

К КИНЕТИКЕ ПАРА-ОРТОПРЕВРАЩЕНИЯ ВОДОРОДА НА УГЛЕ

Р. Буриштейн и П. Каштанов

В предыдущих работах¹ нами было показано, что водород, адсорбированный при высокой температуре на угле, уменьшает активность катализатора к пара-ортопревращению водорода. Константа скорости в этом случае падает линейно с увеличением количества водорода, адсорбированного при высокой температуре. Однако, в то время как при адсорбции 0,2 см³ водорода (при 500° С) константа скорости превращения уменьшается при комнатной температуре (рис. 1) в 30—40 раз, константа скорости при температуре жидкого воздуха уменьшается лишь в три раза, и дальнейшее увеличение количества адсорбированного водорода при высокой температуре влияет значительно меньше на скорость реакции (рис. 2). Кривая отравления при температуре 300° С имеет такой же характер, как и при температуре жидкого воздуха (рис. 3). Для объяснения этого явления надо предположить, что центры, не активные при комнатной температуре, становятся активными при температуре жидкого воздуха и при 300° С.

В дальнейшем мы эти центры будем называть центрами второго рода в отличие от центров, активных при комнатной температуре, которые мы будем называть центрами первого рода. Существование центров двух родов также показано изгибом на кривых рис. 1 и 3.

Время половинного превращения вычислялось по реакции первого порядка.

На рис. 1 и 3 приведены данные, полученные из опытов, проведенных динамическим методом. В этих опытах газ проходил через сосуд, в котором находился катализатор в течение времени t . Давление газа в сосуде, в котором находился уголь во время опыта, менялось от $1 \cdot 10^{-6}$ до a (приблизительно 40 мм). Значение k_1 , которое пропорционально константе скорости, вычислялось по следующей формуле

$$k_1 = \frac{a}{t} \ln \frac{p_1 - p_\infty}{p_t - p_\infty},$$

где p_1 , p_t и p_∞ представляют собой концентрацию пара-водорода через время 0, t и ∞ (в равновесии).

Бонгефер, Фаркас и Румель² при измерении превращения водорода динамическим методом показали, что скорость превращения, выраженная как функция от температуры, представляет собой кривую, напоминающую параболу. Минимум активности лежит при температурах, близких к комнатным, т. е. при температурах от 90 до

300° К, авторы наблюдали отрицательный температурный коэффициент, а выше 300° К — положительный.

В одной из своих дальнейших работ Румель³ измерил температурный коэффициент статическим методом, в интервале 63—106° К и нашел, что температурный коэффициент этой реакции близок к нулю. Полученные нами данные, в отличие от предыдущих исследований, показали различные значения температурного коэффициента для чистого и отравленного угля.

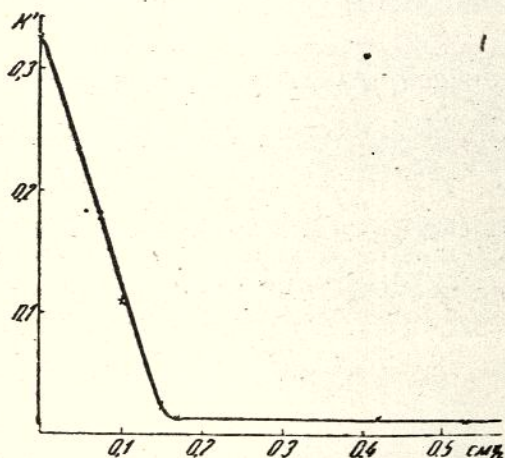


Рис. 1. Превращение при 300° К, адсорбция при 773° К, динамический метод. Ордината (K') пропорциональна константе скорости реакции, на абсциссе количество адсорбированного водорода.

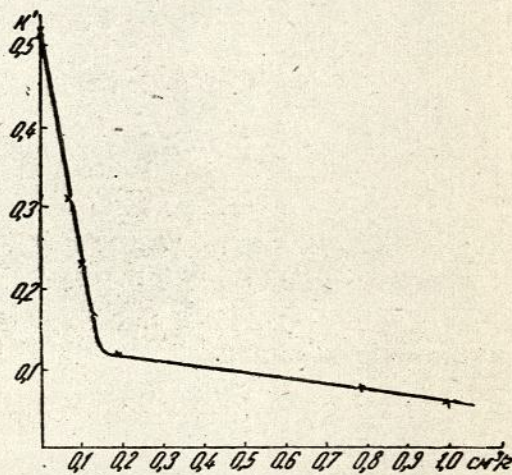


Рис. 3. Превращение при 573° К, адсорбция при 573° К (динамический метод).

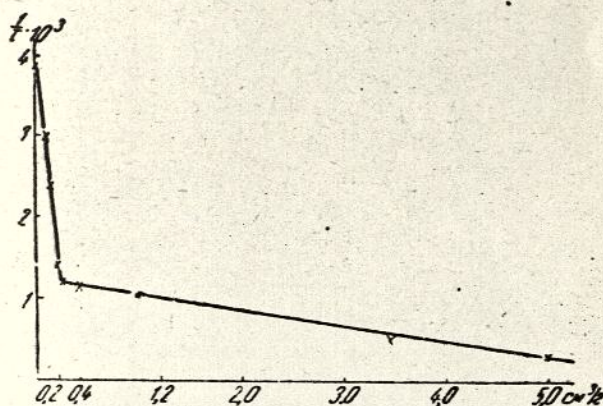


Рис. 2. Превращение при 90° К адсорбция при 773° К (статический метод).

Для исследования этого вопроса нами был поставлен ряд опытов статическим методом с чистым и отравленным углем в интервале температур 20—90° К, а также динамическим методом в интервале 90—300° К. Последние опыты были сделаны при атмосферном давлении.

Экспериментальная часть

Экспериментальная часть этой работы была проведена так же, как и предыдущей работы. Уголь (5,5 г) откачивался после соприкосновения с воздухом в течение 48 час. при температуре 950°C , а в интервале между опытами обезгаживание производилось в течение 12—15 час. Затем уголь охлаждался до температуры адсорбции водорода и после адсорбции определенного количества газа (при 500°C) снова охлаждался до температуры, при которой производилось превращение.

Влияние водорода, адсорбированного при высокой температуре, на скорость реакции при 20, 60*, 77,5 и 90°K было измерено статическим методом. Во всех этих опытах для превращения было взято одно и то же количество водорода равное, 3 см^3 при нормальных условиях на 1 г угля. В этих опытах конечное давление не превышало 2 мм.

Для лучшего охлаждения катализатора в этих опытах был применен сосуд, изображенный на рис. 4. Он имеет форму перевернутого сосуда Дюара, в который между стенками насыпался уголь.

ТАБЛИЦА 1

Температура $^{\circ}\text{K}$	Водород, адсорбиро- ванный при 500°C в $\text{см}^3/\text{г}$	t сек.	$k \cdot 10^4$
20,4	0,0	2600	1,16
	0,0	2200	1,36
	0,23	2500	1,21
	2,51	5700	0,53
60	0,0	495	6,1
	0,206	1080	2,8
77,5	0,0	256	11,8
	0,23	520	5,78
	2,51	1470	2,06
90,0	0,0	180	16,8

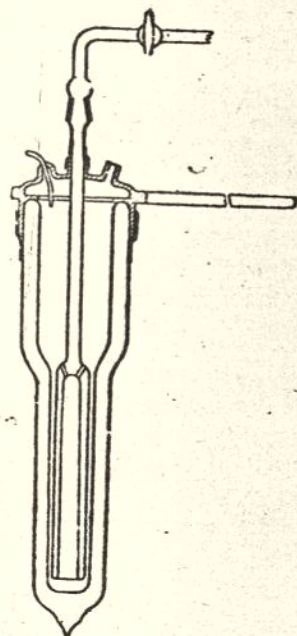


Рис. 4.

В опытах, проведенных динамическим методом, водород проходил через уголь со скоростью $25\text{ см}^3/\text{мин.}$ Через час после начала опыта брались пробы для измерения концентрации. Измерения производились с интервалом в 15 мин. до тех пор, пока не получались воспроизводимые результаты. В опытах, проведенных при комнатной температуре и 80°C , водород до попадания в сосуд, в котором находился катализатор, проходил через трубку, наполненную углем

* Температура $60^{\circ},0\text{ K}$ была достигнута откачкой жидкого кислорода до 5 мм Hg.

и погруженную в жидкий воздух. В этой трубке получалось 47% пара-водорода.

Опыты, проведенные статическим методом, показали, что константы скорости орто- пара-превращения на центрах первого и второго рода увеличиваются с температурой.

Как видно из табл. 1 (рис. 5), активность центров первого и второго рода одинаковым образом зависит от температуры; так например, в интервале 60—77,5 К константа скорости на чистом угле, т. е. при наличии центров первого рода, увеличивается вдвое, а на отравленном угле, когда присутствуют центры только второго рода, константы скорости тоже увеличиваются вдвое. Энергия активации этой реакции в интервале 60—90° К равна приблизительно 350 кал.

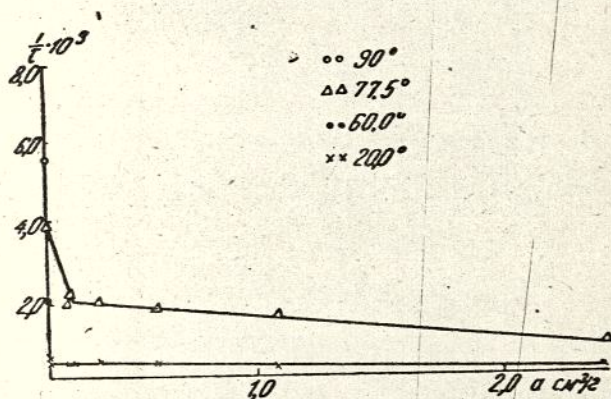


Рис. 5. Превращения при 20—90° К (статический метод).

В опытах, проведенных при 20° К (рис. 5), наблюдаются только центры второго рода. Возможно, что это явление можно объяснить конденсацией водорода на более активных местах первого рода, которые вследствие этого не принимают участия в превращении.

Полученные нами результаты расходятся с результатами Румеля, который нашел, что температурный коэффициент этой реакции равен нулю, в то время как полученные нами результаты указывают на наличие положительного температурного коэффициента как для чистого, так и для отравленного угля (рис. 6).

Опыты, проведенные динамическим методом в интервале 90—573° К, показали, что константа скорости этой реакции на хорошо обезгаженном угле увеличивается с температурой. Во всем этом интервале наблюдается положительный температурный коэффициент.

В то время как на отравленном угле в интервале температур 90—300° К наблюдается отрицательный температурный коэффициент, в интервале 300—573° К мы наблюдали положительный температурный коэффициент. На рис. 7 и табл. 2 приведены данные, выражающие зависимость константы скорости от температуры для чистого и отравленного угля.

Так как очень трудно исследовать превращение при атмосферном давлении и 573° К вследствие того, что реакция самоотравляется водородом, адсорбированным при этой температуре, превращение производилось при давлении 40 мм. Полученные в этих опытах данные показывают, что константа скорости увеличивалась в 1,5 раза

в интервале температур 293—573° К на чистом угле и в 5 раз на отравленном угле. Значения, помещенные в табл. 2, вычислены из этих данных.

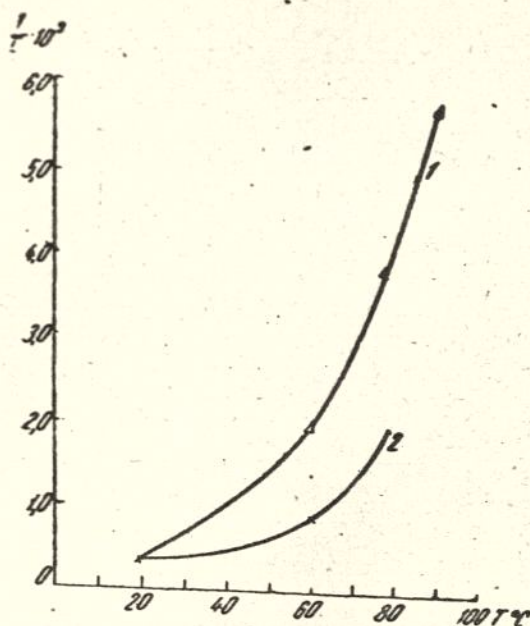


Рис. 6. Зависимость константы скорости от температуры (статический метод).
1 — чистый уголь, 2 — отравленный уголь.

ТАБЛИЦА 2

Темпе- ратура ° К	Водород, адсорбиро- ванный при 500° С в см ³ /г	$k \cdot 10^4$
Чистый уголь		
90	0,0	1,85
193	0,0	2,94
293	0,0	3,30
573	0,0	Вычислен. 4,62
Отравленный уголь		
90	0,45	1,23
193	0,41	0,51
293	0,41	0,16
573	0,37	Вычислен. 0,81

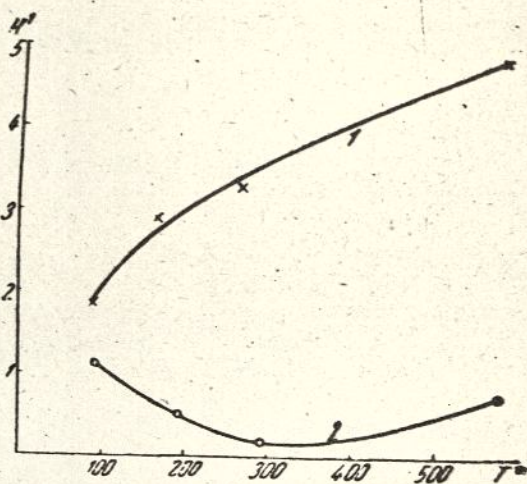


Рис. 7. Зависимость константы скорости от температуры (динамический метод).
1 — чистый уголь, 2 — отравленный уголь.

В случае чистого угля энергия активации, вычисленная из опытов, проведенных статическим методом, такого же порядка, как и из опытов, сделанных динамическим методом. В последнем случае энергия активации во всем исследованном интервале (90—573° К) меняется от 130 до 409 кал.

Лучшее схождение между энергиями активации, вычисленными для центров первого рода из опытов, сделанных статическим и динамическим методами, можно получить, если из константы скорости для чистого угля вычесть константу скорости, соответствующую центрам второго рода. Энергия активации, вычисленная по этому методу в интервале температур $90-570^{\circ}\text{K}$, меняется от 460 до 210 кал, в то время как статический метод дает 350 кал в интервале $60-90^{\circ}\text{K}$.

Для центров второго рода опыты, сделанные динамическим методом, дают энергию активации 1300 кал в интервале $193-293^{\circ}\text{K}$, в то время как статический метод при низких температурах дает 350 кал.

В общем, константы скорости, вычисленные из опытов, сделанных статическим методом, могут значительно отличаться от констант скорости, полученных из динамических опытов. Все опыты, сделанные статическим методом, относятся к определенной концентрации газа в поверхностном слое, в то время как опыты, проведенные динамическим методом, относятся к определенному давлению.

Существование двух значений для энергии активации может быть объяснено следующим образом: адсорбция водорода при комнатной температуре уже достаточна для того, чтобы покрыть все центры первого рода, и таким образом увеличение адсорбции с увеличением температуры не должно влиять на скорость реакции. В этом случае результаты, полученные динамическим методом, сравнимы с результатами, полученными статическим методом. Ход кривой I (рис. 7) показывает, что во всем исследованном интервале температур реакция идет по одному механизму.

Для объяснения результатов, полученных на активных центрах второго рода, надо предположить, что в этом случае концентрация водорода на центрах второго рода меняется с температурой. Так как энергия активации в этом случае значительно меньше, чем теплота адсорбции, то этим можно объяснить отрицательный температурный коэффициент. Полученные нами данные для отравленного угля хорошо сходятся с результатами Бонгефера.

Так как теплота адсорбции равна 1600 кал, а кажущаяся энергия активации 1300 кал, то мы можем вычислить истинную энергию активации, которая в этом случае равна 300 кал. Эти результаты находятся в хорошем согласии с данными, полученными статическим методом, и значениями энергии активации на центрах первого рода, полученными динамическим методом. Эти рассуждения правильны, если реакция на центрах второго рода первого порядка.

Пока еще не совсем ясно, можно ли объяснить наблюдаемый положительный температурный коэффициент в случае отравленного угля в интервале температур $300-573^{\circ}\text{K}$ новым механизмом реакции, как это предполагает в аналогичных случаях Бонгефер.

Выводы

Эти опыты показали, что на поверхности угля существуют центры двух родов. Опыты, проведенные статическим методом в интервале температур $20-90^{\circ}\text{K}$, показали, что орто-пара-превращение водорода протекает с положительным температурным коэффициентом.

С увеличением температуры растет активность центров как первого, так и второго рода. При 20°K центры первого рода пере-

стают быть активными. Кажущаяся энергия активации в интервале $60-90^{\circ}\text{K}$ равна 350 кал. Опыты, сделанные динамическим методом на чистом угле, указывают, что в интервале температур $90-573^{\circ}\text{K}$ эта реакция имеет положительный температурный коэффициент, а аналогичные опыты, сделанные с отравленным углем, показали в интервале температур $90-300^{\circ}\text{K}$ наличие отрицательного температурного коэффициента, а в интервале $300-573^{\circ}\text{K}$ — положительного. Изучение кинетики пара-орто-превращения водорода нами в настоящее время продолжается.

А. Н. Фрумкину выражаем глубокую благодарность за интерес, проявленный им к этой работе. Выражаем также благодарность Л. В. Шубникову, давшему нам возможность провести опыты с жидким водородом в его лаборатории.

Москва.
Физико-химический
институт им. Карпова.
Отдел поверхностных явлений.
Харьков.
Физико-технический институт.
Лаборатория низких температур.

Поступило в редакцию
11 августа 1936 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Nature, 133, 571, 1934; Журнал физич. химии, 5, 243, 1935; Acta Physicochimica URSS, 7, 465, 1934.
2. Bonhoeffer, Farkas u. Rummel, Z. physik. Chem., B, 21, 225, 1933.
3. Rummel, Z. physik. Chem., A 167, 221, 1933.