

УДК 541.183

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Л. В. БАБЕНКОВА, Н. М. ПОПОВА, академик АН КазССР Д. В. СОКОЛЬСКИЙ
В. К. СОЛНЫШКОВА

ТЕРМОДЕСОРБЦИЯ ВОДОРОДА ИЗ ПАЛЛАДИЕВОЙ ЧЕРНИ

Изучению взаимодействия водорода с палладием посвящено большое число работ. Однако вопрос о состоянии адсорбированного водорода и о возможности его разграничения с растворенным недостаточно ясен.

В данной работе исследовалась термодесорбция водорода в режиме линейного программированного повышения температуры катализатора из палладиевой черни, приготовленной по методу Зелинского (1). Методика эксперимента и экспериментальная установка описаны нами ранее (2). Метод термической десорбции, в отличие от ранее применяемых, в основном электрохимических, исследований (3-7), на наш взгляд, позволяет более четко дифференцировать формы сорбированного палладиевым катализатором водорода. Было замечено, что после обработки

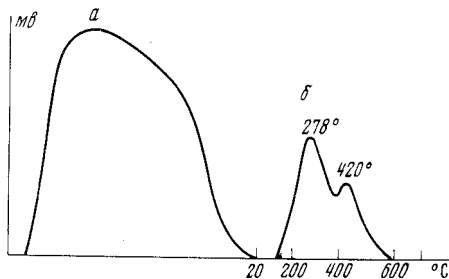


Рис. 1. Термодесорбция водорода из 0,2 г Pd-черни. *a* — десорбция растворенного водорода в изотермических условиях при 20°; *б* — десорбция адсорбированного водорода в условиях линейного повышения температуры катализатора

палладиевой черни водородом (20—22°) последний может десорбироваться с постоянной скоростью в потоке аргона* в изотермических условиях при комнатной и более низкой температурах. Количество выделяющегося

водорода определенное по площади пика разбаланса моста катарометра (рис. 1, *a*) и по данным хроматографического анализа, составляло 57,6 мл на 1 г Pd-черни. Количество десорбированного водорода возрастало при постоянной скорости его выделения пропорционально количеству катализатора (рис. 2). В табл. 1 представлено влияние температуры на скорость десорбции водорода. Как видно из приведенных данных, логарифмы скорости десорбции находятся в линейной зависимости от обратной величины температуры (рис. 3). Совокупность полученных данных позволила рассчитать по формуле Аррениуса энергию активации десорбции, значение которой при изменении температуры адсорбции (табл. 1) колебалось от 5,9 до 8,9 ккал/моль.

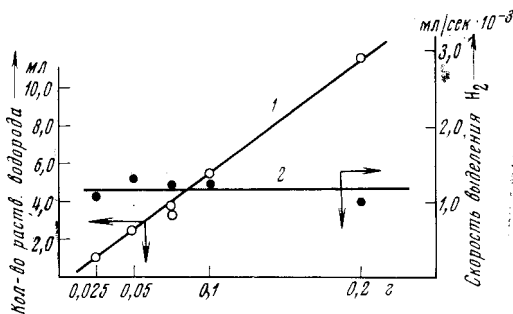


Рис. 2. Зависимость количества растворенного водорода (1) и скорости его выделения (2) от навески катализатора. $T_{\text{адс}} = 60^\circ$; $T_{\text{дес}} = 0^\circ$, $\tau_{\text{адс}} = 1$ час

Полученные результаты находятся в согласии с литературными данными об энергии активации десорбции растворенного водорода из палладия (8, 9); найденные значения энергии активации также близки к значениям теплот растворения водорода в палладии (10-12).

* Аргон тщательно очищался от следов кислорода.

энергии активации также близки к значениям теплот растворения водорода в палладии (¹⁰⁻¹²).

Для выяснения природы десорбируемого в изотермических условиях водорода был проведен рентгеновский анализ * Pd-черни до, после насыщения водородом и после обезводороживания последней (табл. 2).

Как видно (табл. 2), параметр кристаллической решетки палладия после насыщения водородом увеличивается на 0,006 Å по сравнению с исходной палладиевой чернью. Это свидетельствует о растворении водорода в палладии и соответствует, как известно (^{13, 14}), контакту, в котором отношение [H] : [Pd] равно 0,5—0,6. По полученным нами данным, отношение [H] : [Pd] составляет 0,58, что указывает на образование и сосуществование α- и β-фаз гидридов палладия (^{10, 13}). После десорбции водорода из палладия при 20° происходит сжатие кристаллической решетки металла и параметры ее возвращаются к размерам исходной черни.

Таблица 1

Влияние температуры на скорость десорбции растворенного в Pd-черни водорода

Т-ра адсорбции, °C	Т-ра десорбции		Скорость десорбции водорода, мл/сек · 10 ⁻³	Средняя скорость десорбции, мл/сек · 10 ⁻³	Крайние значения температур для расчета энергии активации десорбции	Энергия активации десорбции (E дес), ккал/моль	E дес средняя, ккал/моль
	°C	°K					
109	20—22	293—295	2,86; 3,17; 2,84	2,96	294—273	6,29	5,9
	0	273	1,25	1,25	294—258,5	6,26	
60	—14÷15	259—258	0,65; 0,69	0,67	273—258,5	5,15	7,1
	20—22	293—295	2,9	2,90	294—273	6,93	
20—22	0	273	1,32; 0,92; 1,3	1,16	294—258,5	7,14	8,3
	—14÷15	259—258	0,37; 0,54; 0,73	0,54	273—258,5	5,4	
0	20—23	293—296	3,22; 3,3; 3,05	3,19	294,5—273	7,35	7,4
	0	273	1,24; 1,23; 0,93	1,13	294,5—258	8,25	
—30	—15	258	0,39; 0,37; 0,42	0,40	273—258	9,4	8,9
	20—25	293—298	2,66; 2,97	2,81	295,5—273	5,85	
—30	0	273	1,23	1,23	295,5—259	7,21	8,9
	—13÷—15	260—258	0,43; 0,58; 0,44	0,49	273—259	9,2	
—30	20	293	3,0	3,0	293—273	7,24	8,9
	0	273	0,97; 1,33	1,2	293—243	9,3	
—30	—30	243	0,11; 0,11	0,11	273—243	10,4	

Таблица 2

Влияние сорбированного водорода на параметры кристаллической решетки палладиевой черни

Катализатор	Размер параметра (a) решетки, Å	Размер кристалла, Å	$\frac{[H]}{[Pd]}$
Исходная Pd-чернь	3,881—3,884	90	—
Pd-чернь, насыщенная водородом при 20°	3,887—3,900	96	0,58
Pd-чернь после десорбции водорода в токе аргона при 20°	3,881—3,884	96	—

Из анализа литературных данных (^{4, 5, 14-18}) известно, что скорость десорбции растворенного водорода из палладия лимитируется либо процессом диффузии водорода в металле, либо скоростью выхода его на поверхность. Очевидно, определенные нами энергии активации десорбции характеризуют эти процессы.

На рис. 1, б представлена термодесорбция адсорбированного палладием водорода в потоке инертного газа в условиях линейного повышения температуры образца (10°/мин). Программированное повышение темпе-

* Анализ проводился на рентгеновском дифрактометре общего назначения ДРОН-1 с Cu — K_α-излучением.

ратуры катализатора (до 600°) начиналось, в отличие от (12), после полного удаления растворенного водорода в изотермических условиях при 20°. Из рис. 1 видно, что после десорбции растворенного водорода (кривая *a*) адсорбированный на палладию водород (2,4–2,6 мл на 1 г Pd-черни) выделяется в двух температурных областях (кривая *б*) 120°–380° и 380–600° с максимальной скоростью десорбции при 270 и 425° соответственно. Хроматографический анализ показал, что выделяющийся газ в обеих областях представлял собой водород без примесей. Очевидно, при линейном повышении температуры катализатора выделяется, в отличие от энергетически однородного слабосвязанного растворенного водорода, более прочно связанный водород, адсорбированный в двух формах на поверхности палладиевой черни. Для подтверждения неоднородности адсорбированного водорода была проведена ступенчатая термодесорбция. При этом после удаления в изотермических условиях растворенного водорода из катализатора производился программированный нагрев, а затем термостатирование образца при температурах: 120, 240, 310, 405 и 570°. Опыты показали, что водород десорбируется только в условиях повышения температуры катализатора. Общее количество десорбированного водорода соответствует тому количеству, которое выделяется при непрерывном линейном нагреве. Полученные результаты свидетельствуют о том, что десорбция адсорбированного водорода в широком диапазоне температур является следствием энергетической неоднородности поверхности палладиевой черни по отношению к адсорбированному водороду.

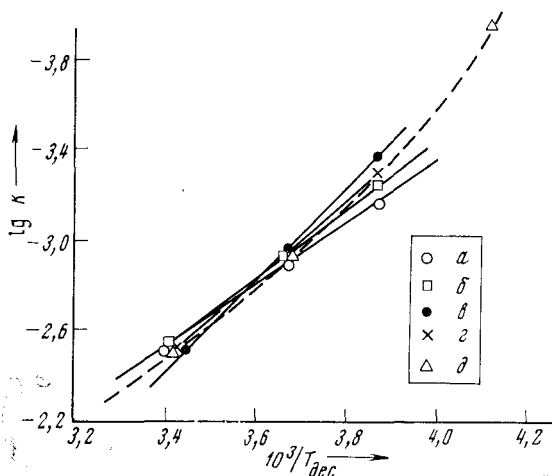


Рис. 3. Зависимость $\lg k$ от обратной величины температуры при десорбции растворенного водорода из Pd-черни. *a* — 100°, *б* — 60°, *в* — 20°, *г* — 0°, *д* — -30°

Уменьшение величины поверхности палладиевой черни (с 20 до 4,4 м²/г), которое достигалось прогревом черни до 600° в атмосфере аргона (размер кристаллов при этом возрастал от 90 до 190 Å), не влияло на содержание растворенного водорода, количество адсорбированного при этом резко уменьшалось (с 2,5 до 0,3 мл/г). Эти результаты находятся в согласии с данными (5) по исследованию палладиевой черни методом кривых зарядки.

Таким образом, совокупность полученных данных позволяет утверждать, что в палладиевой черни, насыщенной водородом при 20°, сосуществуют три формы водорода: растворенный в решетке палладия водород, выделяющийся полностью при низких температурах в изотермических условиях, две формы адсорбированного водорода, десорбция которых происходит в интервале температур 120–600° с $T_m = 270$ и 425° соответственно. Предположения о существовании двух форм адсорбированного водорода на палладии высказывались ранее на основании электрохимических измерений адсорбции водорода на палладии (5, 7, 8, 20). Нам впервые этот факт установлен экспериментально и оценен количественно.

Представляло интерес выяснить влияние температуры и продолжительности адсорбции на количественное соотношение различных форм сорбированного палладием водорода. Увеличение времени адсорбции

водорода от 1 до 200 мин. не влияло на содержание растворенного водорода, количество же адсорбированного незначительно увеличивалось, и после 30-минутной обработки практически оставалось постоянным.

На рис. 4 представлены данные, полученные нами при изменении температуры адсорбции от -70 до $+200^\circ$ (30 мин.). Как видно, увеличение температуры сорбции водорода от -70 до $+200^\circ$ (величина поверхности черни при этом практически оставалась постоянной, $20-23 \text{ м}^2/\text{г}$) сопровождается уменьшением общего содержания водорода в основном за счет уменьшения его растворения в палладии. Отношение $[H]_{\text{общ}} : [Pd]_{\text{общ}}$ падает от 0,65 до

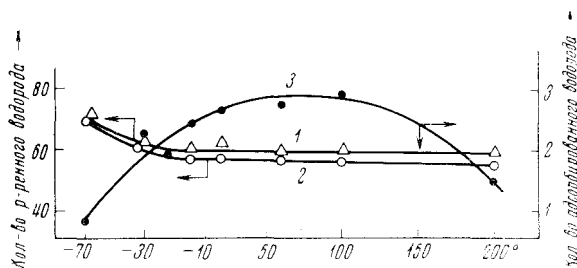


Рис. 4. Влияние температуры адсорбции на общее содержание водорода в палладии (1), количество растворенного водорода (2) и количество адсорбированного водорода (3)

0,55, что согласуется с данными других авторов (⁸, ¹³). Кривая зависимости количества адсорбированного водорода от температуры предварительной обработки черни проходит через максимум при 100° . При этом отношение числа адсорбированных атомов водорода к числу поверхностных атомов палладия составляет 0,65. Изменение температуры сорбции в сторону более низких или более высоких температур приводит к уменьшению этого соотношения.

Таким образом, метод температурно-программированной десорбции водорода из Pd-черни позволяет разграничить формы сорбированного палладием водорода, выявить количественные соотношения между ними и установить существование двух резко отличных типов активных центров на поверхности Pd-черни по отношению к адсорбированному водороду.

Институт органического катализа
и электрохимии
Академии наук КазССР
Алма-Ата

Поступило
13 XI 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. Д. Зелинский, Собр. тр. Изд. АН СССР, 3, 1955, стр. 274.
- ² Д. В. Сокольский, Н. М. Попова и др., Сб. тр. III Всесоюз. конф. по каталитич. реакциям в жидкой фазе, Алма-Ата, 1972.
- ³ А. И. Стеценко, Н. П. Твердовский, ЖФХ, 26, 647 (1952).
- ⁴ Ж. Л. Верт, Н. А. Мосевич, Н. П. Твердовский, ДАН, 149, 149 (1964).
- ⁵ Р. Х. Бурштейн, М. Р. Тарасевич, В. С. Вилпская, Электрохимия, 3, № 3, 349 (1967).
- ⁶ Ю. А. Подвизкин, О. Р. Сергуткина, ЖФХ, 44, № 5, 1227 (1970).
- ⁷ Д. Х. Чуринна, Г. Д. Закумбаева, Д. В. Сокольский, Электрохимия, 6, № 7, 1039 (1970).
- ⁸ Ю. И. Баловнев, Кинетика и катализ, 10, № 6, 1385 (1969).
- ⁹ O. Firingar, E. Tatagi, Coll. Gas-Chromatographic, Berlin, 1965, S. 425.
- ¹⁰ А. И. Федорова, А. Н. Фрумкин, ЖФХ, 27, № 2, 247 (1953).
- ¹¹ P. Nylen, Zs. Elektrochem., 43, 915 (1937).
- ¹² A. W. Aldag, L. D. Schmidt, J. Catalysis, 22, № 2, 260 (1971).
- ¹³ А. Р. Убеллоде, Неп. хим., 7, № 11, 1692 (1938).
- ¹⁴ Р. Бэррер, Диффузия в твердых телах, ИЛ, 1948.
- ¹⁵ Ю. И. Баловнев, ЖФХ, 43, № 10, 2461 (1969).
- ¹⁶ K. D. Allard, T. G. Flanagan, E. Wicke, J. Phys. Chem., 74, № 2, 298 (1970).
- ¹⁷ V. Breger, E. Gilardi, Electrochim. acta, 16, № 2, 177 (1971).
- ¹⁸ А. Н. Гильманов, В. Д. Лапшин и др., Электрохимия, 5, № 12, 1438 (1969).