

О РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ АКТИВИРОВАННО-АДСОРБИРОВАННОГО ВОДОРОДА

Н. Г. Гермитина и А. И. Шлыгин

Вопрос о роли активированно-адсорбированного водорода или активированно-адсорбированного органического компонента реакции в процессе гидрирования в настоящее время является дискуссионным.

Б. П. Брунс и К. С. Аблезова [1], Р. Х. Бурштейн и П. Каптанов [2], С. Ю. Елович и Г. М. Жаброва [3] показали, что если на поверхности катализатора предварительно адсорбируется один из реагентов, а затем подводится другой, то реакции не происходит. В частности, водород, предварительно адсорбированный на платине, теряет способность реагировать с этиленом. К подобным же выводам приходят Я. Б. Зельдович и С. З. Рогинский [4], причем последним эта схема была детально разработана и распространена на ряд процессов.

Таким образом высказывается предположение, что активированная адсорбция не только не является предварительной стадией катализа, но даже может «отравлять» катализатор.

Нам кажется, что этот вывод, имеющий принципиальное значение для понимания механизма гидрирования, основанный пока еще на немногочисленных опытных данных, обоснован недостаточно и не вытекает однозначно из результатов эксперимента. Действительно, если реакция протекает на относительно небольшом числе активных центров, то при отсутствии заметной поверхностной подвижности количество вошедшего в реакцию газообразного компонента может быть настолько мало, что практически не скажется на объеме или давлении газовой фазы.

Для однозначного решения вопроса о роли активированной адсорбции в каталитическом процессе необходима более тонкая методика, дающая возможность регистрировать малейшие изменения концентрации одного из реагентов на поверхности. Этому условию в отношении активированно-адсорбированного водорода удовлетворяет разработанная нами электрохимическая методика, сводящаяся к определению потенциала катализатора в процессе гидрирования в адсорбционном слое, поскольку водород является электромоторно-активным веществом, и даже самые незначительные изменения его количества на поверхности должны вызывать заметные изменения потенциала катализатора.

Целью настоящего исследования являлось выяснение реакционной способности активированно-адсорбированного водорода на платинированной платине по отношению к метилэтилацетиленилкарбинолу. Методика опытов сводилась к следующему. Электрод-катализатор * в соответствующем растворе предварительно насыщался молекулярным водородом до достижения обратимого водородного значения потенциала электрода. Затем избыток водорода из раствора и газовой фазы удалялся путем длительного продувания очищенного азота, после чего в ячейку вносилось определенное количество метилэтилацетиленилкарбинола. Электрод при-

* Электрод находился в ячейке, сконструированной таким образом, что имелась возможность насыщать систему тем или другим газом, добиваться полной герметичности и точно измерять потенциал катализатора.

водился в сильное вращение, и определялось изменение его потенциала во времени.

Результаты эксперимента отражены в виде кривых на рис. 1, где по оси ординат отложены значения потенциала катализатора в вольтах по обратимому водородному значению потенциала в данном растворе (E), а по оси абсцисс — время контакта метилэтилацетиленилкарбинола с электродом (t) в минутах.

Кривые 1, 2 получены соответственно в H_2SO_4 и KOH 0,1 N.

Эти опыты позволяют сделать совершенно однозначные выводы о реакционной способности активированно-адсорбированного водорода в данном случае. Если этот водород не является реакционноспособным, его количество на катализаторе не должно изменяться во время контакта с метилэтилацетиленилкарбинолом, вследствие чего потенциал электрода обязан сохранять свое первоначальное значение неизменным. Опыт показывает, что это положение не реализуется.

Как видно из рис. 1, при введении метилэтилацетиленилкарбинола потенциал катализатора смещается в анодную сторону вначале быстро, а затем медленно, достигая в конечном счете значения, соответствующего полному отсутствию водорода на поверхности катализатора. Отсюда ясно, что реакция гидрирования имеет место и весь активированно-адсорбированный водород является реакционноспособным.

Более подробное рассмотрение хода кривых потенциал — время позволяет сделать несколько существенных выводов о механизме гидрирования. Все указанные кривые состоят из двух резко отличных по наклону почти прямолинейных участков, что безусловно указывает на наличие на поверхности катализатора двух типов адсорбционных центров, характеризующихся различной реакционной способностью адсорбированного на них водорода.

Целесообразно представить данные эксперимента несколько в другом виде, откладывая на оси ординат не потенциал электрода, а количество входящего в реакцию адсорбированного водорода * в $см^3$. Это приводит кривые к обычному виду, получающемуся при изучении кинетики гидрирования в адсорбционном слое.

Совершенно отчетливо видно различие между двумя типами адсорбционных центров. Водород, адсорбированный на центрах первого рода, обладает в кислых растворах реакционной способностью примерно в 50 раз большей, чем водород, адсорбированный на центрах второго рода. Отсюда ясно, что в практике гидрирования по существу будут проявляться только

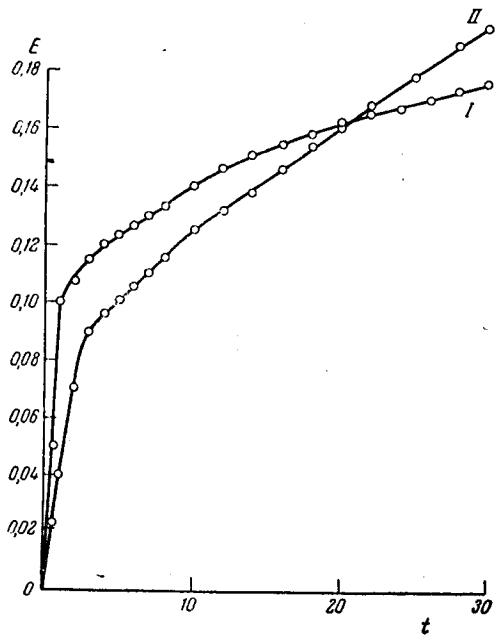


Рис. 1

* Такой пересчет мы легко могли сделать, так как с катализатором предварительно снималась кривая заряжения, дающая возможность для каждого потенциала определить соответствующее количество адсорбированного водорода.

адсорбционные центры первого рода, так как доля участия в каталитическом процессе центров второго рода будет выражаться величиной порядка нескольких процентов. Небольшое изменение наклона участков кривых во времени указывает на наличие некоторой разницы в активностях между центрами одного типа.

В то же время наличие ясно выраженных двух участков кривых указывает на отсутствие достаточной поверхностной подвижности адсорбированного водорода, так как иначе наблюдался бы линейный ход кривой с замедлением в конце процесса.

Влияние состава раствора на скорость гидрирования довольно существенно. Скорость реакции уменьшается при переходе от кислоты к щелочи.

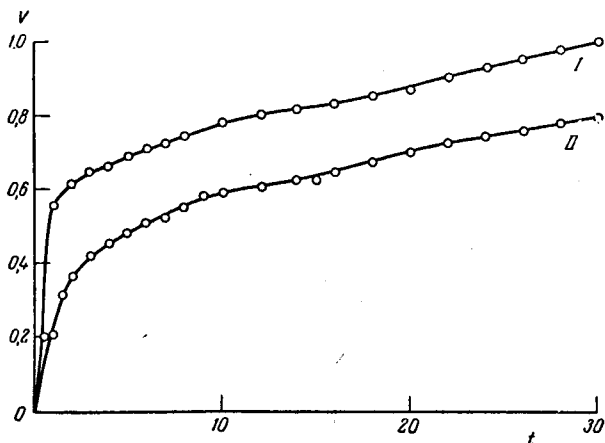


Рис. 2

По нашему мнению, это обусловлено изменением энергии связи адсорбированного водорода. Действительно, в одной из предыдущих работ [5] одним из нас было показано, что энергия связи водорода больше в щелочной среде. В соответствии с этим делается понятным, почему точка перегиба в кривых рис. 1, вне зависимости от раствора, лежит примерно при потенциале 0,1 V; большей каталитической активностью обладают

центры платины, на которых энергия связи водорода с поверхностью характеризуется значением электрохимического потенциала не выше 0,1 V.

Можно с достаточной точностью подсчитать число этих «активных» центров, используя кривую заряжения. Для H_2SO_4 и KOH получается $3,08 \cdot 10^{10}$ и $2,56 \cdot 10^{10}$, что находится в соответствии с изменением скорости реакции в зависимости от электролита. Таким образом мы приходим к выводу, что для реакции гидрогенизации наиболее активными являются центры с относительно небольшим значением адсорбционного потенциала по отношению к водороду.

Повидимому, процесс гидрирования не лимитируется скоростью адсорбции органического компонента реакции, так как при этом условии влияние электролита на характер кинетических кривых было бы более разнообразным и существенным. В частности, точки перегиба кривых лежали бы при разных потенциалах, так как можно предполагать, что скорость адсорбции органического компонента будет максимальной при потенциале поверхности нулевого заряда, которое, как нами было показано ранее [6], реализуется в H_2SO_3 при 0,15 V, а в KOH не реализуется совершенно.

Только в начальной стадии процесса гидрирования (рис. 2) скорость на центрах с тем же значением адсорбционного потенциала менее в щелочи, возможно, за счет тормозящего действия двойного ионного слоя, имеющего в этом случае большую поверхностную плотность заряда.

Выводы

1. Применена электрохимическая методика для выяснения вопроса о механизме гидрирования в присутствии жидкой фазы.

2. Доказано, что весь активированно-адсорбированный водород является реакционноспособным при воздействии на него метилэтилацетиленилкарбинола.

3. Показано наличие неоднородности поверхности платинированной платины, в частности, двух типов адсорбционных центров, резко отличающихся по своей активности.

4. Высказано предположение, что наиболее «активными» центрами, играющими решающую роль в практике гидрирования, являются центры, характеризующиеся относительно небольшим значением адсорбционного потенциала по отношению к водороду.

5. Из опытов следует, что поверхностная подвижность активированно-адсорбированного водорода, повидимому, имеет место лишь в ограниченной степени.

6. Выявлено, что действие среды находится в связи с изменением адсорбционного потенциала поверхности, и число наиболее активных центров зависит не только от структуры катализатора, но и от состава жидкой фазы.

Кишиневский государственный
университет
Академии Наук КазССР

Поступила
6.VI.1951

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. П. Брунс и К. С. Аблезова, Acta phys. chim. URSS, 1, 90, 1934.
2. Р. Х. Бурштейн и П. Каштанов, Журн. физ. хим., 6, 243, 1935.
3. С. Ю. Елович и Г. М. Жаброва, Журн. физ. хим., 3, 1775, 1939.
4. Я. Б. Зельдович и С. З. Рогинский, Acta phys. chim. URSS, 1, 554, 1934.
5. А. И. Шлыгин и А. Н. Фрумкин, Acta phys. chim. URSS, 3, 701, 1935.
6. А. И. Шлыгин, А. Н. Фрумкин и В. Медведовский, Acta phys. chim. URSS, 4, 911, 1936.