1938 г. ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ Т. XI, вып. 3

О КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ УГЛЯ ПО ОТНОШЕНИЮ К РЕАКЦИИ СОЕДИНЕНИЯ БРОМА С ВОДОРОДОМ

Б. Брунс и *О. Зарубина*

В одной из прошлых работ нашей лаборатории[1] было изучено влияние степени активации (обгара) на адсорбционную способность угля. Нами было показано, что при возрастании обгара адсорбционная способность угля возрастает непрерывно только по отношению к парам, упругость которых близка к насыщению. При упругостях пара, далеко отстоящих от насыщения, адсорбционная способность проходит через максимум, положение которого в зависимости от сорта угля и способа активации лежит в пределах от 30 до 60% обгара. Это явление было нами объяснено, исходя из предположения, что в первой стадии активации идет выгорание продуктов неполной карбонизации органического вещества, а в дальнейшем происходит расширение пор угля, что и сопровождается падением активности к парам малой упругости.

В настоящей работе мы изучили влияние обгара угля на его каталитическую активность. В качестве катализируемой реакции мы выбрали соединение брома с водородом, так как она уже раньше изучалась на угле[2] и ее проведение не представляет трудностей. Кроме того, взаимодействующие вещества и продукты этой реакции не отравляют уголь как катализатор и не реагируют с углем, что обеспечивает неизменную активность угля при продолжительном протекании на нем реакции. Применявшийся нами уголь был приготовлен из перекристаллизованной сахарозы. Активация проводилась в токе углекислоты при 850°С при непрерывном перемешивании угля в кварцевом шаре.

Определение каталитической активности угля проводилось динамическим методом. Постоянный ток водорода, получаемый путем электролиза щелочи, освобожденный от следов кислорода и просушенный над $CaCl_2$, пропускался через 3 дрекселя с сухим бромом, температура которого поддерживалась при 0°С[1]). Полученная таким образом смесь водорода и брома постоянного состава пропускалась через реакционную трубочку, помещенную в масляный термостат и содержащую 0,5 *г* испытуемого угля. Скорость тока водорода составляла 835 *см*³/*час*. Реакционная трубка была сделана из кварца. После введения новой порции угля, последний прогревался перед опытом в токе водорода в течение 2 час. при 700°С. Из реакционной трубки газ поступал в 2 дрекселя с раствором 10% иодистого калия, и количество непрореагировавшего брома определялось титрованием гипосульфитом.

---

[1]) Упругость паров брома при 0° составляет 66 *мм* Hg.

В каждом опыте проводилось последовательно несколько определений концентрации непрореагировавшего Br_2 с интервалами в 15 мин. В первый период концентрация брома в прошедшей над катализатором смеси несколько ниже, чем при установлении стационарного состояния, вследствие адсорбции брома на угле. По истечении же 60—80 мин. концентрация устанавливается постоянной и в дальнейшем заметно не меняется. Все приведенные в дальнейшем данные относятся к стационарному состоянию катализа.

У. Гофман и М. Лемке[2] за меру каталитической активности принимают количество миллимолей HBr, образовавшегося в течение 1 часа на 1 *г* угля (Katalytische Leistung). Последнее было бы правильно только в том случае, если бы реакция взаимодействия Br_2 и H_2 на угле шла по нулевому порядку, так как принятая Гофманом за меру активности величина пропорциональна константе скорости нулевого порядка. Однако, как будет показано ниже, при изученных температурах (120—180°С) реакция не идет по нулевому порядку, а гораздо ближе к первому порядку. По техническим соображениям мы не проводили реакцию при различных соотношениях $H_2 : Br_2$, но можем судить о порядке по степени соответствия данных, полученных при ряде температур, уравнению Аррениуса, если высчитать константы скорости по первому и нулевому порядку. Как показано в табл. 1, расчет по первому порядку дает гораздо более постоянные значения E, чем по нулевому.

ТАБЛИЦА 1

80% обгара

$T°$ K	% Br_2 превращенн. в HBr	Расчет по 0-му порядку		Расчет по 1-му порядку	
		K	E	K	E
418	93,0	1,90	8,900	5,55	31,000
413	82,5	1,67	13,300	3 53	28,400
408	68,7	1,37	21,900	2,32	32,200
398	36,0	0,70		0,86	

Расчет времени соприкосновения реагирующей смеси с катализатором производился следующим путем: при той незначительной скорости, с которой пропускался водород (13,8 *см*³ в 1 мин.), можно считать, что газы достаточно хорошо перемешиваются в реакционном сосуде и что среднее время пребывания газа над катализатором равно $\frac{v}{13{,}8}$, где v — объем реакционного сосуда. Если еще учесть, что время пребывания в реакционном сосуде зависит от температуры, то получим для времени соприкосновения при $T°$ K $t = \frac{273 \cdot T}{13{,}8 \cdot v}$.

На этом основании мы считали возможным вести расчеты константы скорости по первому порядку относительно газообразного брома. Изменение в количестве водорода не учитывалось нами, так как водород присутствует в смеси в большом избытке.

В табл. 2 и на рис. 1 приведены данные, полученные с углями различной активности.

Как видно из рис. 1, для углей с обгарами в 12 и 80%, с которыми были определены скорости реакции при трех и четырех температурах, константы скорости, рассчитанные по первому порядку, хорошо укладываются в уравнение Аррениуса. Кроме того, все прямые рис. 1 имеют в пределах ошибок опыта одинаковый наклон, т. е. теплота активации реакции $H_2 + Br_2$ на углях всех обгаров одинакова.

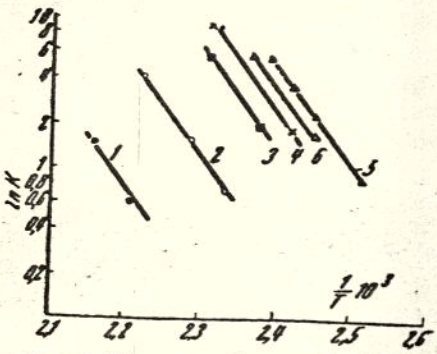

Рис. 1. Уголь с обгаром: *1*—6,5%; *2*—12%; *3*—34%; *4*—62%; *5*—80%; *6*—87%

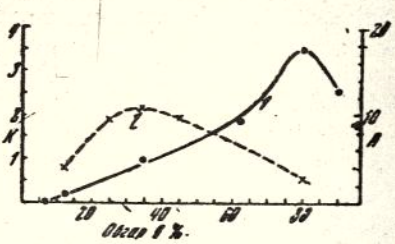

Рис. 2. *1* — константа скорости реакции при 150° С; *2* — адсорбционная способность угля к брому при 20° С и 0,25 *мм*

ТАБЛИЦА 2

Обгар угля в %	T° C	% Br_2 превращенн. в HBr	Константа скорости реакции
6,5	190	49	1,47
	175	11,6	0,27
12	177	84,5	4,11
	165	51,5	1,54
	155	29,6	0,73
34	160	93,3	5,74
	148	61,3	1,97
62	160	98,6	9,16
	140	61,0	1,89
80	145	93,3	5,55
	140	82,6	3,53
	135	68,6	2,32
	125	36,0	0,86
87	150	93,3	5,60
	135	57,7	1,71

Последнее показывает, что характер процесса не меняется с увеличением активности угля. Угли малой степени активации, следовательно, катализируют теми же участками, что и угли большой степени активации, и разница между обоими углями заключается только в количестве этих участков. В случае реакции брома с водородом на угле мы имеем дело с катализатором, имеющим только один или несколько активных участков, в противоположность таким примерам, как окисление CO на окиси железа[4] или распад спирта на окиси алюминия[5], где имеется несколько типов участков, если допустить отсутствие непрерывного перехода от участков большой активности к участкам малой активности, как мы это сделали в одной из прошлых работ на основании отравления гопкалита парами воды при окислении на нем окиси углерода[6,7]. К тому же выводу пришли и У. Гофман и В. Лемке[2], определившие теплоту активации на ряде различных углей, в том числе на графите. Как мы уже указывали

выше, расчет теплоты активации велся названными авторами по реакции нулевого порядка. Естественно, что рассчитанная ими теплота активации (20000 *кал*) отличалась от рассчитанной нами и равной 30000 *кал*. Если же сравнить количество миллимолей HBr, образовавшегося на 1 *г* угля в течение 1 часа, в нашем случае с данными Гофмана, то получаются очень близкие величины. Так, на „супрапорите" Гофман при 150°C получил 14,1 *мМ/г-час*, а на сахарном угле 80% обгара получается при тех же условиях 12,8 *мМ/г-час*.

На рис. 2 даны константы скорости реакции $H_2 + Br_2$ при 140°C для углей различного обгара, вычисленные частично интерполяцией, частично экстраполяцией из данных, приведенных в табл. 2 и рис. 1. Как видно из рис. 2, с увеличением обгара каталитическая активность угля растет очень сильно и проходит через максимум при 80% обгара. Следует отметить, что Гофман нашел очень незначительное возрастание каталитической активности углей после активации. Так, угли „Carboraffin", „Supranorit" и другие увеличивали каталитическую активность при активации до обгара в 40—60% всего в 1,1—1,4 раза[1]). В нашем же случае, как показывает табл. 2, активность сахарных углей при активации возрастает в десятки раз. Расхождение наших результатов с результатами Гофмана вызвано, вероятно, тем, что Гофман брал в качестве неактивного угля уголь, уже достаточно проактивированный. Чтобы получить действительно неактивированный уголь, мы ведем карбонизацию органического вещества при возможно более низкой температуре (500°C) и затем прокаливаем полученный уголь при 900°C в вакууме несколько часов. Если же вести карбонизацию без этих предосторожностей, то уголь легко активируется за счет кислорода воздуха при его получении и до активации при высокой температуре в углекислоте имеет уже достаточно развитую поверхность. Пунктирной линией на рис. 2 дана адсорбционная способность того же угля по отношению к парам брома при 20°C и 0,25 *мм* Hg, определявшаяся методом Мак-Бэна.

Из рис. 2 видно, что максимум адсорбционной способности лежит при значительно меньшем обгаре, чем максимум каталитической активности. Падение адсорбционной способности связано, вероятно, с расширением пор угля после удаления практически всех органических остатков в угле. Но если для адсорбции при малых упругостях пара узкие поры и представляют преимущество, то для каталитической активности они могут быть крайне невыгодны, так как задерживают диффузию реагирующих молекул внутрь угля и обратную диффузию продуктов реакции. Надо полагать, следовательно, что расширение пор, облегчая диффузию к внутренней поверхности угля, будет способствовать росту его каталитической активности. Падение каталитической активности при больших обгарах вызвано, вероятно, иными причинами, чем обычно наблюдаемое падение адсорбционной способности при средних обгарах.

Для объяснения падения каталитической активности нам представляется целесообразным обратиться к явлениям, наблюдаемым при активации графита. Как показали Гофман и Лемке [2], активация графита до 50% обгара сопровождается падением его каталитической активности примерно в два раза. Примерно во столько же раз падает и адсорбционная способность графита, как показали Н. Бах и Левитин[3], которые путем микроскопических наблюдений выяснили, что

---

[1]) За исключением различных типов сажи, давших увеличение в 4, 8 и 17 раз.

сгорание отдельных кристалликов графита сопровождается сглаживанием всех неровностей его поверхности. Падение адсорбционной способности при этом может быть с равным успехом приписано как уменьшению общей величины геометрической поверхности частичек, так и уменьшению количества особых участков,. вероятно, обладающих более высоким адсорбционным потенциалом. При дальнейшей активации угля, конечно, трудно говорить о сглаживании неровностей отдельных кристалликов графита, так как размер самих кристалликов очень мал. Здесь правильнее было бы сказать о выгорании более мелких кристалликов и обогащении угля более крупными. Не решая сейчас вопроса о том, идет ли реакция соединения брома с водородом только на каких-либо особых участках кристалликов графита или на всей его поверхности, мы можем допустить, что падение каталитической активности при обгаре выше 80% обусловлено теми же причинами, которые вызывают падение каталитической активности и адсорбционной способности графита при его активации.

Явление выгорания мелких кристалликов и обогащение угля более крупными, вероятно, играют роль и при падении адсорбционной способности угля. Если в начале падения адсорбционной способности расширение пор является доминирующим фактором, то при достаточно расширенных порах их диаметр уже не существенен, и адсорбционная способность будет зависеть только от величины и адсорбционного потенциала поверхности капилляров. Поэтому очень вероятно, что при очень больших обгарах падение каталитической активности и адсорбционной способности вызвано одними и теми же причинами выгорания мелких кристалликов.

Выводы

1. При активации сахарного угля его каталитическая активность по отношению к реакции $H_2 = Br_2$ имеет максимум около 80% обгара, в то время как адсорбционная способность имеет максимум при 35% обгара.

2. Теплота активации реакции $H_2 + Br_2$ не зависит от обгара угля и равна в среднем около 30 000 *кал* для всех изученных образцов угля.

3. На основании предыдущих исследований дано объяснение механизма возникновения максимума каталитической активности при определенном обгаре.

Москва
Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Лаборатория поверхностных явлений

Поступило в редакцию
2 ноября 1937 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. B. Bruns u. O. Zarubina, Koll. Z., 64, 279, 1933.
2. O. Hofmann u. W. Lemke, Z. anorg. Chem., 208, 194, 1932.
3. N. Bach u. I. Lewitin, Koll. Z, 64, 22, 1933.
4. Eckell, Z. Elektrochem., 38, 918, 1932.
5. Constable, Proc. Roy. Soc., London, A 108, 355, 1925.
6. N. Schurmowskaja u. B. Bruns, Acta Physicochimica URSS, 6, 513, 1937.
7. B. Bruns, Acta Physicochimica URSS, 7, 875, 1937.