

КИНЕТИКА ПАРА-ОРТОПРЕВРАЩЕНИЯ ВОДОРОДА НА УГЛЕ

Р. Бурштейн

В предыдущих работах¹ было показано, что поверхность угля не однородна по отношению к пара-ортопревращению водорода и реакции обмена $H_2 + D_2$. При исследовании кинетики пара-ортопревращения на угле мы наблюдали два рода активных центров. Эти центры отравляются водородом, адсорбированным при высокой температуре. Для отравления центров первого рода надо на поверхность угля посадить значительно меньше водорода, чем для отравления центров второго рода. При исследовании кинетики пара-ортопревращения при различных температурах было показано, что эта реакция имеет небольшой положительный температурный коэффициент, соответствующий энергии активации в 300 кал. На поверхности чистого угля температурный коэффициент имеет положительное значение при проведении реакции как статическим, так и динамическим методами. При исследовании пара-ортопревращения на отравленном угле в случае применения статического метода, в условиях, когда весь участвующий в реакции водород находится в адсорбированном состоянии, наблюдается положительный температурный коэффициент, а при применении динамического метода — отрицательный температурный коэффициент.

Как было показано ранее, для объяснения этих явлений надо предположить, что порядок реакции пара-ортопревращения различен на чистом и на отравленном угле; на чистом угле реакция идет по нулевому порядку, а на отравленном — по первому.

Для проверки этих выводов в настоящей работе исследовался порядок реакции на чистом и на отравленном угле.

Описанные здесь опыты проводились аналогично опытам, описанным в предыдущих работах.

Обезгаживание угля производилось в кварцевом сосуде при $950^\circ C$ не менее двух суток. В промежутках между опытами уголь не приводился в соприкосновение с воздухом.

Время, нужное для обезгаживания, зависит от природы и способа приготовления угля; чистым углем мы считали такой уголь, у которого активность практически не менялась при дальнейшем обезгаживании. Все опыты проводились с 2 г угля статическим методом при $90^\circ K$. После обезгаживания угля в часть установки, отделенной краном от прибора, в котором находился уголь, набиралось некоторое количество водорода, измерялось давление, затем кран открывался и водород попадал в прибор, в котором находился катализатор. Изотермы адсорбции водорода представлены на рис. 1.

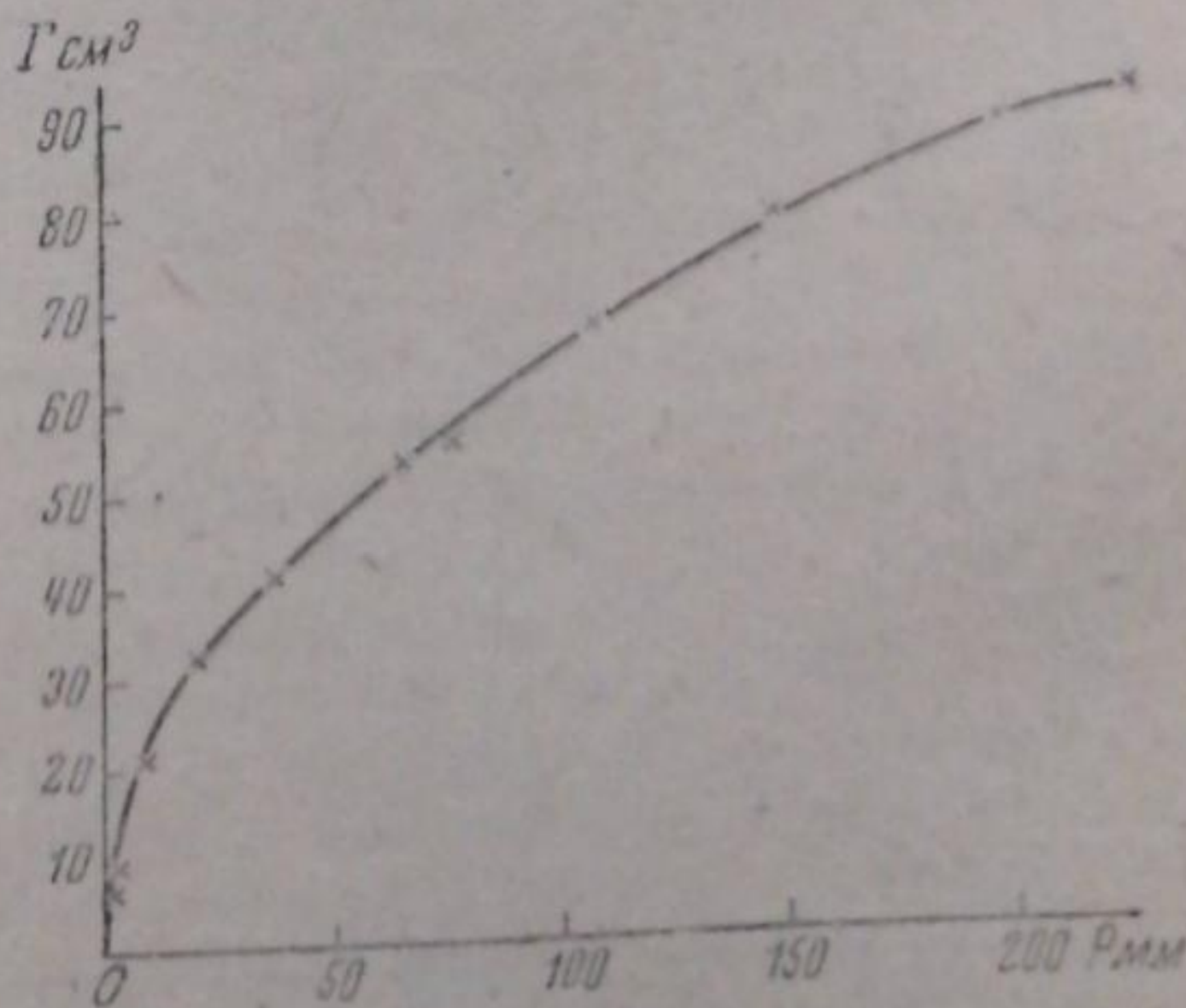


Рис. 1

¹ Р. Бурштейн, Журнал физич. химии, 6, 243, 1935; 9, 19, 1937; 12, 185, 1938.

Таблица 1

P	A	G	v	$\tau_{1/2}$	P	A	G	v	$\tau_{1/2}$
I серия					II серия				
1	6,4	6,35	0,03	40	2	9,1	8,95	0,12	40
1,2	6,7	6,6	0,080	42	20,9	33,0	31,8	0,14	120
8,8	21,5	20,8	0,075	140	39,2	46,4	43,4	0,15	152
36,4	44,0	41,2	0,10	220	64,8	58,1	53,0	0,14	200
75,0	60,3	54,6	0,095	315	144,8	90,1	79,0	0,14	330
222,5	109,0	92,0	0,09	618	194,4	100,4	89,0	0,12	430

P — конечное давление в миллиметрах Hg; A — количество водорода, участвующее в реакции, в кубических сантиметрах; G — адсорбция в кубических сантиметрах; v — скорость реакции в см³/сек; $\tau_{1/2}$ — время половинного превращения в секундах.

До начала адсорбции уголь охлаждался до температуры жидкого воздуха в течение двух часов. Измерение кинетики пара-ортопревращения производилось по изменению сопротивления проволоки при давлении 12—15 мм. Измерительный сосуд находился при 90° K, нить нагревалась до 170° K; измерение давления производилось манометром с точностью 0,1—0,2 мм.

Адсорбционное равновесие водорода на угле устанавливалось практически в течение 1 мин. После установления равновесия кран, соединяющийся с прибором, в котором находился уголь, закрывался и водород, находящийся в остальной аппаратуре, откачивался (если его давление превышало 1—2 мм). Контрольные опыты показали, что за время установления адсорбционного равновесия водород, находящийся вне адсорбционного сосуда, практически не превращается и поэтому можно было считать, что в превращении участвует водород, адсорбированный на угле, и водород, находящийся в адсорбционном сосуде в газовой фазе. Через определенное время после начала реакции сосуд с жидким воздухом снимался, водород в течение нескольких секунд десорбировался с угля, и определялось количество превращенного водорода. После проведения опыта превращенный водород из установки откачивался и уголь обезгаживался при комнатной температуре, затем опыт повторялся снова, при другом давлении. Таким образом были проведены опыты при конечном давлении от 1 до 220 мм. Для того чтобы установить, насколько эти опыты воспроизводятся, уголь снова обезгаживался при высокой температуре и снова определялась зависимость между константой скорости и количеством водорода, участвующего в реакции.

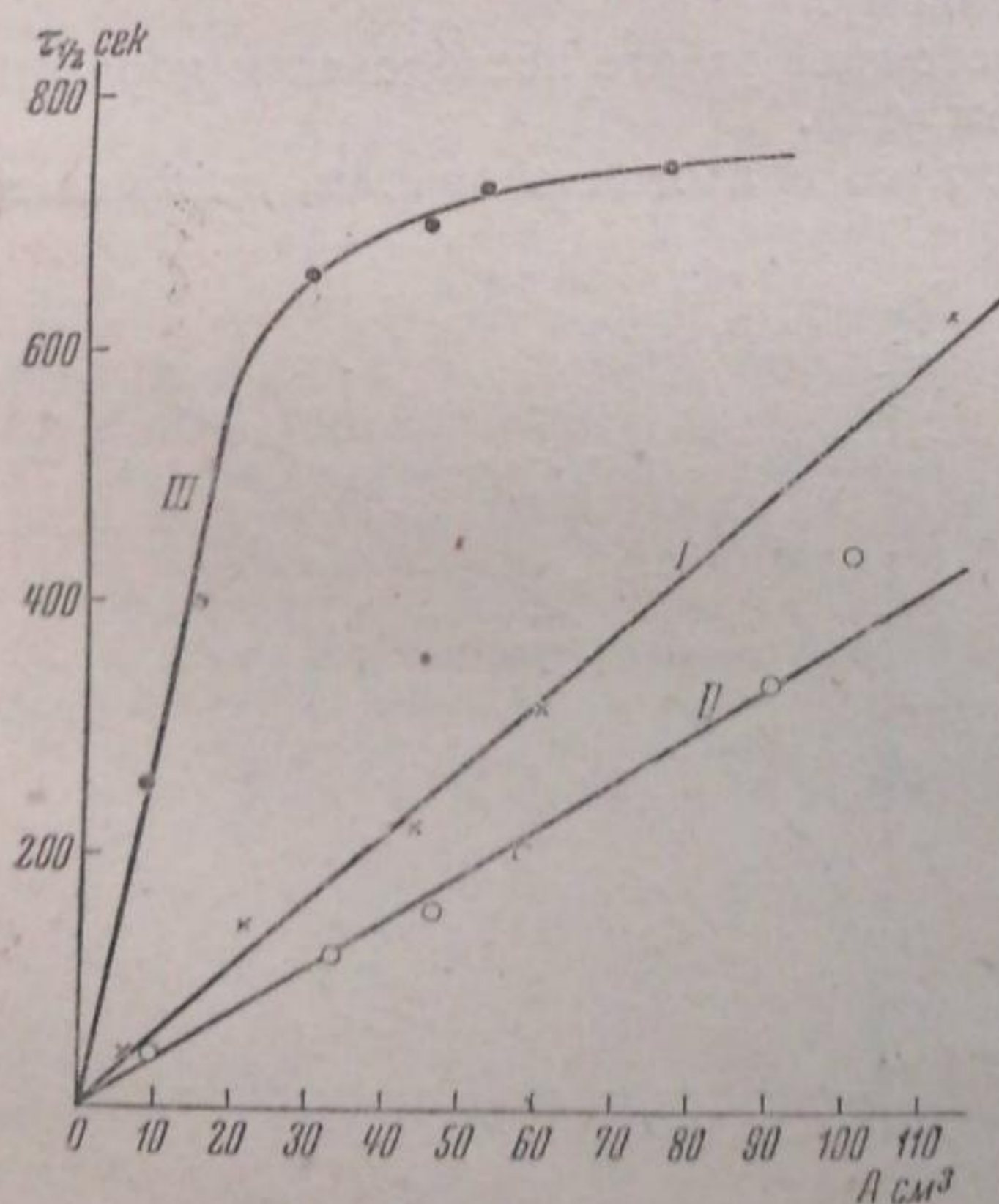


Рис. 2

Результаты двух серий таких опытов, произведенных в разное время с интервалом в один месяц, приведены в табл. 1 и на рис. 2 (I и II).

На рис. 2 на оси абсцисс отложено количество водорода A , а на оси ординат — время половинного превращения. В интервале между обеими сериями уголь подвергался обезгаживанию при 950° C.

Таблица 2

P	A	G	v	$\tau_{1/2}$	k
1,4	7,84	7,73	0,015	256	0,0019
4,0	14,3	14,0	0,018	396	0,0012
14,5	28,72	27,6	0,021	660	0,00073
35,0	43,90	41,6	0,030	696	0,00068
44,8	50,8	46,0	0,032	708	0,00063
106,0	75,1	67,0	0,047	720	0,00063

Как видно из этих данных, обезгаживание в течение одного месяца несколько увеличило скорость реакции, но зависимость между скоростью реакции и количеством водорода осталась той же. Опыты с отравленным углем производились аналогично опытам с чистым углем с той только разницей, что после обезгаживания угля при 950°C производилось отравление его поверхности путем адсорбции определенного количества водорода при 500°C . Зависимость $\tau_{1/2}$ пара-ортопревращения от количества водорода A представлена в табл. 2, где $k = \frac{v}{A}$, и на рис. 2 (III).

В этих опытах количество адсорбированного водорода при 500°C было равно $0,2\text{ см}^3$ на 1 г угля.

Обсуждение результатов

Как видно из приведенных данных, на чистом угле скорость превращения практически не зависит от концентрации водорода при изменении последней в 17 раз. Этот факт говорит о том, что на поверхности чистого угля реакция преимущественно протекает на активных центрах первого рода. Эти центры достигают насыщения уже при малых давлениях и поэтому увеличение концентрации водорода не влияет на скорость реакции, т. е. в этом случае реакция протекает по нулевому порядку. Таким образом для того, чтобы произошла реакция, водород, адсорбированный по всей поверхности угля, должен диффундировать к активным участкам первого рода, так как последние определяют скорость реакции.

На отравленном угле при малых концентрациях скорость реакции мало растет с увеличением концентрации водорода, а при больших — скорость реакции растет пропорционально концентрации. Увеличение константы скорости (табл. 2) при малых концентрациях следует, повидимому, объяснить неоднородностью поверхности; возможно, что здесь осталось неотравленным некоторое количество центров первого рода. В области больших концентраций реакция пара-ортопревращения на отравленном угле имеет порядок, близкий к единице. Руммель¹, измеряя зависимость константы скорости пара-ортопревращения от давления, нашел, что эта реакция при давлениях выше 7 мм имеет первый порядок. Данные, полученные в опытах Руммеля, хорошо сходятся с нашими данными для отравленного угля. Повидимому, уголь в опытах Руммеля был плохо обезгажен.

Сопоставляя данные, полученные нами ранее по исследованию температурной зависимости скорости пара-ортопревращения, с данными, выражающими зависимость скорости реакции от концентрации, можно сделать следующие выводы. При исследовании кинетики пара-ортопревращения на отравленном угле статическим методом, мы получили положительный температурный коэффициент, соответствующий энергии активации в 350 кал. Следует отметить, что измерения статическим методом производились при низких температурах в условиях, когда практически весь участвующий в реакции водород находился в адсорбированном состоянии, т. е. мы измеряли истинную энергию активации. При исследовании кинетики пара-ортопревращения динамическим методом, в условиях, когда адсорбция меняется с температурой, наблюдается отрицательный температурный коэффициент, соответствующий кажущейся энергии активации в 1300 кал. Принимая во внимание, что пара-ортопревращение на отравленном угле идет примерно по первому порядку, легко связать результаты, полученные статическим и динамическим методами. Так как теплота адсорбции водорода на угле равна 1600 кал, то истинная энергия активации $E = 1600 - 1300 = 300$ кал. Таким образом получается согласие между обоими методами. Следует, однако, отметить,

¹ Rummel, Z. physik. Chem., A 167, 221, 1933.

что приведенное здесь значение для теплоты адсорбции относится к обезгаженному углю, и поэтому эти выводы справедливы, если теплота адсорбции заметно не изменяется при отравлении поверхности. На поверхности чистого угля пара-ортопревращение имеет положительный температурный коэффициент, соответствующий энергии активации в 300 кал, как при проведении реакции статическим, так и динамическим методами.

Как видно из приведенных здесь данных, пара-ортопревращение на чистом угле идет по нулевому порядку. В этом случае, как известно, истинная энергия активации доступна наблюдению, несмотря на то, что количество адсорбированного водорода меняется с температурой, так как на чистом угле реакция протекает преимущественно на центрах первого рода, которые достигают насыщения при малых значениях адсорбции.

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

Поступило в редакцию
22 октября 1939 г.