

ОБМЕН МЕЖДУ ЛЕГКИМ И ТЯЖЕЛЫМ ВОДОРОДОМ НА УГЛЕ

Р. Буриштейн

Изучая зависимость скорости пара-ортопревращения от температуры, Бонгефер, Фаркаш и Руммель¹ пришли к выводу, что при низких температурах этот процесс идет за счет парамагнитных свойств поверхности угля, а при высоких температурах — через распад молекулы водорода на атомы. Однако измерение энергии активации низкотемпературного и высокотемпературного превращений показало, что энергия активации обоих процессов остается одинаковой².

Для выяснения механизма пара-ортопревращения на угле нами была исследована реакция обмена между легким и тяжелым водородом как пример реакции, которая может протекать только путем взаимодействия двух молекул.

Установка, в которой производились эти опыты, описана в одной из предыдущих работ³ с той лишь разницей, что вместо сосуда М, в котором ранее натягивалась платиновая проволока, помещался кварцевый сосуд, в котором находилось 5 г угля. До начала опытов уголь подвергался длительному обезгаживанию при температуре 900—950°С, причем по мере обезгаживания возрастала активность угля, и только после обезгаживания в течение месяца активность угля стала постоянной.

Измерение кинетики обмена производилось по видоизмененному методу Фаркаша, описанному ранее³, т.е. при давлении газа 12—15 мм, температуре нити 170°К и температуре стенки 90°К. Опыты производились с 50% смесью $H_2 + D_2$.

При помощи циркуляционного насоса газ пропусклся через уголь. Измерение кинетики пара-ортопревращения производилось по этому же методу.

Реакция обмена и пара-ортопревращения исследовалась при различных температурах. Для выяснения роли активных центров при реакции обмена была исследована зависимость между скоростью реакции и количеством водорода, адсорбированным при 500°С, аналогично тому, как это делалось в предыдущих работах при исследовании кинетики пара-ортопревращения водорода³.

Исследование реакции обмена показало, что эта реакция идет на хорошо обезгаженном угле, причем скорость обмена при температурах 190, 300 и 500°К практически остается одинаковой. В табл. 1 приведено время половинного обмена при различных температурах. Следует отметить, что реакция при 500°К самоотравляется, и поэтому

ТАБЛИЦА 1

	$T, ^\circ K$	t в сек.
$H_2 + D_2$	193	90
	300	120
	500	120
	90 стат.	120
пара-орто . .	300	40

в таблице приведены значения, высчитанные из результатов, полученных через 1 мин. после начала реакции.

Эти данные свидетельствуют о том, что реакция обмена на поверхности угля идет практически без энергии активации, подобно тому, как и реакция пара-ортопревращения водорода, где энергия активации в интервале температур 190—300°K не превышает 200 кал.

Обмен между легким и тяжелым водородом был также исследован при 90°K. В этом случае приготовление 50% смеси производилось следующим образом: H_2 и D_2 , каждый отдельно, адсорбировались на угле при температуре 90°K и приводились в равновесное состояние по отношению к пара-ортомоdifикациям. Затем оба газа смешивались, и измерялось сопротивление нити в этой смеси.

Статическим методом при 90°K исследовалась кинетика обмена между H_2 и D_2 . Эти опыты показали, что при 90°K идет обмен между

легким и тяжелым водородом, причем время половинного обмена равно 2 мин. Эти данные, конечно, нельзя сравнивать с данными, полученными при более высоких температурах, так как последние были сделаны циркуляционным методом. Однако они свидетельствуют о том, что обмен между легким и тяжелым водородом на угле при 90°K идет с большой скоростью.

Реакция обмена между легким и тяжелым водородом на угле при комнатной температуре отравляется водородом, адсорбированным при 500°С.

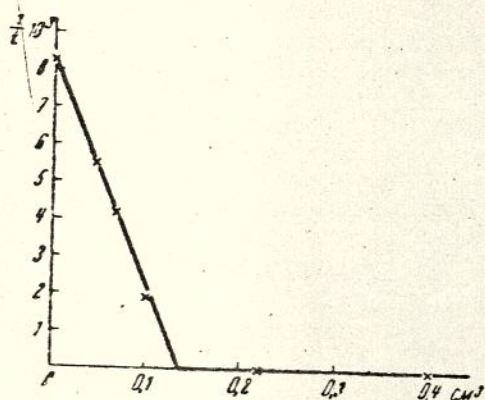


Рис. 1.

Эти опыты производились следующим образом: уголь откачивался при 900—950°, затем охлаждался до 500°С, и при этой температуре производилась адсорбция определенного количества водорода. После этого уголь охлаждался до комнатной температуры, и производилась реакция обмена. Эти опыты показали, что константа скорости падает с увеличением количества водорода, адсорбированного на угле. Результаты, выражающие зависимость между константой скорости и количеством водорода, нужного для отравления поверхности угля, изображены на рис. 1. Как видно из этих данных, зависимость между константой скорости и количеством водорода, нужного для отравления угля, носит прямолинейный характер, причем количество водорода, нужное для полного отравления поверхности, равно 0,14 см³. Эти данные носят такой же характер, как и в случае отравления угля водородом при реакции пара-ортопревращения водорода³. Количество водорода, нужное для отравления центров первого рода, в последнем случае соответствовало 0,17 см³ на 1 г угля. Принимая во внимание, что опыты с обменом были сделаны на угле другой активации, такое сходение можно считать хорошим. В отличие от кривой отравления, полученной для пара-ортопревращения³, в случае обмена константа скорости при покрытии, равном 0,14 см³ на 1 г угля, падает до нуля. В случае пара-ортопревращения при покрытиях водородом, превышающих 0,17 см³, реакция продолжает идти с небольшой скоростью вследствие превращения на центрах второго рода.

Эти данные свидетельствуют о том, что реакция обмена идет только на центрах первого рода. Однако для окончательного решения этого вопроса требуются еще дополнительные опыты по отравлению при низких температурах, где роль центров второго рода выступает более отчетливо. Скорость пара-ортопревращения на угле в три раза больше скорости обмена.

Для выяснения природы активных центров и выяснения вопроса, не связано ли их присутствие в угле с содержанием золы в сахарном угле (0,02%), были поставлены опыты обмена на карболитовом угле, приготовленном путем конденсации трижды перегнанных формалина и фенола. Полученный карболит обугливался, а затем активировался до 50% обгара. Такой уголь содержал 0,003% золы.

При обезгаживании карболитового угля было обнаружено, что подобный уголь содержит большое количество углеводородов, удаление которых с поверхности угля происходит медленно даже при 1000°C. На стенках кварцевого сосуда над печкой образуется черный налет, появляющийся вследствие распада углеводородов при обезгаживании. После обезгаживания в течение месяца были измерены кинетики обмена и пара-ортопревращения водорода на этом угле. Однако скорость обеих реакций оказалась в 15 раз меньше соответствующих скоростей реакций на сахарном угле.

Дальнейшее обезгаживание карболитового угля мало повышало его активность. С целью очистки поверхности угля от оставшихся углеводородов уголь был приведен в соприкосновение с воздухом при комнатной температуре в течение 15 час., а затем обезгажен при 1000°C в течение двух суток. После такой обработки скорость обмена на карболитовом угле при 300°K стала в три раза больше ($t = 40$ сек.) скорости обмена на сахарном угле.

Опыты по отравлению карболитового угля показали, что число активных центров на этом угле больше, чем на сахарном. Так например, для уменьшения $\frac{1}{t}$ в случае сахарного угля от $8,33 \cdot 10^{-3}$ до $4,02 \cdot 10^{-3}$ нужно 0,074 см³ водорода, в то время как в случаях карболитового угля для получения той же константы $4,02 \cdot 10^{-3}$ нужно 0,21 см³.

Эти факты приводят к выводу, что реакция обмена идет на активных участках угля и не связана с влиянием золы.

Обсуждение результатов

Реакция между легким и тяжелым водородом на поверхности угля была исследована А. Фаркашем и Л. Фаркашем⁴, а также А. Гульд, В. Блекней и Т. Тейлором⁵. Эти авторы нашли, что реакция между легким и тяжелым водородом на угле не идет. На основании наших данных этот факт можно объяснить недостаточным обезгаживанием угля.

В работе Л. Гульд, В. Блекней и Тейлора обезгаживание производилось при 400°C. В этих условиях на поверхности угля остается большое количество адсорбированных газов, которые отравляют активные центры на поверхности угля. Из описанных выше опытов видно, что на поверхности угля вплоть до 90°K идет обмен между водородом и дейтерием.

Эта реакция имеет место на угле при температурах, при которых наблюдается только ван-дер-ваальсовская адсорбция. Наличие в этой области температур реакции обмена, которая может протекать только путем взаимодействия двух молекул $H_2 + D_2$, является непонятным,

тем более, что уголь не является катализатором для реакций гидрогенизации. Факт существования реакции при 90°K наблюдал

ТАБЛИЦА 2
Чистый уголь

t в сек.	x в % HD	$K \cdot 10^3$
150	28,0	2,6
270	39,2	2,8
360	42,0	2,6
60	14,0	2,5
120	23,5	2,5
240	33,3	2,1
300	35,3	2,0

ТАБЛИЦА 3
Уголь, адсорбировавший
0,1 см³ H₂ при 500°С

t в сек.	x в % HD	$K \cdot 10^4$
120	7,0	5,7
180	10,0	5,7
240	13,2	5,9
300	16,1	6,0
360	18,2	5,7
480	22,8	5,9
660	27,2	5,6
840	31,0	5,6
960	33,4	5,6
1200	36,9	5,4

Тейлор на окиси хрома, никеле⁵ и окиси цинка⁶. В последнем случае, так же как и на угле, при низких температурах реакция обмена протекает без энергии активации.

Кинетика обмена между водородом и дейтерием подчиняется следующему уравнению: $k = \frac{1}{t} \lg \frac{\alpha}{\alpha-x}$, где α — концентрация HD в равновесной смеси (47,5%), x — концентрация HD через время t , т. е. уравнение обратимой мономолекулярной реакции.

В табл. 2 и 3 приведены данные для кинетики обмена $H_2 + D_2$ для чистого угля и угля, адсорбировавшего 0,1 см³ водорода на 1 г угля.

На мономолекулярный характер этой реакции указывает также прямолинейный характер зависимости между константой скорости и количеством водорода, нужного для отравления поверхности угля. Характер кривых отравления указывает на то, что реакции обмена и пара-ортопревращения на местах первого рода протекают по одному механизму. Эти факты снижают убедительность аргументов в пользу

парамагнитного механизма пара-ортопревращения водорода на активных участках первого рода. Исходя из мономолекулярного характера этой реакции, можно предположить, что обмен происходит путем взаимодействия адсорбированной молекулы с молекулой, налетающей из газовой фазы.

Выражаю благодарность проф. А. Н. Фрумкину за интерес, проявленный им к этой работе.

Москва

Физико-химический институт им. Карпова
Отдел поверхностных явлений

Поступило в редакцию
10 марта 1938 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Bonhoeffer, Farkas u. Rummel, Z. physik. Chem. (B) 21, 225, 1933.
2. R. Burstein, Acta Physicochimica URSS, 6, 815, 1937.
3. Acta Physicochimica URSS, 1, 465, 1934; Trans. Farad. Soc., 32, 823, 1936.
4. A. Farkas, A. L. Farkas, Nature, 132, 894, 1933.
5. Guld, Bleaknaу a. Taylor, Chem. Phys., 2, 362, 1934.
6. Taylor, J. Chem. Phys., 34, 529, 1937.