

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Г. К. БОРЕСКОВ, М. Г. СЛИНЬКО и А. Г. ФИЛИППОВА

**КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ НИКЕЛЯ, ПАЛЛАДИЯ,
ПЛАТИНЫ В ОТНОШЕНИИ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ВОДОРОДА**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 10 VII 1953)

Каталитическая активность металлов зависит от их химических свойств и связана с положением элемента в периодической системе Д. И. Менделеева. С целью выяснения этой зависимости определена удельная активность никеля, палладия, платины в отношении реакции взаимодействия водорода с кислородом.

Экспериментальная методика

При определении каталитической активности твердых катализаторов проточным методом измеряется степень превращения реакционной смеси в зависимости от времени контакта. Для вычисления из этих данных величины скорости реакции необходимо проводить графическое дифференцирование, что приводит к неточным результатам. Кроме того, в случае сильно экзотермических реакций проточные методы не позволяют достичь постоянства температуры вдоль слоя катализатора, что сильно искажает кинетические измерения.

М. И. Темкин, С. Л. Киперман и Л. И. Лукьянова⁽¹⁾ предложили проточно-циркуляционный метод изучения кинетики гетерогенных каталитических реакций, позволяющий измерять непосредственно скорость реакции и соблюдать строгую изотермичность процесса. В настоящем сообщении приводится новый циркуляционный метод определения скорости гетерогенных каталитических реакций.

Схема установки приведена на рис. 1. В замкнутой системе, состоящей из контактного аппарата 1 и ловушки 4, охлаждаемой сухим льдом со спиртом, с помощью насоса 2 циркулирует газовая смесь заданного состава. Скорость циркуляции измеряется реометром 3. Скорость циркуляции должна быть такой, чтобы степень превращения была небольшой и состав газа при прохождении через слой катализатора мало изменялся. Это позволяет поддерживать температуру постоянной вдоль слоя катализатора.

В случае исследования скорости взаимодействия водорода с кислородом система заполняется одним из компонентов или каким-либо инертным газом. В систему из электролизера 7 непрерывно вводится с измеряемой скоростью в стехиометрическом отношении водород и кислород. Их концентрация в циркулирующем газе возрастает до достижения состояния, при котором скорость реакции становится равной количеству вводимой реакционной смеси. По достижении этого состояния в системе устанавливается стационарное давление (измеряемое манометром 6), которое может оставаться постоянным как угодно долго. По увеличению давления в системе определяется состав газа в циркулирующей смеси,

а по нагрузке электролизера — количество сжигаемой гремучей смеси. Варьируя нагрузку электролизера, получаем зависимость между количеством сжигаемой гремучей смеси и составом газовой смеси. Проводя такие же измерения при различных температурах, получаем зависимость скорости реакции от температуры.

При изучении влияния продуктов реакции на скорость взаимодействия водорода с кислородом в ловушке поддерживается определенная температура, чем обеспечивается постоянное содержание водяных паров в циркулирующей смеси. Вся установка термостатируется при комнатной температуре, за исключением контактного аппарата и ловушки.

Описанный способ может быть использован и для других каталитических реакций. Например, для измерения скорости синтеза аммиака

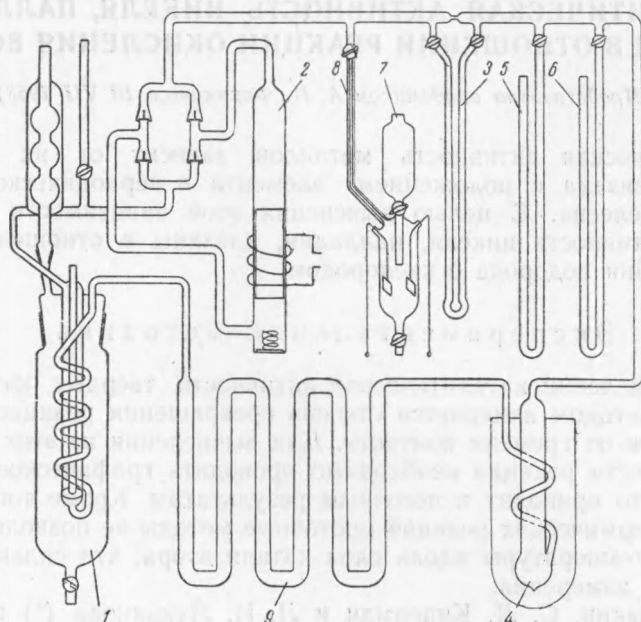


Рис. 1. Схема установки

может быть использована установка, аналогичная описанной, с той лишь разницей, что стехиометрическая смесь вводится путем разложения аммиака, подаваемого с определенной скоростью.

Основные преимущества разработанной методики заключаются в: 1) прямом измерении скорости реакции, 2) постоянстве температуры вдоль слоя катализатора, 3) возможности измерения скорости реакции в стационарных условиях, которые могут поддерживаться как угодно долго.

Это имеет большое значение в случае, когда установление состава поверхности при изменении состава газовой фазы проходит медленно. По настоящей методике можно вести непрерывное наблюдение за активностью катализатора, что позволяет установить характер достижения стационарного состояния катализатора. Применяемые широко при изучении каталитических процессов статические методы могут приводить к ошибочным результатам, если изменения состава поверхности с изменением состава газовой фазы проходят медленно.

Катализаторы

Никель применялся в виде проволоки диаметром 0,5 мм и загружался в виде спиралек диаметром 3 мм. Видимая поверхность проволоки, загруженной в контактный аппарат, равнялась 325 см².

Палладий применялся в виде проволоки диаметром 0,1 мм. Содержание палладия в проволоке 99,91%. Поверхность проволоки составляла 31,6 см².

Платина применялась в виде проволоки диаметром 0,1 мм. Содержание Pt 99,88%, Pd 0,03%, Ir 0,06%. Поверхность проволоки составляла 71,1 см².

Все катализаторы обезжиривались спиртом и эфиром в приборе Сокслета. Истинная поверхность палладиевой и платиновой проволоки измерялась К. А. Лаптевой переменноточным методом измерения емкости двойного слоя, разработанным Т. И. Борисовой и М. А. Проскурниним (2). Непосредственно перед измерением каталитической активности катализаторы обрабатывались водородом в течение 2 час. при температуре 500°. Результаты измерений каталитической активности единицы поверхности катализаторов — удельной каталитической активности, приведены в табл. 1. Вычисление проводилось с помощью кинетического уравнения:

$$\omega = kPO_2S \quad (1)$$

Здесь ω — скорость реакции в моль/час, k — константа скорости реакции в см/час, PO_2 — содержание кислорода в смеси с моль/см³, S — истинная поверхность катализатора в см².

Содержание кислорода в водороде во время опытов не превышало 2%. Скорость циркуляции составляла 600 л/час.

Результаты измерений

Средние значения удельных констант приведены в табл. 1.

Таблица 1

Металл	$\cdot 10^{-3}$ см/час:			Энергия активации кал/моль
	при 180°	при 140°	при 100°	
Никель:				
при конц. O ₂ < 0,1%	12,1	—	—	
при конц. O ₂ > 0,1%	0,82	0,12	—	16000
Палладий	62,5	16,6	4,4	11200
Платина	74	19,7	5,5	11000

Каталитическая активность никеля резко изменялась при вариации содержания кислорода в водороде. При концентрации кислорода меньше 0,1% при температуре 180° наблюдалась высокая активность и первый порядок по кислороду. При увеличении концентрации кислорода выше 0,1% наступило резкое снижение каталитической активности и переход от первого порядка по кислороду к нулевому. Переход из одной области в другую обратим и не сопровождается образованием фазы окиси никеля.

Удельные каталитические активности никеля в области малого содержания кислорода, палладия и платины различаются в пределах одного порядка, возрастая с увеличением молекулярного веса.

Поступило
3 VII 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ М. И. Темкин, С. Л. Киперман, Л. И. Лукьянова, ДАН, 74, № 4 763 (1950). ² Т. И. Борисова, М. А. Проскурнин, Acta Physicochim. URSS, 4, 819 (1936).