

АКТИВИРОВАННАЯ АДСОРБЦИЯ ВОДОРОДА НА УГЛЕ И ЕЕ ВЛИЯНИЕ НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ УГЛЯ

Р. Бурштейн и П. Каштанов

Для выяснения химических свойств водорода, поглощенного на угле при высокой температуре, нами были исследованы реакции: пара-орто-превращение водорода¹ и гидрирование этилена.

В этих опытах уголь обезгаживался при температуре 950° в течение 48 час. в тех случаях, когда уголь до обезгаживания находился в соприкосновении с воздухом, а в тех случаях, когда с поверхности удалялся активированно адсорбированный водород, обезгаживание производилось в течение 12—15 час.

Пара-орто-превращение водорода

Как показали исследования Бонгефера, Фаркаса и Гартека², на поверхности угля возможны два различных процесса превращения одной модификации водорода в другую: один процесс, протекающий при низких температурах, и второй, протекающий при высоких. Первый процесс эти авторы рассматривают как мономолекулярное превращение водорода в поверхностном слое, которое происходит подобно превращению в присутствии парамагнитных веществ. Это приводит к предположению, что поверхность угля содержит парамагнитные центры. Второй процесс, по этим авторам, идет через активированную адсорбцию водорода на угле. Кривая выражающая зависимость пара-орто-превращения от температуры, имеет такую же форму, как и изобара адсорбции.

Гаркнесс и Эметт³, а также Руммель⁴ показали, что водород, адсорбированный на поверхности катализатора, уменьшает его каталитическую способность по отношению к реакции орто-пара-превращения водорода при температуре 90° К.

Нами была исследована зависимость между скоростью пара-орто-превращения и количеством газа, адсорбированного в области активированной адсорбции. Эти опыты производились следующим образом (рис. 1): после обезгаживания уголь, находящийся в сосуде *Е*, охлаждался до температуры адсорбции водорода и после адсорбции определенного количества газа снова охлаждался до комнатной температуры.

Получение 50%-ой смеси пара-водорода производилось путем адсорбции водорода на угле, находившемся в колбе *А*. При испарении водород собирался в колбу *В*. Измерение концентрации пара-водорода производилось методом Бонгеффера⁵ по изменению сопротивления нити, происходящего вследствие различной теплоемкости обыч-

новенного водорода и смеси, обогащенной пара-водородом. Эти измерения производились в сосуде С, в котором была натянута нить диаметром 6—7 μ .

Для проверки нити до и после каждого опыта производились измерения с обыкновенным водородом и 50%-ой смесью. После

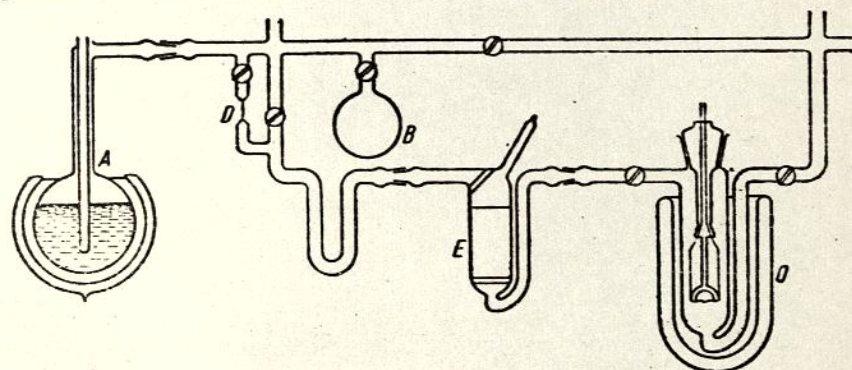


Рис. 1.

проверки нити водород пропусклся через капилляр D в сосуд E, в котором находился исследуемый уголь. При этом определялись количество пропущенного водорода и время, в течение которого водород проходил через реакционный сосуд.

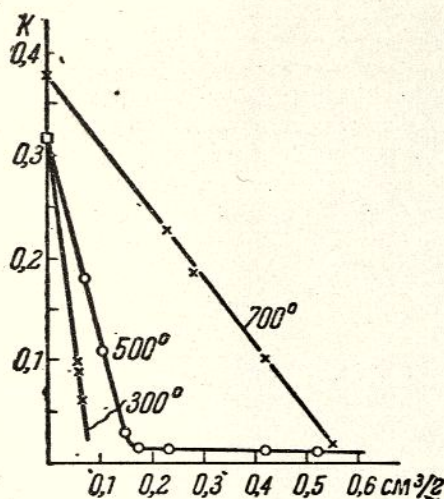


Рис. 2. I, II, III — адсорбция при 300, 500, 700°C, превращение при комнатной температуре, IV — адсорбция при 500°C — превращение при — 80°.

Эти опыты показали, что скорость пара-орто-превращения уменьшается с увеличением количества газа, адсорбированного при высокой температуре, причем величина, обратная времени половинного превращения ($\frac{1}{\tau}$), линейно падает с увеличением количества адсорбированного водорода. На рис. 2 на оси абсцисс отложено количество адсорбированного водорода на 1 г угля, а на оси ординат — величина K, пропорциональная $\frac{1}{\tau}$. Эта закономерность наблюдается в случае адсорбции водорода при 300, 500 и 700°*.

При адсорбции 0,17 см³ водорода на 1 г угля (при 500°) скорость реакции падает в 30—40 раз по сравнению со скоростью превращения на чистом угле. Количество водорода, адсорбированного в этом случае, соответствует покрытию меньше чем

1/1000 части поверхности. Дальнейшее увеличение количества адсорбированного водорода, практически не влияет на скорость реакции. Количество водорода, которое надо посадить на поверхность угля

* Все опыты производились на одном и том же образце угля, но при проведении опытов с H₂, адсорбированном при 700°, первоначальная активность несколько повысилась.

для того, чтобы отравить его способность к пара-орто-превращению, в сильной степени зависит от температуры.

Отравляющее действие водорода уменьшается с увеличением температуры адсорбции. Так например, $0,067 \text{ см}^3/\text{г H}_2$, адсорбированного при 300, 500 и 800° , дают соответственно уменьшение скорости реакции в 5,5; 1,7 и 1,1 раза по сравнению с чистым углем.

Уменьшение скорости превращения в присутствии адсорбированного газа, очевидно, происходит благодаря тому, что активные центры, на которых идет превращение, заняты водородом, поглощенным в процессе активированной адсорбции. При увеличении температуры адсорбции водорода на поверхности угля, вероятно, возникают новые центры, действие которых не сказывается на превращении при комнатной температуре. Водород же, адсорбированный при высокой температуре, распределялся между всеми активными при данной температуре участками.

Таким образом количество водорода, нужное для отравления поверхности при различных температурах, может служить мерой количества активных мест, участвующих в процессе активированной адсорбции при этих температурах.

Отравляющее действие водорода, адсорбированного при высокой температуре, наблюдается также, если превращение вести при температуре -80° , причем отравляющее действие приблизительно такое же, как и при комнатной температуре.

Отравляющее действие активированно-адсорбированного водорода при -183° имеет тот же характер, что и при других температурах. Эти опыты производились статическим методом: водород (приблизительно 8 см^3 на 1 г угля) адсорбировался углем, охлажденным жидким воздухом; через определенный промежуток времени жидкий воздух удалялся и десорбированный водород собирался в измерительный сосуд. Как видно из рис. 3, скорость пара-орто-превращения быстро уменьшается (в 3 раза) с увеличением количества адсорбированного H_2 (при 500°) — до $0,19 \text{ см}^3$ на 1 г угля, а затем, при дальнейшем увеличении количества адсорбированного водорода, уменьшается более медленно. Эти результаты даны в табл. 1.

Количество H_2 в см^3 , адсорби- рованное на 1 г угля при 500°C	Время поло- вины превра- щения τ в сек.	$\frac{1}{\tau}$
0	258	$3,9 \cdot 10^{-3}$
0	255	$3,9 \cdot 10^{-3}$
0,09	336	$3,0 \cdot 10^{-3}$
0,13	435	$2,4 \cdot 10^{-3}$
0,18	600	$1,7 \cdot 10^{-3}$
0,19	720	$1,4 \cdot 10^{-3}$
0,25	720	$1,4 \cdot 10^{-3}$
0,40	780	$1,3 \cdot 10^{-3}$
0,97	840	$1,2 \cdot 10^{-3}$
3,44	1920	$0,5 \cdot 10^{-3}$
5,00	2910	$0,35 \cdot 10^{-3}$

Из этих опытов можно заключить, что на поверхности угля имеется небольшое количество активных центров, на которых хорошо идет превращение при температурах $+20$, -80 и -183° , причем ко-

личество этих мест приблизительно одинаково при всех температурах. Но, в то время как при отравлении этих центров реакция при $+20$ и -80° почти полностью прекращается, реакция при более низкой температуре (-183°) идет еще с значительной скоростью.

Повидимому, с понижением температуры возрастает активность значительной части поверхности, которая также может быть отравлена активированно адсорбированным водородом.

Как видно из рис. 3, активность этих участков значительно меньше тех, на которых идет превращение при более высокой температуре.

Уменьшение скорости превращения наблюдается также, если пара-ортопревращение вести при температуре 300° . Эти измерения

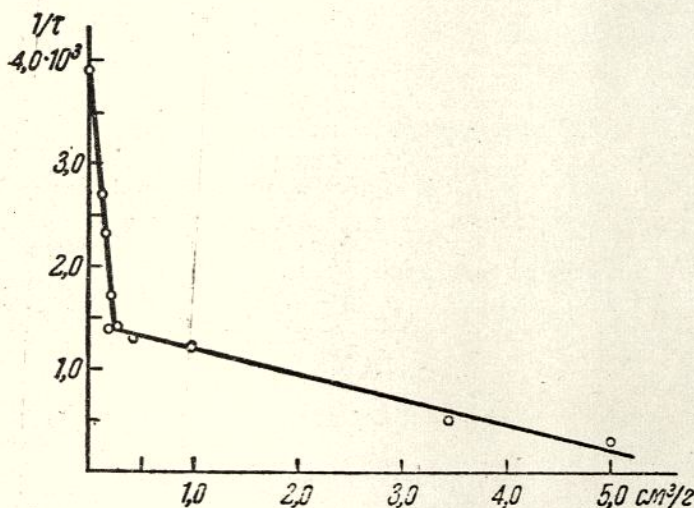


Рис. 3. Адсорбция при 500°C , превращение при -183°C .

затруднены тем обстоятельством, что во время реакции идет процесс отравления водородом, который дополнительно адсорбируется во время реакции.

Обычно предполагается, что высокотемпературная реакция пара-ортопревращения идет через промежуточную стадию активированной адсорбции. Наши опыты показывают, что промежуточное адсорбционное состояние,

которое лежит в основе каталитической реакции, не может быть тождественным с той формой адсорбции, которая доступна наблюдению. Если высокотемпературное превращение действительно требует предварительного распада на атомы, то нужно предположить что образовавшиеся атомы реагируют, раньше чем они успевают отдать свою избыточную энергию и перейти к более прочной форме связи, которая приводит к отравлению поверхности.

Наблюдающиеся нами изменения каталитической активности в присутствии активированно-адсорбированного газа не могут быть объяснены изменением ван-дер-ваальсовой адсорбции, так как наши опыты показали, что последняя практически не меняется в присутствии небольших количеств ($0,17 \text{ см}^3/\text{г}$) активированно адсорбированного водорода.

Гидрирование этилена

Эти опыты производились с двумя углями с беззолным активированным углем и углем, содержащим $0,2\%$ Pt.

Обезгаживание углей и адсорбция водорода при высокой температуре производились по методу, описанному выше. Адсорбция водорода производилась при 300° . После адсорбции водорода на охлажденный уголь адсорбировалось эквивалентное количество этилена.

Получение этилена производилось путем разложения этилен-бромида на омедненном цинке, затем полученный этилен пропускался через ловушку с водой, с твердой углекислотой, и наконец, многократно фракционировался при температуре жидкого воздуха. Анализ этилена и этана, выделенного из угля, производился путем поглощения этих газов бромом (рис. 4). Этилен и этан конденсировались в U-образную трубку *E*, погруженную в жидкий воздух, кран *D* закрывался, и после испарения газа из ловушки измерялось его давление. После этого этилен и этан конденсировались в колбу *A*, погруженную в жидкий воздух, в которой находился титрованный раствор брома. До конденсации этилена и этана воздух из колбы *A* откачивался. Затем колба *A* снималась с установки, и определение этилена производилось титрованием гипосульфитом (через шлиф *M*); количество этана определялось из разности.

Уголь, адсорбировавший водород при высокой температуре и этилен при комнатной, оставляли стоять в течение 20 час. Эти опыты показали, что после такого длительного пребывания обоих газов на поверх-

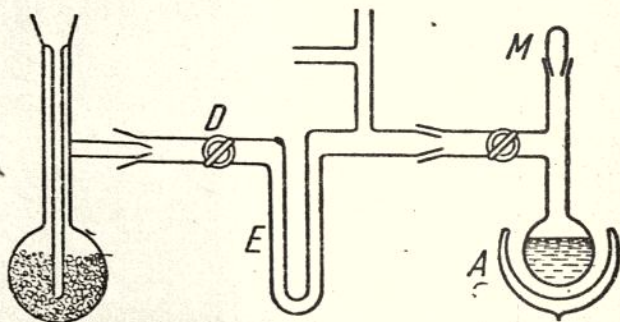


Рис. 4.

ности угля можно выделить при комнатной температуре весь этилен, а затем при 800° водород.

Известно, что если на платинированный уголь адсорбировать этилен, а затем пустить на этот уголь водород, то гидрирование этилена идет с большей скоростью⁶. Опыты же, произведенные с платинированным углем, на котором водород адсорбирован при высокой температуре, показали, что такой водород не активен к реакции гидрирования при комнатной температуре и при температуре 250° , в то время как гидрирование смеси газов идет с большей скоростью.

Эти факты указывают на то обстоятельство, что атомы водорода, образующиеся в процессе активированной адсорбции, слишком прочно связаны с поверхностью угля, чтобы участвовать в реакции гидрирования.

Москва
Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Примечание при корректуре. За последнее время нами были произведены опыты по пара-орто-превращению водорода при 300°C . Эти опыты производились с чистым углем и с углем, на поверхности которого был адсорбирован водород при 300°C . Для того чтобы водород, дополнительно адсорбирующийся во время превращения, не мешал определять скорость реакции, водород быстро пропускался (2–4 мин.) через реакционный сосуд и из полученных результатов вычислялось время половинного превращения. Полученная при этих опытах кривая отравления весьма сходна с кривой, полученной при температуре жидкого воздуха.

Из этих опытов следует, что скорость реакции в случае отравленного угля в значительно большей степени зависит от температуры, чем в случае чистого угля. Отношение скоростей реакции в случае чистого угля при температурах 300 и 20°C равно 1,6, а для отравленного 11–12 $^{\circ}\text{C}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Burstein a. Kashtanow, Nature, 1934.
 2. Bonhoeffer, Farkas u. Harteck, Z. Physik, Chem., (B), 21, 225, 1933.
 3. Harkness a. Emmett, J. Am. Chem. Soc., 56, 3496, 1933.
 4. Rummel, Z. Phys. Chem. (A), 167, 221, 1933.
 5. Bonhoeffer u. Harteck, Z. Physik Chem. (B) 4, 113. 1929.
 6. Bruns u. Ablesowa, Acta Physicochimica 1, 90, 1934.
-