

И. А. ЗАЙДЕНМАН и К. Г. ХОМЯКОВ

О НАЧАЛЬНОЙ СТАДИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОКСИ УГЛЕРОДА И ВОДОРОДА С НИКЕЛЕВЫМ КАТАЛИЗАТОРОМ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ СИНТЕЗА БЕНЗИНА

(Представлено академиком Б. А. Казанским 2 IV 1951)

Начальные стадии взаимодействия окиси углерода (и ее смесей с водородом) с металлами группы железа представляют большой интерес для понимания механизма синтеза бензина на Ni-, Co- и Fe-катализаторах. В литературе имеются указания на повышенную скорость взаимодействия окиси углерода как с никелевыми и кобальтовыми (1-4), так и с железными (5) катализаторами в первые минуты контакта. Известно также, что при первых впусках смеси CO и H₂ наблюдается чрезмерный перегрев Ni-контактов, ведущий иногда к потере ими каталитической активности.

Природа всех этих явлений остается неизученной.

С целью выяснения характера начального взаимодействия CO и смеси CO с H₂ с металлами группы железа нами было предпринято изучение кинетики этих процессов калориметрическим методом, который заключается в непрерывном количественном наблюдении энергетических эффектов во время исследуемого процесса и дает возможность следить за его отдельными этапами в течение коротких промежутков времени.

Измерения тепловых эффектов производились в массивном алюминиевом калориметре, снабженном алюминиевой оболочкой и помещенном в масляный термостат. Алюминиевый калориметр имел центральное отверстие диаметром 20 мм, в которое вертикально вставлялась латунная трубка, содержащая слой катализатора. Поток газа поступал сверху и выходил вниз через тонкую выступающую наружу трубку с шлифом для присоединения к стеклянной части установки. Выступающие из калориметра концы трубок в целях тепловой изоляции были отделены от центральной части тонкостенными нейзильберовой и стальной прокладками. Температура калориметра измерялась платиновым термометром сопротивления с точностью до 0,001—0,0005°. Разность температур между калориметром и оболочкой измерялась болометрическим мостом с двумя платиновыми термометрами сопротивления и чувствительным зеркальным гальванометром. Эта разность поддерживалась постоянной в течение каждого опыта. Тепловое значение калориметра определялось измерением электроэнергии, подаваемой в нихромовый нагреватель калориметра.

Ni-катализатор, полученный выщелачиванием (с последующей отмывкой до нейтральной реакции на фенолфталеин) сплава Ni—Al, помещался в латунную трубку в количестве около 35 г, восстанавливался водородом при температуре 190—200° в течение 2—4 час. и подвергался обработке CO или смесью 1CO : 1H₂, тщательно очищенными от кислорода, углекислоты и следов влаги.

Опыты производились при температуре 180—185° как в проточной, так и в замкнутой циркуляционной системе. В последнем случае наряду с измерениями теплового эффекта возможно было вести непрерывные измерения давления, что позволяло рассчитать тепловой эффект на единицу убыли объема газа в любой момент реакции. Возможность расчета теплового эффекта позволяет выбрать из числа предполагаемых реакций ту, которая действительно протекает на контакте, если тепловые эффекты предполагаемых реакций известны из опыта или расчета и заметно отличаются друг от друга. Следует также отметить, что возможность идентификации реакции по тепловому эффекту в любой момент от ее начала выгодно отличает калориметрический метод исследования от других.

Произведенными опытами установлено следующее.

1. При первом пуске CO на свежеприготовленный Ni-катализатор наблюдается чрезвычайно большое выделение тепла (более 85 ккал на убыль 1 моля газа), превосходящее тепловой эффект любой возможной реакции CO с Ni, как это видно из табл. 1, в которой сопоставлены тепловые эффекты возможных реакций окиси углерода с никелем и водородом.

Таблица 1

Тепловые эффекты реакции CO с Ni и H₂ при 180°

Реакция	Тепловой эффект в ккал	Изменение числа молей газа	Тепловой эффект на убыль 1 моля газа
$2\text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$	42,9	1	42,9
$2\text{CO} + 3\text{Ni} \rightarrow \text{Ni}_3\text{C} + \text{CO}_2$	31,7	1	31,7
$2\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$	60,3	2	30,15
$\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	50,8	3	16,9
$3\text{Ni} + \text{CO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Ni}_3\text{C} + \text{H}_2\text{O}$	22,1	2	11,1

Исходные данные для расчета взяты из книги (7). Ввиду отсутствия данных по теплоемкости Ni₃C она принята равной теплоемкости Fe₃C, что вносит ошибку, не превышающую 2—3%. Так как в калориметрической трубке вода образуется в виде пара, а по выходе из трубки конденсируется, то для реакций №№ 4 и 5 указан тепловой эффект с учетом образования пара, а изменение числа молей газа — с учетом образования жидкой воды.

Столь большая при первом пуске CO величина теплового эффекта (в расчете на убыль 1 моля газа) свидетельствует, повидимому, о превращениях, происходящих с самим катализатором. Так как при повторных пусках CO на восстановленный водородом катализатор столь большого теплового эффекта уже не наблюдается, изменение, происходящее с катализатором, следует отнести, повидимому, к его возможно-му частичному спеканию (рекалесценции). С другой стороны, рентгенографическими исследованиями установлено (6), что никель в осажденных и восстановленных Ni-катализаторах до синтеза бензина имеет кубическую гранецентрированную решетку, а после проведения синтеза со смесью 1CO : 2H₂ в течение от 1 до 3 дней (при температуре 180°) превращается в раствор углерода в гексагональном никеле.

Предположение о превращении катализатора типа аллотропического менее вероятно, поскольку большой тепловой эффект возникает при первых же порциях CO. Однако, если выделяемое тепло отнести к тепловому эффекту такого типа, то получается величина порядка 2—3 ккал на 1 г-атом никеля, т. е. обычная для аллотропических превращений.

2. При повторных пусках CO (каждый раз после восстановления ка-

тализатора водородом) наблюдается постоянство теплового эффекта (около 34 ккал на убыль 1 моля газа), что соответствует карбидообразованию по реакции



(Действительно, так как увеличение продолжительности взаимодействия CO с Ni ведет к накоплению продукта, способного затем гидрироваться при 180°, т. е. не углерода, а карбида никеля, то реакции №№ 1 и 3 табл. 1 исключаются. Точно так же исключаются реакции №№ 4 и 5, ведущие к образованию воды, так как при пропускании CO над восстановленным водородом никелем заметного образования воды не наблюдается.)

Скорость этой реакции проходит в первые минуты с начала взаимодействия через резко выраженный максимум. Кажущаяся энергия активации начальной стадии карбидообразования, вычисленная из измерений при температурах 165—195°, составляет 15,8 ккал/моль (Г. Брауде и Б. Брунс⁽⁵⁾ для Fe-катализаторов получили 6,9 ккал/моль, Крексфорд и Ридил⁽⁴⁾ для Co-катализаторов получили 10,0 ккал/моль).

3. При пуске смеси CO : H₂ на восстановленный после пропускания CO катализатор в течение первых минут идет реакция с тем же тепловым эффектом (около 34 ккал на убыль 7 моля газа). Это свидетельствует об образовании и в этом случае карбида никеля, поскольку реакция № 3 (с близким тепловым эффектом) исключается, так как в опыте наблюдается образование воды и продуктов, способных гидрироваться при последующем пуске водорода на катализатор. При продолжающемся пропуске смеси тепловой эффект на убыль 1 моля газа постепенно снижается, что соответствует началу основной реакции образования метана:



или его гомологов.

Результаты нескольких опытов представлены на рис. 1. По оси абсцисс отложена убыль давления в циркуляционной системе в мм рт. ст., по оси ординат — изменение сопротивления ΔR_T платинового термометра калориметра в омах (после введения необходимых калориметрических поправок), прямо пропорциональное количеству выделившегося в калориметре тепла. Наклон прямой 2, изображенной на рис. 1, соответствует тепловому эффекту в 34 ккал на убыль 1 моля газа. На рисунке

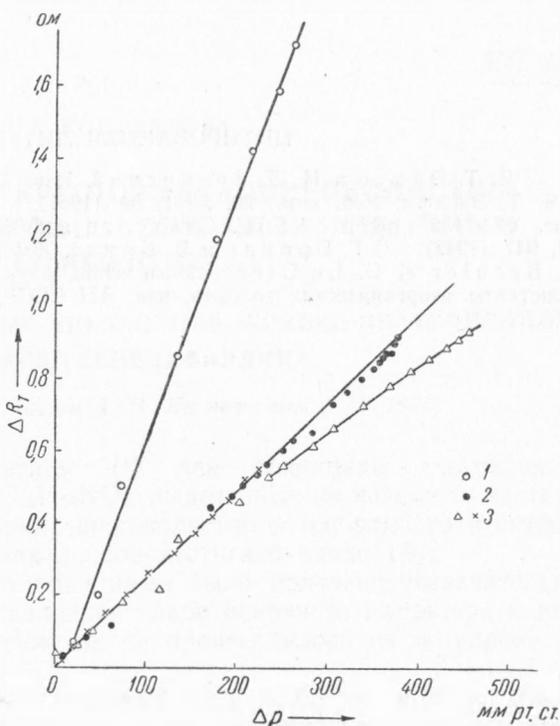


Рис. 1. Зависимость теплового эффекта от количества прореагировавшего газа в опытах с CO и смесью 1 CO : 1 H₂. 1 — CO, первый пуск (опыт 41); 2 — CO, повторный пуск (опыт 43); 3 — смесь (опыты 45 и 46)

видно резкое различие между первым (кривая 1) и последующими пиками CO, а также уменьшение теплового эффекта в опытах со смесью (кривая 3).

Таким образом, в первые минуты взаимодействия смеси 1CO : 1H₂ с никелем преобладающим процессом является не синтез метана, а карбинообразование.

Настоящая работа является продолжением исследований, начатых К. Г. Хомяковым в 1939 г. и прерванных в 1941 г.

Поступило
31 III 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Я. Т. Эйдуc и Н. Д. Зелинский, Изв. АН СССР, ОХН, № 4, 447 (1946).
² Я. Т. Эйдуc, Усп. хим., 20, № 1, 54 (1951). ³ S. Weller, Journ. Am. Chem. Soc., 69, 2432 (1947). ⁴ S. R. Saxford and E. K. Rideal, Trans. Farad. Soc., 35, 947 (1949). ⁵ Г. Брауде и Б. Брунс, ЖФХ, 22, 487 (1948). ⁶ A. Michel, R. Bernier et G. Le Clerc, Journ. chim. phys., 47, 269 (1950). ⁷ Термические константы неорганических веществ, изд. АН СССР, 1949.