс, Рамзай и Эльдер [123] установили, что платина, отложенная на силикагеле, дает лучшие результаты при окислении $\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3$ и более активна, чем платина на азбесте. В качестве носителей применяют

¹ Английский патент 753 (1871), 1682 (1871) и 1908 (1871).

ся также кремнезем, огнеупорный керамический бой [2] и некоторые сульфаты (например магния и бария) или фосфаты (например кальция, железа, марганца и т. п.).

Особенно большое значение в сернокислотном процессе приобрел контакт Грилло-Шредера [111], приготовление которого описано выше. Следует принять во внимание, что этот контакт открыл новую возможность, новый принцип приготовления катализаторов платиновой группы на растворимом носителе. Таким образом, возможности использования в качестве носителей не ограничиваются одним сульфатом магния.

Платиновые контакты на растворимых носителях оказываются достаточно активными для сернокислотного процесса уже при содержании всего лишь 0,1% платины, поэтому их обычно приготовляют с содержанием платины не более 1%.

Не исключена возможность применения для окисления сернистого газа платинированной платины [10], хотя, по вполне понятным соображениям, такой контакт и не имеет преимуществ перед другими.

Большой интерес представляют исследования Агадурова и Бродовича [2], посвященные изучению контактирующей способности носителей, применяемых для приготовления платиновых катализаторов. Эти авторы изучали действие азбеста, кремнезема, силикагеля, сульфата магния, керамического боя и других материалов и нашли, что во всех случаях контактирование имеет место и в отсутствии платины, т. е. что все эти носители не являются инертными по отношению к процессу, осуществляющему на платиновом катализаторе.

Моррис и Рейерсон [159] получили хорошие выходы серного ангидрида, проводя окисление сернистого газа над палладием, нанесенным на силикагель. Однако можно считать установленным, что из всех металлов платиновой группы наибольшую активность в этой реакции проявляет сама платина. С этой точки зрения интересны данные Вэлера [250], сопоставившего активность платины, иридия и палладия (табл. 6).

Таблица 6
Активность платины, иридия и палладия при окислении сернистого газа

Темпера- тура °C	Количество SO ₃ (в % от равновесия), образовавшегося в присутствии		
	платины	иридия	палладия
400	99	—	—
450	99	27	0
500	99	63	11
550	99	82	29
600	98	85	40
650	88	77	71
700	80	64	79
750	69	60	71

Из этих данных видно, что оптимальная температура для окисления на иридии (600°) на 200° выше, чем для окисления на платине (400°), а для палладия она выше на 300°, причем выходы серного ангидрида значительно ниже.

Не входя в детали технологической схемы и схемы контактной установки, отметим, что контактный процесс производства серной кислоты на платиновых катализаторах состоит из трех стадий: 1) очистки газов, по-

ступающих в конвертер, от мышьяка и других примесей, 2) окисления сернистого газа в конвертере и 3) улавливания серного ангидрида.

Очистка газов производится различными способами. Баденская анилино-содовая компания предложила очистку путем введения водяного пара в смесь газов и постепенного охлаждения, сопровождаемого барботированием смеси через башни, орошающие водой или разведенной серной кислотой. Примеси, увлекаемые конденсирующимся паром, вымываются в этих башнях. В тетелевской технологической схеме очистка производится сухой фильтрацией газов.

Окисление сернистого газа происходит в конвертерах, состоящих из ряда труб, наполненных катализатором, заключенных в общий кожух, пространство между которым и трубами представляет собой теплообменник. Схемы некоторых типов реакторов показаны на рис. 8. Распределительное устройство для ввода газа (рис. 8, а, схема BASF) позволяет регулировать предварительный подогрев реагирующих газов путем изменения соотношения их количеств, поступающих через различные вентили (V , V_1 и V_2). Более простая схема (тетелевская) изображена на рис. 8, б.

Реакция экзотермична, и выделяющегося тепла совершенно достаточно для поддержания необходимой температуры контакта.

Улавливание серного ангидрида производится с помощью 97—98%-ной серной кислоты, так как с водой или серной кислотой меньшей концентрации образуются стойкие туманы, легко проходящие через поглотительные башни.

2. Окисление амиака в азотную кислоту

В 1823 г. Дюлонг и Тенар [99] сделали наблюдение, оказавшееся важным при разработке способа получения азотной кислоты или амиака. Эти исследования установили, что амиак при сильном нагревании разлагается и что температура его разложения снижается в присутствии ряда металлов и, в частности, платины.

В 1839 г. Кюльман [140] описал окисление амиака следующим образом: «если пропустить ток газообразного амиака, смешанного с воздухом, через стеклянную трубку, наполненную губчатой платиной, то на холода реакция не идет. При 300° платина, особенно при избытке воздуха, начинает нагреваться и постепенно раскаляется докрасна, причем в большом количестве выделяются пары азотной и азотистой кислот».

Экзотермичность обратной реакции — восстановления окислов азота — была установлена Кюльманом раньше [141].

В этом процессе огромную роль играет время контактирования, заслуга определения которого, а вместе с тем и разработка современного способа окисления амиака принадлежит Оствальду. Оствальд и Брауэр [168] учли наблюдения Дюлонга и Тенара и рассматривали реакцию окисления амиака как сложный процесс, конечными продуктами которого являются окислы азота и элементарный азот. Подбор катализатора и условий реакции позволяет ускорить реакцию окисления, оставив незатронутой побочную реакцию — разложение с выделением азота. Оствальд указывает

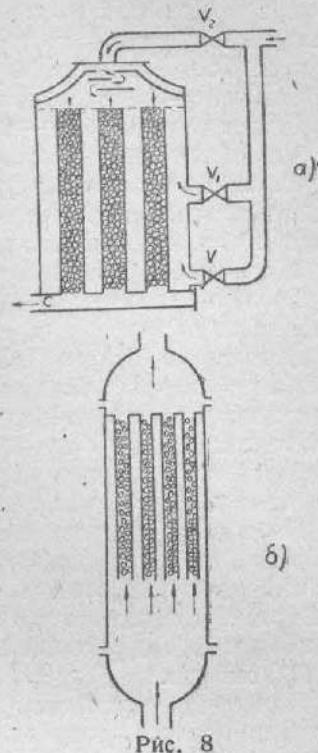


Рис. 8

в качестве оптимального времени контактирования 0,01 сек. Начальная температура реакции 300° ; дальше платина нагревается за счет теплоты реакции до красного каления.

Нейман и Розе [165] изучили влияние скорости тока газа, избытка кислорода и температуры на процесс окисления аммиака на платиновых контактах. Так, при 450° при контакте — плотной платиновой сетке ($3\,000$ меш/ см^2) с действующей поверхностью $3,32 \text{ см}^2$ — оптимум лежит при содержании 6—7 объемных процентов аммиака в смеси при скорости пропускания воздуха $19,8$ — 23 л/час и аммиака $1,27$ — $1,74 \text{ л/час}$. При этом выход окиси азота составляет $95,8$ — $96,1\%$.

Оптимальной температурой процесса является 450 — 550° , в этом интервале температуры выход окиси азота максимальен, а выделение элементарного азота минимально.

В качестве катализаторов для окисления аммиака применяют, главным образом, компактную платину в форме сеток, фольги или жести, перфорированных муфт.

Оствальд и Брауэр [168] применяли в качестве катализатора платинированную платину; Оствальд [169] предложил также контакт из параллельных пластинок платины, расположенных под углом к направлению потока газа. Наряду с простым сетчатым контактом был предложен многослойный сетчатый контакт [182] и интересный с конструктивной стороны сетчатый контакт, нагреваемый электрическим током.

По поводу влияния степени чистоты платины, из которой изготовлен контакт, на его активность в литературе имеются противоречивые данные. Так, Ландис [142] считает, что примесь иридия к платине действует вредно, а Перлей [182] нашел, что $99,5\%$ -ная платина дает одинаковые результаты с платиной, содержащей $1,08\%$ родия, $0,28\%$ иридия, $0,12\%$ палладия и $0,32\%$ железа.

Конвертер, предложенный Оствальдом, состоит из конических верхней и нижней частей, соединенных с тремя прямоугольными секциями, разделенными перфорированными перегородками. В этих секциях газ перемещивается до полной гомогенности перед поступлением на контакт, состоящий из одной или нескольких платиновых сеток.

Для интенсификации производства азотной кислоты окислением аммиака были сделаны попытки применения кислорода, вместо воздуха, требующие особой конструкции аппаратуры ввиду опасности взрывов аммиачно-кислородных смесей.

О применении неплатиновых контактов для окисления аммиака уже было сказано выше, так же как и об их преимуществах и недостатках по сравнению с платиной.

VI. КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРИСУТСТВИИ ПЛАТИНЫ ИЛИ ПАЛЛАДИЯ

Специфической особенностью платины и палладия как катализаторов окисления органических соединений является их «жесткое» действие, при водящее, главным образом, к продуктам полного сгорания. В связи с этим вопрос о применении платины и палладия в окислительном катализе может рассматриваться под двумя углами зрения: 1) применение их для получения соединений высшей степени окисления, чем исходные, и 2) применение в анализе.

Рассмотрим сначала немногочисленные данные, относящиеся к окислению, сопровождающему образование продуктов неполного сгорания.

Низшие парафиновые углеводороды подвергаются при действии воздуха или кислорода в присутствии платины или палладия полному сожжению с образованием CO_2 , однако высшие углеводороды — парафин — могут быть окислены в жирные кислоты. Как указывает Кельбер в ряде па-

тенгов [131], для этой цели в качестве катализаторов наиболее пригодны платиновые металлы, четырехокись осмия и соединения марганца.

Попытки окисления метана в формальдегид в присутствии платиновых контактов были сделаны Медведевым [55], однако никаких преимуществ по сравнению с другими катализаторами при этом получено не было.

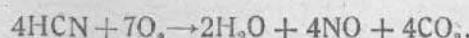
При окислении ароматических углеводородов над платиной или палладием обычно происходит полное сгорание. Тем не менее описано окисление озоном, вместо воздуха или кислорода, при котором образуются кислород-содержащие производные углеводородов. Как указано в соответствующем патенте [254], эту реакцию рекомендуется проводить при повышенном давлении в присутствии веществ, способных окклюдировать кислород, например платиновой черни или платинированного азбеста. Процесс оказывается пригодным и для окисления неароматических углеводородов.

Кокильон [9] обнаружил при пропускании паров толуола в смеси с воздухом через трубку, содержащую накаленную платиновую проволоку, небольшие количества бензальдегида в продуктах реакции. В следующей работе, посвященной окислению ароматических углеводородов, Кокильон установил, что для неполного окисления платина более пригодна, чем палладий.

Окисление спиртов протекает на платине и палладии очень легко. Однако обстоятельством, осложняющим эту реакцию, является легкость разложения альдегидов на этих металлах с выделением окиси углерода и парабина, содержащего на 1 атом углерода меньше, чем исходная молекула спирта. Уже в 1820 г. Деберейнер открыл окисление спирта на холода в присутствии платиновой черни с образованием альдегида и кислоты. Позднее Штрекер [220] подтвердил наблюдения Деберейнера, но отметил, что при этой реакции часто происходят взрывы. Гофман [122] наблюдал образование формальдегида при беспламенном сжигании метилового спирта воздухом на раскаленной платиновой спирали, а Трилла [225] в ряде статей и патентов описал способ получения формальдегида с платиновым контактом. Как известно, окисление метанола в формальдегид очень хорошо идет на меди. Орлов, доказавший математическим и термодинамическим анализом обратимость окисления спиртов на платине и меди [60], предложил для этих реакций окисления, протекающих с большим выделением тепла, «зажигательные капсюли» или «контактные запалы» [58], представляющие собой платиновые катализаторы, вызывающие разогревание реагирующих веществ вследствие частичной реакции на платине; таким путем разогревается и вводится в действие вся масса основного катализатора (меди). Плодотворность этой идеи иллюстрируется тем, что в патентной литературе можно встретить множество заявок на такие контактные запалы (*Entzündungsmittel*) различного состава.

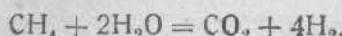
Описанные выше платиновые или палладиевые контакты на керамиковых носителях [3] оказываются пригодными для окисления спиртов уже на холода.

Из других реакций окисления отметим изученное Нейманом и Манке [64] окисление синильной кислоты, протекающее при 700° с 90—91% выходом окиси азота по уравнению



Хотя температурный оптимум по выходу окислов азота лежит вблизи 700°, полное использование HCN наблюдается уже при 600°.

Далее, Дифенбахер и Мольденгауэр [96] запатентовали конверсию метана с водяным паром путем нагревания в присутствии различных катализаторов — Ni, Co или Pt в виде сеток. Эта реакция имеет значение как источник получения водорода из метана. Она протекает по уравнению



Реакции полного сожжения на платине и особенно на палладии послужили фундаментом для разработки метода анализа газов. Деви [94] открыл явление поверхностного сожжения газов при невзрывных концентрациях на нагретой платиновой проволоке и обнаружил, что водород сгорает при этом быстрее, чем остальные горючие газы. Генри [119] подробно изучал избирательное сожжение на платине и установил, что CO сгорает легче, чем H₂, так как в смеси этих газов с кислородом 80% последнего расходуется на сожжение CO и только 20% на сожжение H₂. Он объяснил это явление отравлением платины для окисления водорода. Далее, Генри установил, что в смеси CO и H₂ с углеводородами можно оставить последние при сожжении на платиновом контакте незатронутыми: при известных условиях сгорают только CO и H₂. Эти исследования послужили основой для разработки методов газового анализа путем использования избирательного действия платины и палладия при окислении. Гемпель [118] показал, что метан в смеси с кислородом не сгорает в присутствии палладиевой или платиновой спиралей при температурах до 200°, тогда как водород сгорает быстро уже при 100°. Такие температурные режимы сохраняются и теперь при газовом анализе.

Следует отметить, что вопрос о начальной температуре горения метана в присутствии палладия обсуждался неоднократно; различные исследователи в зависимости от применяемой формы катализатора и неодинаковой степени точности определения температуры получали разноречивые данные. Так, Несмелов [57] указывает в качестве начальной температуры горения метана на палладии 150°, Филлипс [186] — 405°, а Кокильон [91] работал при температуре красного каления.

Заканчивая рассмотрение реакций окисления органических соединений на платине и палладии, нужно констатировать, что оба эти металла не нашли широкого применения в промышленных процессах (за исключением случаев применения контактных запалов), так как существует множество катализаторов — преимущественно окислов металлов 5—8-й группы периодической системы, а из металлов — серебро и медь, более пригодных для этой цели.

VII. ПРИМЕНЕНИЕ ПЛАТИНЫ И ПАЛЛАДИЯ В ДЕГИДРОГЕНИЗАЦИОННОМ КАТАЛИЗЕ

Дегидрогенизационный катализ, т. е. катализ с отщеплением водорода, способен претерпевать органические соединения разнообразных типов и классов. Наиболее яркие примеры дегидрогенизационного катализа мы находим у спиртов и некоторых циклических углеводородов. Наряду с некоторыми другими металлами платина и палладий являются прекрасными дегидрирующими катализаторами.

Следует отметить, что заслуга разработки области дегидрогенизационного катализа углеводородов принадлежит акад. Н. Д. Зелинскому, открывшему эту реакцию и детально разработавшему ее совместно со своими учениками. А в области дегидрогенизационного катализа, как это будет видно из дальнейшего изложения, наибольший интерес представляют именно реакции углеводородов, так как они позволили глубоко вникнуть в химическую природу и состав нефти и вместе с тем открыли широкие возможности в отношении обогащения нефтяных фракций ароматическими углеводородами.

Разработке дегидрогенизационного катализа углеводородов предшествовало изучение реакций отщепления водорода спиртами, к краткому рассмотрению которого мы перейдем.