

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. С. ЧЕСАЛОВА и Г. К. БОРЕСКОВ

**УДЕЛЬНАЯ КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ
МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ПЛАТИНЫ**

(Представлено академиком М. М. Дубининым 9 V 1952)

Для теории приготовления катализаторов существенное значение имеет вопрос о пределах возможного изменения активности единицы поверхности катализаторов постоянного состава — удельной каталитической активности. В литературе встречаются весьма противоречивые данные по этому поводу, что в значительной степени можно приписать недостаточно точному определению работающей внутренней поверхности катализаторов.

Ряд исследователей (1-3) считает, что удельная каталитическая активность при вариации способов приготовления и термической обработки меняется весьма значительно. В противоположность этому одним из авторов совместно с В. А. Дзисько и М. С. Борисовой (4) было показано, что для силикагеля и окиси алюминия вариация условий приготовления и температуры прогрева не меняет существенно удельной каталитической активности. На постоянство удельной активности платиновой черни, поверхность которой менялась в результате обработки при различных температурах, указывает Макстед (5).

Настоящее исследование имело целью определить удельную каталитическую активность платины при вариации в широких пределах ее удельной поверхности и способов приготовления. С этой целью исследовалась каталитическая активность платины, нанесенной на силикагель, губчатой и массивной платины.

Приготовление катализаторов. Платинированный силикагель с содержанием платины 0,2 и 0,5 вес. % готовился адсорбцией платины из раствора тетрамина хлористой платины кусочками стекловидного силикагеля размером 1—2 мм. Исходный силикагель имел поверхность 350 м²/г. Преобладающий диаметр пор 80 Å. Дополнительными опытами было показано, что при продолжительной адсорбции (2 недели) платина практически полностью адсорбируется на носителе и равномерно распределяется по глубине зерна.

После пропитки силикагель высушивался и платина восстанавливалась в токе водорода при 500° в течение 16,5 час. Образец с 0,5% платины был подвергнут после этого тренировке в вакууме при 550° в течение 92,5 час., а образец с 0,2% платины восстанавливался при 500° в течение 10 час., затем был подвергнут тренировке при 550° в течение 72 час. и после этого при 600° в течение 154 час.

Поверхность платины на этих образцах была измерена А. П. Карнауховым по методу активированной адсорбции водорода и оказались равной 73 м²/г Pt для образца с 0,5% платины и 30 м²/г Pt для образ-

ца с 0,2% Pt. Это соответствует среднему размеру кристалликов платины 40 и 100 Å.

Губчатая платина готовилась спеканием в вакууме платиновой черни при температуре 550°. Ее поверхность, измеренная по низкотемпературной адсорбции аргона, составила 0,17 м²/г Pt. Это соответствует средней крупности кристаллов 16 500 Å. Массивная платина была представлена тремя образцами: проволокой диаметром 0,2 мм, сеткой из проволоки диаметром 0,09 мм и фольгой толщиной 0,2 мм. Платина в этих образцах была технически чистой и имела следующий состав: Pt 99,84%, Pd 0,06%, Ir 0,03%, Rh 0,03%, Fe 0,04%.

Удельная поверхность массивных катализаторов составляла 0,5 ÷ 2 · 10⁻³ м²/г Pt. Проволока и фольга перед испытанием каталитической активности промывались спиртом и эфиром и затем прокаливались в токе воздуха при температуре 1200°. Сетка промывалась соляной кислотой 1:1, эфиром и спиртом. После последней промывки спирт на сетке был сожжен.

Таким образом, для определения каталитической активности мы располагали 6 образцами платиновых катализаторов, приготовленных различными способами и различающихся по величине удельной поверхности почти на 5 порядков.

Методика измерения каталитической активности. Каталитическая активность описанных выше образцов измерялась в отношении реакции окисления сернистого газа. Испытание проводилось в стандартной проточной установке с изотермической печью (6). Исходная газовая смесь содержала 3% сернистого газа и 97% воздуха. Состав газа до и после контактной трубки определялся иодометрически. Для улучшения условий регулировки температуры по высоте слоя катализатора в контактном аппарате губчатая платина и платинированный силикагель разбавлялись силикагелем, который в условиях опытов не обнаружил каталитической активности в отношении окисления сернистого газа.

Из платиновой проволоки было сделано 15 спиралей. Каждая спираль свертывалась в кружочек с отверстием в середине (для термопары). Такие кружочки загружались один на другой в контактный аппарат. Платиновая жесть была испытана в виде спиралек, свернутых из полосок жести 1 × 38 мм. Эти спиральки насыпались на сетку контактного аппарата. Платиновая сетка была свернута в виде спирали с отверстием в середине для термопары.

Приведенные выше образцы испытывались при следующих температурах: платинированный силикагель с 0,5% Pt 360—440°; то же с 0,2% Pt 360—430°; губчатая платина 427—500°; проволока 427—530°; жесть 400—515°; сетка 427—490°.

Результаты измерений обрабатывались с помощью кинетического уравнения (7):

$$\frac{dx}{d\tau} = k \frac{(1-x)(b-ax/2)^{0,25}}{(ax)^{0,5}} \left[1 - \frac{x}{K_p(1-x)(b-ax/2)^{0,5}} \right].$$

Здесь x — степень окисления сернистого газа, τ — время соприкосновения, a — начальная концентрация SO₂, b — начальная концентрация кислорода, k — константа скорости реакции, K_p — константа равновесия.

Для характеристики удельной каталитической активности константы скорости реакции относились к единице поверхности платины. В случае массивной платины вводилась поправка на шероховатость поверхности, принимаемая на основании электрохимических измерений равной 1,5.

Результаты измерений. В табл. 1 приведены значения удельной поверхности, удельной каталитической активности при 427° и каталитической активности единицы веса платины исследованных образ-

цов. Обращает на себя внимание незначительность колебаний удельной каталитической активности, несмотря на резкие различия величины кристаллитов, удельной поверхности термической обработки.

Т а б л и ц а 1

Образцы	Поверхн. 1 г Pt в м ²	Константа скорости	
		на 1 г Pt	на 1 см ² по- верхн. Pt × 10 ³
Силикагель с 0,2% Pt	30	$1,1 \cdot 10^{-3}$	0,35
" " 0,5% "	73	$1,5 \cdot 10^{-3}$	0,21
Губчатая платина	$17 \cdot 10^{-2}$	3,6	0,21
Проволока	$9,3 \cdot 10^{-4}$	$4,5 \cdot 10^{-2}$	0,32
Сетка	$20,7 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-1}$	0,48
Жесть	$4,7 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-1}$	1,80

Значение удельной активности платиновой жести выше, чем у остальных образцов. Возможно, что это связано с различием химического состава. Во всяком случае, можно утверждать, что для всех исследованных образцов удельная каталитическая активность является величиной одного порядка. Среднее значение энергии активации, определенной в приведенных выше интервалах температур, составляет 23 000 ккал.

Полученные результаты позволяют заключить, что качество поверхности платины, с точки зрения каталитической активности в отношении реакции окисления сернистого газа, не испытывает значительных изменений в зависимости от условий приготовления катализатора, применения носителя и вариации в широких пределах удельной поверхности, крупности кристаллитов и механической и термической обработки.

Основным фактором, определяющим каталитическую активность катализаторов из чистой платины, является величина поверхности, доступной для компонентов реакции.

Поступило
12 IV 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. З. Рогинский, ЖФХ, 15, 1 (1941); Н. П. Кейери С. З. Рогинский ЖФХ, 21, 539 (1947); С. З. Рогинский и Т. Ф. Целлинская, ЖФХ, 18, 47 (1944); 21, 919 (1947); 22, 1360 (1948). ² E. H. Constable, Proc. Roy. Soc., A 110, 283, 1926. ³ J. Eckell, Zs. f. Elektrochem., 433 (1933). ⁴ Г. К. Боресков В. А. Дзисько, М. С. Борисова и В. Н. Краснополянская, ЖФХ, 26, № 4 (1952) Г. К. Боресков и В. А. Дзисько, ЖФХ, 24, 1135 (1950). ⁵ E. V. Maxted, K. L. Moon and E. Overgagge, Trans. Farad. Soc., No. 8, 135 (1950). ⁶ К. М. Малин Н. Л. Аркин, Г. К. Боресков и М. Г. Слинко, Технология серной кислоты 1950. ⁷ Г. К. Боресков, ЖФХ, 19, 535 (1945).