

УДК 541.183

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯАкадемик АН КазССР Д. В. СОКОЛЬСКИЙ, Н. М. ПОПОВА,
Г. А. САВЕЛЬЕВА, Н. Г. МИШАНИНА**ТЕРМОДЕСОРБЦИЯ КИСЛОРОДА С ПЛАТИНОВОЙ ЧЕРНИ**

Для изучения процессов адсорбции углеводородов (¹⁻⁵), аммиака (^{1, 6, 7}), спиртов (^{8, 9}), воды, (^{10, 11}), водорода (¹²⁻¹⁶) и других газов (¹⁷⁻¹⁹) на поверхностях металлов и окислов в последнее время начинает использоваться метод температурно-программированной десорбции, позволяющий получать данные о количестве и энергетическом спектре адсорбированных соединений. Сведения о состоянии адсорбированного на катализаторах кислорода, полученные указанным методом, ограничиваются одной работой (¹⁹), в которой приведены десорбционные спектры кислорода, изученные попутно с процессом каталитического разложения закиси азота на закиси никеля.

В настоящем сообщении представлены результаты исследования термодесорбции кислорода с платиновой черни, приготовленной по методу Зелинского (²⁰). Термодесорбция проводилась в потоке аргона в режиме линейно-программированного повышения температуры образца катализатора с 20 до 700° в установке, аналогичной описанной Цветановичем и Якерсоном (^{1, 9}). Во всех опытах использовали 0,2 г платиновой черни с удельной поверхностью 24 м²/г, определенной по низкотемпературной адсорбции воздуха (²³); скорость потока газа-носителя 40 мл/мин; скорость нагревания катализатора варьировалась от 6,3 до 26,7 град/мин.

Адсорбция кислорода на образцах платиновой черни проводилась из смеси его с аргоном (5 : 1, об. доли) в течение 2 час. при различных температурах.

Как показал хроматографический анализ (адсорбент СаА, температура 80°, скорость газа-носителя аргона 70 мл/мин), со всех образцов платиновой черни при термодесорбции выделялся только кислород. Наряду с хроматографическим анализом содержание кислорода в десорбированном газе в дальнейшем определялось по весу площади термодесорбционного пика. Предварительно была получена калибровочная кривая путем введения проб кислорода в газовую линию термодесорбционной установки. Расхождение в количестве кислорода, определенном хроматографически и по весу площади термодесорбционного пика, не превышало 2-7%.

Результаты термодесорбции кислорода с платиновой черни, активированной в смеси аргона и кислорода (5 : 1, об. доли) в течение 2 час. при 300°, представлены на рис. 1 (кривые 1-3 демонстрируют повторимость). Как видно из рис. 1, по мере повышения температуры платинового контакта со скоростью 10 град/мин на термохроматограмме в интервале 330-640° наблюдается четко выраженный пик десорбции кислорода с температурой максимума 430°. Полученный результат свидетельствует об адсорбции кислорода на платине в одной форме.

Изменение скорости нагревания платиновой черни от 6,3 до 26,7 град/мин приводит к сдвигу температуры максимума пика десорбции с 405 до 485°, но не меняет температурного интервала десорбции кислорода. Полученные закономерности в изменении температуры максимума позволяют рассчитать фактор интенсивности (*Z*), а затем энергию активации десорбции (*E_d*) кислорода с платиновой черни.

Расчет Z и E_d проводился по уравнению Смита и Аранова⁽²¹⁾ при предположении, что кинетика десорбции кислорода с платиновой черни описывается уравнением первого порядка, и процесс не сопровождается реадсорбцией кислорода:

$$2 \lg T_m - \lg \beta = \frac{E_d}{2,3RT_m} + \lg \frac{E_d}{RZ}, \quad (1)$$

где T_m — температура максимума пика, °К, β — скорость нагревания, град/мин, E_d — энергия активации десорбции, ккал/моль, Z — фактор интенсивности, сек⁻¹.

Для решения уравнения (1) по экспериментальным данным была построена графическая зависимость $2 \lg T_m - \lg \beta$ от $1/T_m$, которая представляет собой прямую линию (рис. 2). Из наклона прямой и отрезка,

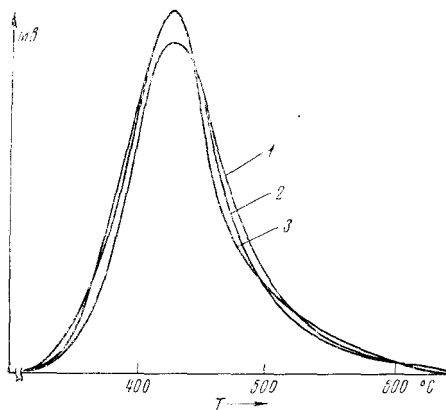


Рис. 1

Рис. 1. Термодесорбция кислорода с 0,2 г Pt-черни, активированной в смеси O_2 с Ag (1 : 5, об. доли) при 300°, 2 час. (скорость повышения температуры катализатора 10 град/мин)

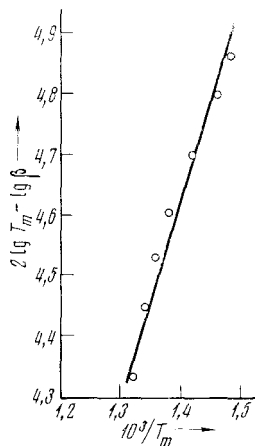


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость $2 \lg T_m - \lg \beta$ от $1/T_m$

отсекаемого на оси ординат, были найдены фактор интенсивности Z и энергия активации десорбции, соответственно равные $2 \cdot 10^2$ сек⁻¹ и 19,4 ккал/моль.

Влияние температуры адсорбции на общее содержание и энергетическое состояние кислорода, адсорбированного платиновой чернью, представлено на рис. 3. Необходимо отметить, что независимо от температуры адсорбции на термодесорбционной хроматограмме во всех случаях наблюдается один пик десорбции с определенной температурой максимума. Увеличение температуры адсорбции с 80 до 550° приводит к постепенному сдвигу области десорбции и температуры максимума в сторону более высоких температур (от 240—560 до 410—720° и от 355 до 560° соответственно). При этом общее количество десорбированного с платины кислорода проходит через максимум и составляет 1,87 мл для 0,2 г черни при температуре адсорбции 300°. Повышение температуры адсорбции кислорода с 80 до 550° сопровождается увеличением прочности связи кислород — платина, о чем свидетельствует повышение энергии активации десорбции с 17,2 до 23,0 ккал/моль.

О характере неоднородности платины по отношению к адсорбированному кислороду судили по изменению энергетических характеристик термодесорбционного пика при изменении степени заполнения поверхности

адсорбируемым газом при 300° (¹). Различная степень заполнения поверхности кислородом достигалась предварительной десорбцией части адсорбированного газа при нагревании образцов до определенной температуры с последующим термостатированием при той же температуре. О завершении частичного удаления газа из катализатора судили по выходу пика самописца электронного потенциометра на нулевую линию. Дальнейший программированный нагрев образцов приводил к десорбции не удаленного кислорода в виде термодесорбционного пика с определенной температурой максимума.

Максимальная степень заполнения поверхности, соответствующая моностойному покрытию платины кислородом (при предположении, что на 1 см^2 поверхности адсорбируется $1,6$ ммоль кислорода (²²)), наблюдается после адсорбции кислорода из смеси его с аргоном ($5:1$, об. доли) при 300° в течение 2 час. С уменьшением степени заполнения

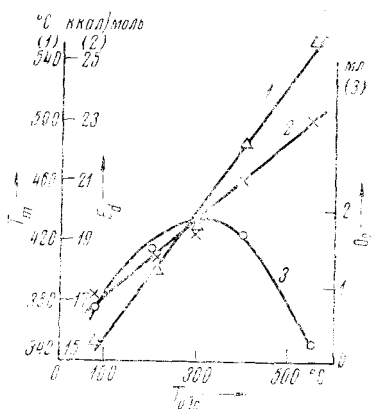


Рис. 3

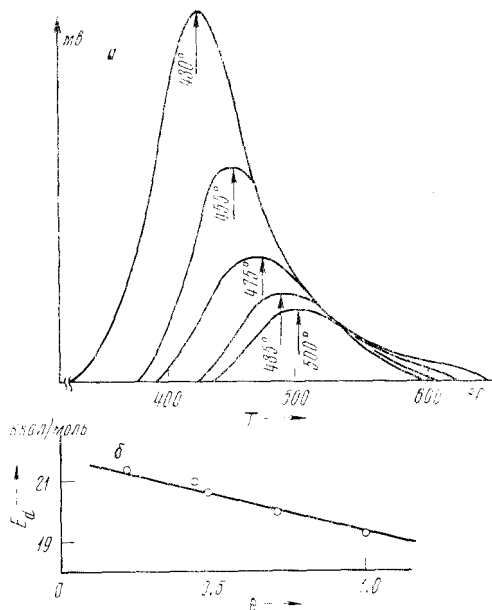


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость температуры максимума, энергии активации десорбции и количества десорбированного кислорода с Pt-черни (0,2 г) от температуры адсорбции

Рис. 4. Изменение температуры максимума (а) и энергии активации десорбции (б) от степени заполнения поверхности Pt-черни кислородом

платиновой черни кислородом с 1,0 до 0,2 происходит сдвиг температурной области и температуры максимума десорбции кислорода в сторону более высоких температур (рис. 4а). Это вызывает незначительное линейное увеличение энергии активации десорбции с 19,4 до 21,3 ккал/моль (рис. 4б).

Полученные результаты свидетельствуют о том, что платиновая чернь ведет себя по отношению к адсорбированному кислороду как равномерно неоднородная поверхность с активными центрами, мало отличающимися по величине энергии активации десорбции.

Таким образом, проведение процесса десорбции кислорода с платиновой черни в потоке инертного газа в режиме линейно-программированного повышения температуры дает возможность получить определенные сведения о содержании, энергетическом состоянии сорбированного кислорода и характере неоднородности поверхности катализатора.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. J. Cvetanovic, Y. Amenomiya, *Advances in Catalysis*, **17**, 103 (1967).
- ² R. J. Cvetanovic, Y. Amenomiya, *J. Phys. Chem.*, **67**, № 1, 144 (1963).
- ³ Y. Amenomiya, R. J. Cvetanovic, *J. Phys. Chem.*, **67**, № 10, 2046 (1963); **67**, № 12, 2705 (1963).
- ⁴ R. Komers, Y. Amenomiya, R. J. Cvetanovic, *J. Catalysis*, **15**, 293 (1969).
- ⁵ A. Baranski, R. J. Cvetanovic, *J. Phys. Chem.*, **75**, № 1, 218 (1971).
- ⁶ S. Marvin, V. Goldstein, *Exp. Methods in Catal. Research*, N.Y.—London, 1968, p. 361.
- ⁷ Y. Amenomiya, I. H. B. Chemier, R. J. Cvetanovic, *J. Phys. Chem.*, **68**, № 1, 52 (1964).
- ⁸ В. И. Якерсон, Л. И. Лафер, А. М. Рубинштейн, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1967**, 200.
- ⁹ В. И. Якерсон, Л. И. Лафер, А. М. Рубинштейн, В сборн. *Проблемы кинетики и катализа*, «Наука», **14**, 1970, стр. 111.
- ¹⁰ В. И. Якерсон, А. М. Рубинштейн, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1967**, 1367.
- ¹¹ И. В. Крылова, А. П. Филоненко, Т. С. Устинова, В сборн. *Проблемы кинетики и катализа*, «Наука», **14**, 1970, стр. 143.
- ¹² V. Zapletal, J. Soukup et al., *Coll. Czechoslov. Chem. Commun.*, **33**, 2440 (1968).
- ¹³ Н. М. Попова, Л. В. Бабенкова, Д. В. Сокольский, *Кинетика и катализ*, **10**, № 5, 1177 (1969).
- ¹⁴ Д. В. Сокольский, Н. М. Попова, Г. А. Савельева, *Изв. АН КазССР, сер. хим.*, № 2, 19 (1970).
- ¹⁵ S. Tsuchiya, Y. Amenomiya, R. J. Cvetanovic, *J. Catalysis*, **19**, № 3, 247 (1970).
- ¹⁶ Н. М. Попова, Д. В. Сокольский, *Тр. Инст. орг. катализа и электрохимии АН КазССР*, **1**, 3 (1971).
- ¹⁷ Tunka Kondo, Toshio Uckiyima, Yukio Yoneda, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **40**, № 5, 1040 (1967).
- ¹⁸ A. W. Smith, *J. Coll. Interface Sci.*, **34**, № 3, 401 (1970).
- ¹⁹ J. D. Gaj, *J. Catalysis*, **17**, № 2, 245 (1970).
- ²⁰ Н. Д. Зелинский, *Собр. тр.*, **3**, Изд. АН СССР, 1955, стр. 271.
- ²¹ A. W. Smith, S. Arapoff, *J. Phys. Chem.*, **62**, 684 (1958).
- ²² О. В. Крылов, С. З. Рогинский, *ДАН*, **88**, № 2, 293 (1953).
- ²³ А. Л. Клячко-Гурвич, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1961**, 1884.