

ПАРА-ОРТОПРЕВРАЩЕНИЕ ВОДОРОДА И ОБМЕН МЕЖДУ ЛЕГКИМ И ТЯЖЕЛЫМ ВОДОРОДОМ НА УГЛЕ

Р. Буриштейн

В течение последних лет изучению активированной адсорбции газов на твердых поверхностях было посвящено большое количество работ. Эти работы показали, что исследование кинетики этого процесса не приводит к однозначному решению вопроса о механизме активированной адсорбции. Так, например, на основании этих данных трудно решить, находится ли адсорбированный газ на поверхности адсорбента или он растворяется внутри кристаллической решетки, а также, в каком состоянии находится адсорбированный газ на поверхности.

Для выяснения этих вопросов нами было исследовано влияние активированно-адсорбированных газов на кинетику гетерогенных реакций [1]. В частности, был исследован вопрос о влиянии водорода, адсорбированного при высоких температурах на угле, на кинетику пара-ортопревращения водорода и обмена между легким и тяжелым водородом. Выбор этих реакций был обусловлен в значительной мере тем, что в нашей лаборатории исследовалась уже активированная адсорбция водорода на угле. Кроме того, эти реакции являются наиболее простыми, так как адсорбция исходных веществ и конечных продуктов практически не отличается друг от друга.

Можно было предполагать, что присутствие активированно-адсорбированных газов на поверхности должно было бы сказаться на кинетике пара-ортопревращения, так как присутствие на поверхности свободных атомов либо прочно связанных соединений должно было привести в первом случае к ускорению, во втором случае к замедлению пара-ортопревращения.

Как известно, обыкновенный водород состоит из 75% орто-водорода и 25% пара-водорода. При понижении температуры в присутствии катализатора, как было показано Бонгофером и Гартеком [2], эта смесь обогащается пара-водородом. В отсутствии катализатора такая смесь может храниться бесконечно долго, сохраняя свой состав. В тех случаях, когда превращение протекало при комнатной температуре, мы пользовались смесью, обогащенной пара-водородом, а в тех случаях, когда реакция проводилась при низких температурах, исследовался переход обыкновенного водорода в смесь, обогащенную пара-водородом. При исследовании обмена между легким и тяжелым водородом мы пользовались 50%-ной смесью легкого и тяжелого водорода и наблюдали переход этой смеси в равновесное состояние. Опыты производились следующим образом: уголь обезгаживался в вакууме до постоянной активности по отношению к реакции пара-ортопревращения или к реакции обмена. После обезгаживания угля производилась адсорбция определенного количества водорода, затем температура снижалась до той температуры, при которой исследовалось пара-ортопревращение.

Эти опыты показали, что водород, адсорбированный на угле при температуре, когда имеет место активированная адсорбция, отравляет поверхность по отношению к пара-ортопревращению (рис. 1).

Как видно из этих данных, константа скорости линейно падает с увеличением количества водорода, адсорбированного на поверхности. Количество водорода, нужное для отравления поверхности, растет по мере увеличения температуры адсорбции (рис. 2). Из этих результатов следует, что поверхность угля неоднородна. При более низких температурах активированная адсорбция протекает преимущественно на тех участках поверхности, на которых происходит пара-ортопревращение. По мере увеличения температуры происходит распределение водорода между этими центрами и другой частью поверхности, которая не принимает участия в пара-ортопревращении. Ход кривых отравления показывает, что на поверхности угля имеются участки различной активности по отношению к пара-ортопревращению, которые были нами названы

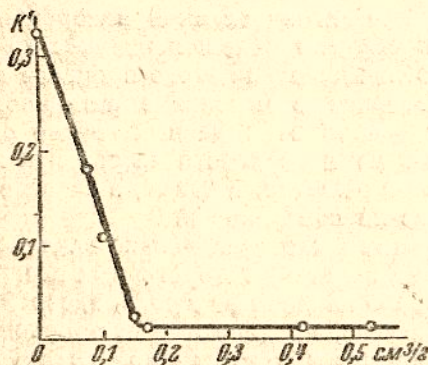


Рис. 1. Превращение при 300° К, адсорбция при 773° К, динамический метод. Ордината K' пропорциональна константе скорости реакции, на абсциссе — количество адсорбированного водорода

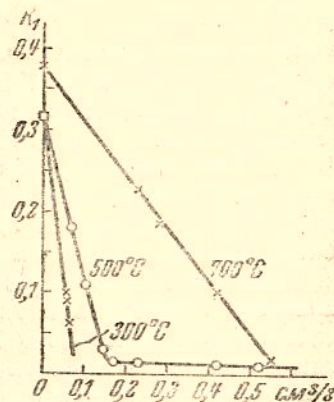


Рис. 2. Превращение при комнатной температуре, адсорбция при температуре 300, 500 и 700° С

центрами I и II рода. Наличие участков различной активности особенно резко выступает, если превращение происходит при 90° К (рис. 3). Так как эти центры занимают сравнительно небольшую часть поверхности, а активированная адсорбция идет также на остальной части поверхности, то отсюда следует, что на поверхности угля имеется минимум три вида активных участков. Зная поверхность, занимаемую этими участками, и исходя из кривых отравления при различных температурах, можно, применяя уравнение Лангмюра для неоднородных поверхностей, примерно определить разницу в энергиях активации адсорбции водорода при высоких температурах на различных участках, а также распределение активированно-адсорбированного водорода между центрами различной активности.

Если принять, что энергии активации на центрах I, II и III рода соответственно равны E_1 , E_2 и E_3 , причем $E_3 > E_2 > E_1$, то адсорбированный при высокой температуре водород распределится между центрами различной активности следующим образом:

$$A = a_1 + a_2 + a_3 = a_1^0 ke^{\frac{E_1}{RT}} + a_2^0 ke^{\frac{E_2}{RT}} + a_3^0 ke^{\frac{E_3}{RT}},$$

где A — общее количество адсорбированного водорода к моменту времени t ; a_1 , a_2 и a_3 — количество адсорбированного водорода на каждом роде участков; a_1^0 , a_2^0 , a_3^0 — количество участков I, II и III рода.

Принимая из кривых отравления при низких температурах, что $\frac{a_2^0}{a_1^0} = 30$, а $\frac{a_3^0}{a_1^0} = 8,5 \cdot 10^3$, где a_3 — поверхность 1 г угля, равная 600 м^2 , мы находим, что на участках I рода

при 300°	адсорбируется		0,84	А
" 500°	"		0,4	А
" 700°	"		0,119	А.

Из этих данных следует, что если при 300°С при адсорбции некоторого количества водорода произошло отравление поверхности на 82% , то при адсорбции этого же количества водорода при 500 и 700°С отравление должно соответствовать $39,0$ и $11,6\%$. Эти данные находятся в хорошем согласии с данными, приведенными на рис. 2.

Разница в значениях энергии активации для участков I и III рода, принятая в этом расчете, хорошо сходится со значениями энергии активации, полученными из кинетики активированной адсорбции водорода. Из этих данных следует, что по мере заполнения поверхности энергия активации меняется от 14 до 28 Кал , т. е. $E_3 - E_1 = 28 - 14 \text{ Кал}$.

Аналогичные результаты были получены при исследовании кинетики обмена между легким и тяжелым водородом. Реакция обмена $\text{H}_2 + \text{D}_2$ на поверхности угля протекает при низких температурах 90°К . В этом случае, так же как и при исследовании пара-ортопревращения, константа скорости линейно падает с увеличением количества водорода, адсорбированного на угле при высокой температуре (рис. 4).

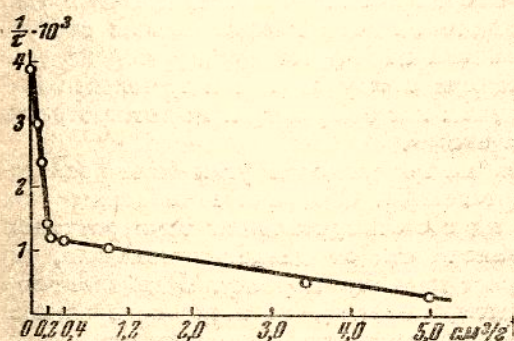


Рис. 3. Превращение при 90°К , адсорбция при 773°К (статический метод)

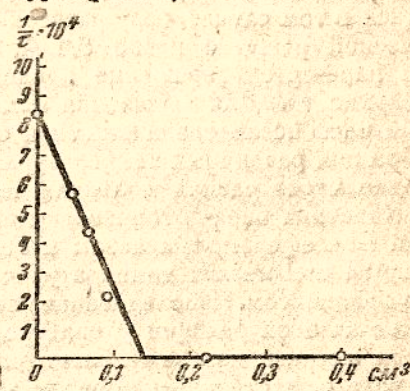


Рис. 4. Обмен при комнатной температуре, адсорбция при 500°С

Таким образом, изложенные здесь результаты говорят о том, что водород адсорбируется на поверхности угля, не растворяется в кристаллической решетке, а находится на поверхности адсорбента, с которой прочно связан.

Если пара-ортопревращение или обмен между легким и тяжелым водородом проводить при тех температурах, где имеет место активированная адсорбция, то реакция самоотравляется активированно-адсорбированным водородом. Это говорит о том, что промежуточное адсорбционное состояние, которое лежит в основе каталитических реакций, не может быть тождественно с той формой адсорбции, которая доступна наблюдению. Если пара-ортопревращение идет через распад молекулы 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.

Этот вывод был сделан нами довольно давно, однако в работе С. З. Рогинского в сборнике „Кинетика и катализ“ указано, что отравление поверхности водородом, адсорбированным при высоких температурах, специфично для реакции пара-ортопревращения водорода, протекающей за счет парамагнитных свойств поверхности, и это явление не является типичным для других каталитических реакций. Однако отравление поверхности активированно адсорбированным водородом наблюдается также при реакции обмена между легким и тяжелым водородом, который может протекать только через распад молекулы на атомы; кроме того, в последних работах в лаборатории Рогинского эти явления наблюдались при гидрировании этилена. Все это говорит за то, что отравление поверхности катализатора активированно-адсорбированным водородом не только характерно для пара-ортопревращения, а является более общим явлением.

Попутно с выяснением роли водорода, адсорбированного при высокой температуре, на кинетику гетерогенных реакций выяснялся механизм пара-ортопревращения водорода на угле. Реакция привлекала внимание исследователей потому, что она протекает на поверхности угля с большой скоростью при низких температурах, в то время как уголь не является катализатором при реакции гидрирования.

Относительно механизма пара-ортопревращения существует две теории. Теория Шермана и Эйринга [3], основанная на том, что на поверхности угля возможны процессы, идущие при низкой температуре через распад молекулы на атомы, потому что на этой поверхности имеются участки с большими расстояниями между атомами углерода. Ими было показано, что наименьшая энергия активации должна наблюдаться в том случае, если расстояние между атомами углерода в кристаллической решетке равно 3,6 А. Вторая теория [4] заключается в том, что пара-ортопревращение происходит за счет парамагнитных свойств поверхности. Для выяснения механизма пара-ортопревращения на угле нами была исследована кинетика обмена между легким и тяжелым водородом при различных температурах, так как эта реакция может протекать только через распад молекулы на атомы.

Кинетика пара-ортопревращения на поверхности угля была исследована Бонгефером, Фаркасом и Гартеком [5]. Согласно этим данным, эта реакция при низких температурах идет с отрицательным температурным коэффициентом. Исследование зависимости от давления показало, что кинетика этой реакции удовлетворяет первому порядку. В действительности же, как показали наши опыты, кинетика пара-ортопревращения на угле существенным образом зависит от чистоты поверхности.

В случае чистого и отравленного угля (при изучении реакции статическим методом при низких давлениях) в условиях, когда количество адсорбированного газа не меняется, эта реакция имеет положительный температурный коэффициент, соответствующий энергии активации в 300 кал. Если же проводить реакцию при больших давлениях, в условиях, когда концентрация адсорбированного водорода меняется с температурой, то на поверхности чистого угля наблюдается положительный температурный коэффициент, а на поверхности отравленного угля — отрицательный. Эти результаты можно истолковать лишь так, что на поверхности чистого угля реакция протекает на центрах I рода и эти центры при всех температурах насыщены адсорбированным водородом. На отравленном угле при больших давлениях эта реакция имеет отрицательный температурный коэффициент. Это говорит о том, что в этом случае концентрация газа меняется на поверхности.

Изложенные здесь результаты можно объяснить лишь в том случае, если реакция на поверхности чистого угля протекает по нулевому порядку, а на отравленном — по первому. Исследование кинетики пара-ортопревращения при различных давлениях показало, что на поверхности чистого

угля константа скорости растет пропорционально давлению. На отравленном же угле лишь при небольших давлениях константа скорости зависит от давления, при больших же давлениях константа скорости принимает постоянное значение (рис. 5). Таким образом, на поверхности чистого угля реакция протекает по нулевому порядку, а на отравленном — по первому.

Как показало исследование, реакция обмена между легким и тяжелым водородом на поверхности угля протекает без энергии активации. Это приводит к выводу, что на поверхности угля пара-ортопревращение идет через распад молекулы на атомы и здесь может быть применим тот механизм реакции, который был предложен Эйрингом и Шерманом.

Как было указано выше, в случае пара-ортопревращения мы наблюдали два сорта активных центров. В случае же обмена активными являются лишь центры I рода. Таким образом, не исключена возможность, что активность центров II рода к пара-ортопревращению связана с парамагнитными свойствами этой части поверхности.

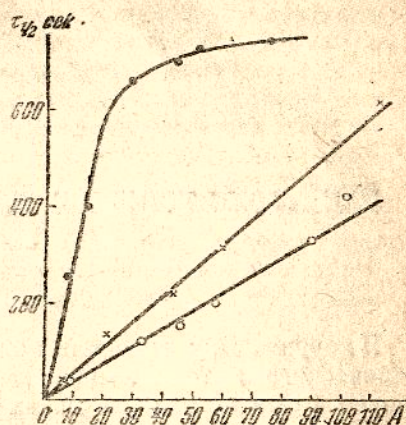


Рис. 5. А — количество водорода, принимавшего участие в реакции

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. R. Burstein, Acta Physicochimica URSS, 1, 465, 1935; 8, 857, 1938; 12, 201, 1940; Trans. Farad. Soc., 32, 823, 1936.
2. Bonhoeffer u. Hardeck, Z. Phys. Chem., В 4, 113, 1929.
3. Sherman a. Eyring, J. Am. Chem. Soc., 54, 2161, 1932.
4. Wigner, Z. Phys. Chem., В 23, 28, 1933.
5. Bonhoeffer, Farkas u. Hardeck, Z. Phys. Chem., В 21, 225, 1933.