

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Г. К. БОРЕСКОВ, М. Г. СЛИНЬКО, А. Г. ФИЛИПОВА и Р. Н. ГУРЬЯНОВА
КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ МЕТАЛЛОВ IV ПЕРИОДА
В ОТНОШЕНИИ РЕАКЦИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДОРОДА
С КИСЛОРОДОМ

(Представлено академиком М. М. Дубининым 4 XII 1953)

Каталитическая активность, отнесенная к единице поверхности катализатора (удельная каталитическая активность), определяется в основном химическими свойствами катализатора, его способностью к поверхностному химическому взаимодействию с реагирующими веществами. Поэтому изучение зависимости каталитической активности от химического состава катализатора существенно для раскрытия общих закономерностей гетерогенного катализа. Основой для обобщения результатов исследования этой зависимости должен служить периодический закон Д. И. Менделеева.

В настоящей работе проведено изучение каталитической активности металлов IV периода системы Д. И. Менделеева: Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu и Zn в отношении реакции взаимодействия водорода с кислородом.

К а т а л и з а т о р ы .

Титан химически чистый. Состав: Ti 99,5%. Применялся в виде губки. Поверхность образца, взятого для испытания, была равна 2000 см².

Ванадий. Состав: V 97%, Al 1%, Fe 0,3%, O₂ 1,7%. Кусочки диаметром от 0,5 до 3 мм. Поверхность загруженного ванадия составляла 99,5 см².

Хром химически чистый. Состав: Cr > 99%, Al < 1%, Fe < 0,01%. Кусочки диаметром 1 мм. Поверхность 50 см².

Марганец. Состав: Mn > 96%. Кусочки диаметром 1—2 мм. Поверхность 312 см².

Железо. Состав: Fe 99,87% (армко). Стружка размером 0,18 × 0,2 мм. Поверхность 400 см².

Кобальт. Состав: Co 98,5%, Ni 1% (К-1). Кусочки диаметром от 0,75 до 1,5 мм. Поверхность 252 см².

Никель. Состав: Ni 99,9%. Спиральки из проволоки диаметром 0,5 мм. Поверхность 305 см².

Медь электролитическая. Состав: Cu 99,9%. Пластинки размером 3 × 8 мм. Поверхность 522,5 см².

Цинк химически чистый. Стружка размером 4 × 6 мм. Поверхность 1060 см².

Все катализаторы перед испытанием каталитической активности промывались спиртом и эфиром. Непосредственно перед измерением каталитической активности обрабатывались водородом в течение 2—8 час. при температуре 500°. Цинк обрабатывался водородом при 300°.

Экспериментальная методика

Определение каталитической активности производилось циркуляционным методом, описанным ранее (1). Этот метод позволяет измерять непосредственно скорость реакции, соблюдать постоянство температуры

вдоль слоя катализатора и непрерывно следить за характером изменения активности катализаторов.

Для предупреждения образования фазовых окислов процесс взаимодействия водорода с кислородом проводился в большом избытке водорода. Содержание кислорода в водороде не превышало 2%. Контактная трубка обогревалась конденсирующимися парами различных жидкостей. Испытания каталитической активности проводились при 302, 254, 218, 180 и 135° в условиях, когда процессы диффузии не влияли на скорость химической реакции. При каждой температуре определялась зависимость скорости реакции от концентрации кислорода путем изменения парциального давления кислорода в реакционной смеси. Опыты проводились длительно до достижения стационарного состояния поверхности катализаторов. Удельная каталитическая активность характеризовалась числом куб. сантиметров гремучей смеси, реагировавшей в 1 час на 1 см² поверхности катализатора.

Результаты измерений

Титан. В температурном интервале 180 ÷ 580° титан не обладает каталитической активностью. Удельная каталитическая активность меньше, чем $4,5 \cdot 10^{-3}$ см³ гремучей смеси/час · см².

Ванадий. Порядок реакции по кислороду равен 0,6 при всех температурах выше 135°. При 135° нулевой порядок. Значения удельной активности и энергия активации приведены в табл. 1.

Хром. Порядок реакции по кислороду равен 0,4 при всех температурах (см. табл. 1).

Марганец. Порядок реакции по кислороду при 302° первый. Порядок реакции по кислороду при 254 и 180° равен 0,4 (см. табл. 1).

Железо. При 302° имеет место первый порядок по кислороду при изменении концентрации кислорода до 0,3%. При дальнейшем увеличении концентрации до 2,75% наблюдается переход к нулевому порядку по кислороду. При 254° имеет место первый порядок по кислороду при содержании кислорода до 0,14%. При дальнейшем увеличении концентрации кислорода порядок уменьшается до 0,65. При 180° первый порядок имеет место только при содержании кислорода до 0,06%. При увеличении концентрации кислорода до 2% порядок уменьшается до 0,6. При 135° во всей области концентраций кислорода имеет место нулевой порядок (см. табл. 1).

Таблица 1

Удельная каталитическая активность металлов

Металл	Температура в °					Энергия активации
	302	254	218	180	135	
Удельная активность						
V	1,24	0,87	—	0,19	0,065	9700
Cr	1,5	0,55	0,33	—	—	9500
Mn	—	2,0	—	0,25	—	12800
Fe						
мал. содерж. кислорода	5,1	3,0	—	1,9	—	4300
больш. содерж. кислорода	1,5	0,5	—	0,15	0,044	10000
Co						
мал. содерж. кислорода	85	67	—	14,1	—	7400
больш. содерж. кислорода	—	—	—	4,2	0,17	—
Ni						
мал. содерж. кислорода	—	62,6	—	30,0	—	5300
больш. содерж. кислорода	—	37,4	10,8	2,4	—	14000
Cu	2,6	1,0	—	0,4	0,067	12100

Для сравнения удельной активности при изменении порядка реакции константа скорости реакции вычислялась при равных концентрациях кислорода (1%). Снижение порядка реакции при переходе к высоким концентрациям кислорода сопровождается резким снижением удельной каталитической активности.

Снижение каталитической активности и уменьшение порядка реакции при возрастании концентрации кислорода обратимо и не сопровождается изменением фазового состояния железа.

К о б а л ь т. При концентрации кислорода до 0,3% наблюдается первый порядок по кислороду при температурах 302, 254 и 180°. При увеличении концентрации кислорода до 3% при 180° имеет место уменьшение порядка реакции до 0,33. При 135° — нулевой порядок по кислороду (см. табл. 1).

Н и к е л ь. Порядок реакции по кислороду при 180 и 254° при содержании кислорода до 0,1% — первый. При дальнейшем увеличении концентрации порядок уменьшается и имеет место резкое уменьшение активности. При больших концентрациях кислорода имеет место нулевой порядок (см. табл. 1).

М е д ь. Порядок реакции по кислороду при 302° 0,8, при 254° 0,6 и при 135° нулевой (см. табл. 1). Стационарная активность меди устанавливается медленно. В начале опыта активность меди понижена. В процессе испытания она постепенно возрастает, быстрее при повышенной концентрации кислорода, и только при длительной выдержке каталитическая активность достигает постоянного значения.

Ц и н к. В температурном интервале 302 ÷ 135° цинк первоначально не проявляет каталитической активности. При длительной выдержке активность цинка становится заметной. При 302° она достигла 0,065, при 254° 0,028 и при 180° меньше, чем $5,5 \cdot 10^{-3}$. Но эта активность, повидимому, обусловлена поверхностной окисной пленкой.

На рис. 1 представлена удельная каталитическая активность металлов IV периода при 180°. Каталитическая активность металлов возрастает в пределах периода с ростом номера группы до никеля. Максимум активности достигается в 8-й группе у никеля, при переходе от 8-й к 1-й группе имеет место резкое снижение удельной активности.

Каталитические свойства поверхности металлов зависят от концентрации кислорода на поверхности при неизменном фазовом объемном составе катализатора. Особенно резко это проявляется у железа, кобальта и никеля. В области малых содержаний кислорода в газовой фазе (до 0,1%) имеет место высокая активность, при более высоких содержаниях кислорода наступает резкое снижение каталитической активности, изменение порядка реакции по кислороду и возрастание энергии активации. Эти данные указывают на необходимость учета при изучении кинетики реакций воздействия газовой среды на катализатор и изменения свойств поверхности под влиянием изменения состава газовой фазы.

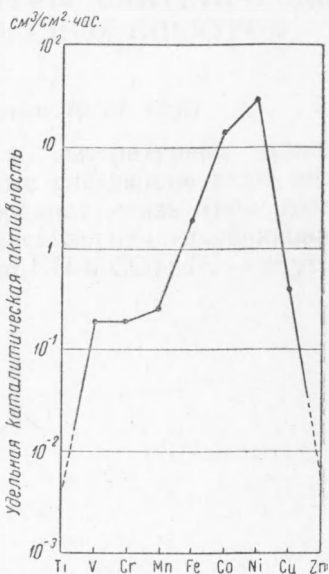


Рис. 1. Удельная каталитическая активность металлов IV периода при 180°

Поступило
4 XII 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Г. К. Боресков, М. Г. Слинко, А. Г. Филиппова, ДАН, 92, № 2 (1953).