

Е. Г. ИГРАНОВА, В. Е. ОСТРОВСКИЙ

КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИИ ВОДОРОДА НА ЖЕЛЕЗНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ СИНТЕЗА АММИАКА

(Представлено академиком Я. М. Колотыркиным 7 I 1975)

Водород сорбируется на Fe и на промотированных железных катализаторах при температуре от -100 до $+500^\circ$. Наблюдали активированную сорбцию H_2 двух типов: низкотемпературную и высокотемпературную сорбцию (¹⁻³); считают, что изменение характера сорбции вызвано увеличением выше $+100^\circ$ растворения H_2 в металле (^{4, 5}).

В данной работе исследовали калориметрически сорбцию H_2 на железном промотированном катализаторе СА-1, восстановленном перед опытами в токе смеси гелия с 10% H_2 при объемной скорости 15 000 час⁻¹. Температуру постепенно повышали до 550° и затем проводили непрерывно восстановление 200 час. при 550° . На выходе была охлаждаемая ловушка для паров воды. Периодически газ пускали по байпасной линии. Ловушку отключали и перемораживали воду в прибор (⁶), позволявший определять до 10^{-6} г воды. Унос пара H_2O смесью H_2 — He с 1 г катализатора за последние 50 час. восстановления составлял лишь $4 \cdot 10^{-5}$ г/час. Восстановленный катализатор откачивали 55 час. при 550° и давлении менее 10^{-3} тор. Вначале десорбировались H_2 и H_2O , к концу откачки скорость десорбции воды с 1 г катализатора была ниже 10^{-6} г/час, а H_2 при отключенной откачке не выделялся. Затем ампулу с катализатором без контакта с атмосферой переносили в калориметр Кальве и припаивали к системе откачки и дозировки H_2 . Удельная поверхность восстановленного катализатора, измеренная по БЭТ, составляла 12,3 м²/г. Тепло определяли с точностью 1,5%, адсорбцию и десорбцию газа — с точностью 5%.

Провели шесть серий опытов (I—VI) по сорбции и десорбции H_2 . Каждая из серий, кроме серии IV, состояла из группы опытов по сорбции (Iс, IIс, IIIс и т. д.) и группы опытов по десорбции (Iд, IIд и т. д.), а серия IV — из группы опытов по десорбции. Серии I, II, IV и V проведены при 190° , серии III и VI — при 145° . При изучении сорбции давление H_2 над катализатором от опыта к опыту увеличивали. При изучении десорбции к объему с катализатором последовательно, с интервалами около часа, подключали откачанные объемы и измеряли давление и тепловой эффект десорбции после подключения каждого нового объема.

Результаты измерений сорбции и десорбции приведены на рис. 1. Сорбция H_2 лишь частично обратима. Из сравнения количества сорбированного H_2 после группы опытов IVд (190°) с количеством сорбированного H_2 перед опытами IIIс (145°) следует, что даже нагреванием в вакууме при 190° нельзя полностью десорбировать H_2 , предварительно поглощенный при 145° . Необратимую сорбцию H_2 на железных катализаторах при 100 — 200° наблюдали и ранее (^{3, 7}).

На рис. 2 представлены результаты измерений теплоты сорбции H_2 , полученные в опытах по сорбции (сплошные кривые) и в опытах по десорбции (пунктирные кривые). По оси абсцисс — количество H_2 , поглощенного к середине данного опыта. В опытах Iс дифференциальная теплота снижается от 26,5 ккал/моль до ~ 2 ккал/моль. Однако в опытах по десорбции Iд наблюдали тепловой эффект значительно более высокий, чем в по-

следних опытах Ic. В опытах IIc тепловой эффект в последнем опыте вновь снизился до ~ 2 ккал/моль и т. д. Отметим, что теплота десорбции во всех сериях опытов при любом количестве поглощенного водорода превышает 10—12 ккал/моль; теплота сорбции во всех сериях опытов, кроме последней (VIc), снижается по мере сорбции до 2—3 ккал/моль.

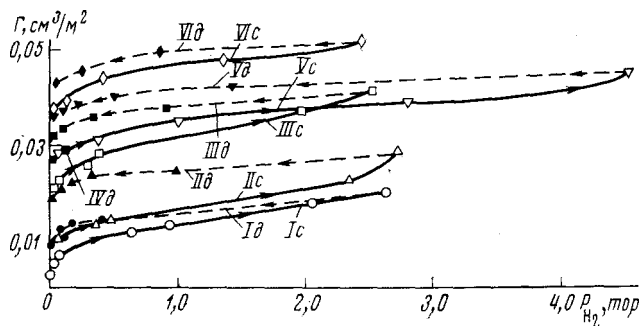


Рис. 1. Зависимость сорбции от давления водорода. Сплошные линии — сорбция, пунктир — десорбция, стрелки показывают последовательность проведения опытов. Группы опытов I(c, ∂), II(c, ∂), IV ∂ , V(c, ∂) — 190°; группы опытов III(c, ∂), VI(c, ∂) — 145°

Рассмотрим вопрос о природе процесса поглощения водорода с тепловым эффектом $2,5 \pm 0,5$ ккал/моль при 150—200°.

Запишем уравнение сорбции водорода в виде



где Z — свободное место на поверхности или в объеме металла. Согласно закону действующих масс,

$$\left(\frac{\theta}{1-\theta} \right)^2 \cdot \frac{1}{P_{\text{H}_2}} = K, \quad (2)$$

где P_{H_2} — давление H_2 , θ — степень заполнения мест. Так как

$$-RT \ln K = \Delta G^\circ = \Delta H - T\Delta S^\circ, \quad (3)$$

где $\Delta H = -Q$ (Q — теплота сорбции), а ΔS° — стандартное изменение энтропии при процессе (1). Поэтому

$$\Delta S^\circ = \frac{\Delta H}{T} - R \left(\ln P_{\text{H}_2} - 2 \ln \frac{\theta}{1-\theta} \right). \quad (4)$$

Предположим вначале, что обсуждаемый процесс — адсорбция. Тогда θ не меньше 0,025, так как в серии Ic сорбированное количество $\sim 0,01$ см³ H_2 на 1 м², а полному покрытию отвечает количество 0,40 см³ H_2 на 1 м². Расчет по уравнению (4) при $\Delta H = -2,5$ ккал/моль, $T = 450^\circ \text{K}$, $P_{\text{H}_2} = 10^{-4}$ атм. дает $\Delta S^\circ = -1,9$ кал/моль · К. Столь малое ΔS° при адсорбции газа маловероятно, так как процесс связан с потерей поступательных степеней свободы.

Произведем оценку ΔS° иначе. Значение ΔS° при адсорбции H_2 на Fe не должно сильно отличаться от ΔS° при адсорбции на другом, близком по свойствам металле, например на Pd. С другой стороны, стандартное изменение энтропии при адсорбции не должно сильно отличаться от стандартного изменения энтропии при образовании твердых растворов внедрения, каковыми являются гидриды переходных металлов. Поэтому для оценки ΔS° при адсорбции H_2 на Fe воспользуемся значением изменения энтропии для реакции образования гидроксида палладия Pd_2H , которое при 298° K равно -23 кал/К в расчете на моль H_2 (8). Таким образом, оценка изменения энтропии при адсорбции H_2 приводит к существенно отрицательной величине.

Предположим теперь, что процесс с тепловым эффектом 2,5 ккал/моль — растворение атомов Н в объеме металла. Отношение числа атомов в объеме к их числу на поверхности в нашем случае близко к 10^2 . Поэтому в приведенном расчете надо принять $\theta = 2,5 \cdot 10^{-4}$. Тогда получаем $\Delta S^0 = -20,1$ ккал/моль·К. Эта величина представляется приемлемой. Таким образом, процесс с малым тепловым эффектом надо считать растворением водорода в объеме Fe. Наблюдаемые величины сорбции с малым тепловым эффектом значительно превышают растворимость в массивном железе (9), однако растворимость в высокодисперсном железе может быть много выше, чем в массивном (10). Известны аналогичные эффекты и для других систем (11, 12).

Исходя из того, что при взаимодействии H_2 с катализатором происходит, наряду с адсорбцией, растворение водорода в Fe, данные рис. 1 и рис. 2 можно описать так. Равновесная адсорбция H_2 при 150—200° и давлениях 3÷4 тора близка к $0,01 \text{ см}^3 H_2$ на 1 м^2 (около 0,025 моно-слоя). Теплота адсорбции изменяется от 26,5 ккал/моль до ~10 ккал/моль H_2 и, по-видимому, зависит как от количества адсорбированного, так и от количества растворенного водорода. Минимальная теплота растворения H_2 равна $2,5 \pm 0,5$ ккал/моль. Количество растворяющегося газа при давлениях 3÷4 тора близко $0,5 \text{ см}^3/\text{г}$ (для высокодисперсного Fe с удельной поверхностью $12,3 \text{ м}^2/\text{г}$). Адсорбированный H_2 быстро переходит в газовую фазу при снижении давления. Равновесие между растворенным водородом и газообразным устанавливается значительно медленнее и в наших опытах не достигалось. Как видно из рис. 2, начальная теплота десорбции всегда значительно выше, чем тепловой эффект, полученный в предыдущем опыте по сорбции. Таким образом, наблюдается как бы упрочнение связи водорода во времени, подобное наблюдавшемуся ранее в электрохимических работах (14, 15) при исследовании адсорбции H_2 на Pt-электродах. В изученной нами системе этот эффект объясняется тем, что десорбируется в основном водород, находящийся на поверхности, так как диффузия растворенного водорода к поверхности замедлена. С этим согласуется тот факт, что общая десорбция в каждой из группы опытов Id, Id, Id, Id и Vd одинакова и равна количеству H_2 , сорбированного в серии Ic

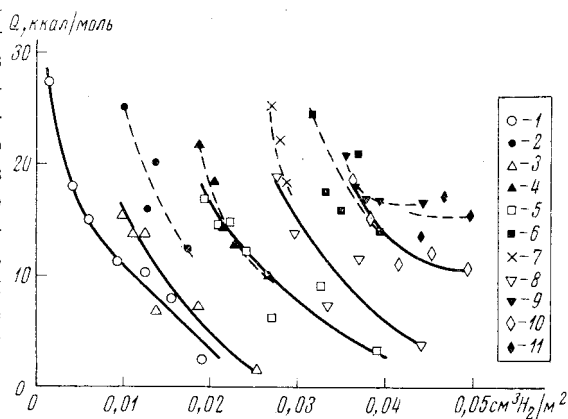


Рис. 2. Теплота сорбции в различных сериях опытов. 1 — Ic, 2 — Id, 3 — Ic, 4 — Id, 5 — Id, 6 — Id, 7 — Id, 8 — Vc, 9 — Vd, 10 — Vc, 11 — Vd

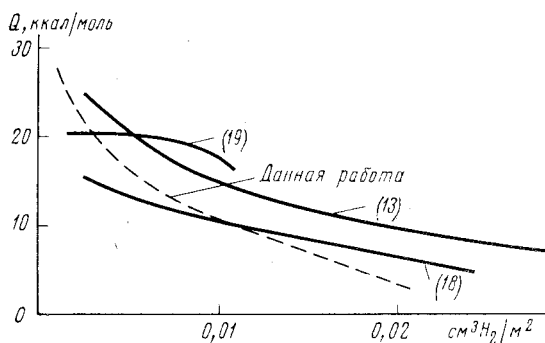


Рис. 3. Сравнение теплоты сорбции в опытах Ic с литературными данными. (13) — промотированный железный катализатор «Тоа Synthesis Co» (Япония), расчет из изостер; (18) — промотированный железный катализатор I.G. (ФРГ), расчет из изостер; (19) — железная проволока, расчет по разности энергий активации десорбции и адсорбции, метод флеш-десорбции, в ультразвуковой установке

водородом и газообразным устанавливается значительно медленнее и в наших опытах не достигалось. Как видно из рис. 2, начальная теплота десорбции всегда значительно выше, чем тепловой эффект, полученный в предыдущем опыте по сорбции. Таким образом, наблюдается как бы упрочнение связи водорода во времени, подобное наблюдавшемуся ранее в электрохимических работах (14, 15) при исследовании адсорбции H_2 на Pt-электродах. В изученной нами системе этот эффект объясняется тем, что десорбируется в основном водород, находящийся на поверхности, так как диффузия растворенного водорода к поверхности замедлена. С этим согласуется тот факт, что общая десорбция в каждой из группы опытов Id, Id, Id, Id и Vd одинакова и равна количеству H_2 , сорбированного в серии Ic

с теплотой адсорбции более 10 ккал/моль, т. е. $\sim 0,01 \text{ см}^3 \text{ H}_2$ на 1 м^2 . Из рис. 2 видно, что теплота сорбции в первых опытах каждой из групп опытов IIc, IIIc, Vc и VIc ниже, чем в непосредственно предшествующих им опытах по десорбции. Это объясняется тем, что за время между окончанием десорбционных опытов и началом опытов по сорбции часть растворенного водорода успевает продиффундировать на поверхность. Из рис. 1 видно, что объем необратимо поглощенного H_2 в серии опытов VI ниже, чем объем необратимо поглощенного H_2 в любой из предыдущих серий. В опытах VIc теплота сорбции не ниже 10 ккал/моль. Это свидетельствует о том, что достигнуто насыщение по отношению к растворению H_2 . Результаты опытов Vд и VIд показывают, что при насыщении объема водородом адсорбированный водород более однороден по теплотам адсорбции, чем в условиях, когда количество растворенного водорода невелико. Калориметрических результатов определения теплот сорбции H_2 на железных катализаторах при температурах выше комнатной в литературе нет, а сравнение наших данных с полученными на пленках Fe в ⁽¹⁵⁾ при комнатной температуре затруднительно, так как в ⁽¹⁶⁾ не измеряли поверхность. Начальная теплота сорбции на пленках Fe при 25° (32 ккал/моль) близка к полученной нами. В работе ⁽⁴⁾ (на непрототированном катализаторе) и ⁽¹⁷⁾ (на пленках Fe), в которых поверхность тоже не измеряли, теплоту рассчитывали из данных по равновесию. Начальная теплота сорбции H_2 на пленках Fe, полученная в ⁽¹⁷⁾ для температур 33° и ниже, составляет, как и в наших опытах, 26,5 ккал/моль. По мере сорбции тепловой эффект снижается до 6,5 ккал/моль ^(16, 17) и до 3 ккал/моль ⁽⁴⁾.

На рис. 3 приведены результаты тех работ по определению теплот сорбции косвенными методами, в которых измеряли поверхность. Для сравнения показаны и наши данные по теплотам сорбции в серии Ic. Характер нашей кривой сходен с характером кривых из работ ^(13, 18). Эти три кривые относятся к катализаторам с разным составом промоторов. Их отличия могут быть связаны также и с тем, что кривые получены разными методами. В работах ^(13, 18) теплоты сорбции вычислены из изотерм, снятых в разных температурных интервалах. Наши данные получены в изотермических условиях. По мере изменения температуры, соотношение между адсорбированным (с высокой теплотой адсорбции) и растворенным водородом (с низкой теплотой сорбции) должно изменяться. Результаты ⁽¹⁹⁾, показывающие слабую зависимость теплоты сорбции от покрытия поверхности, получены в опытах по флеш-десорбции с проволоки Fe, когда образец предварительно насыщался водородом. В этих условиях в наших опытах (Vд, VIc и VIд) неоднородность сорбированного водорода по теплотам сорбции тоже невелика.

В заключение благодарим проф. М. И. Темкина за постоянный интерес к работе и участие в обсуждении результатов.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступило
27 XII 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ P. H. Emmett, R. W. Harkness, J. Am. Chem. Soc., v. 57, 1631 (1935). ² С. С. Гаузмэн, В. А. Ройгер, ЖФХ, т. 13, 593 (1939). ³ Г. И. Ковалев, Ю. Б. Каган, А. В. Крылова, Кинетика и катализ, т. 10, 364 (1969). ⁴ Н. М. Морозов, ЖФХ, т. 6, 561 (1935). ⁵ Н. Н. Кавтарадзе, В сб.: Механизм взаимодействия металлов с газами, «Наука», 1964, стр. 36. ⁶ В. Е. Островский, Т. Д. Песковская, Кинетика и катализ, т. 12, 726 (1971). ⁷ М. Г. Марценюк, М. Т. Русов, Н. П. Самченко, В сб.: Катализ и катализаторы, т. 4, Киев, 1968, стр. 129. ⁸ Circ. Nat. Bur. Stand. 500, Selected Values of the Chem. Thermod. Properties, Washington, 1952. ⁹ A. Sieverts, Zs. phys. Chem., B. 77, 591 (1914). ¹⁰ Н. И. Никугин, Ж.Р.Ф.-Х.О., т. 58, 1081 (1926). ¹¹ М. И. Темкин, Н. В. Кулькова, ДАН, т. 105, 1021 (1955). ¹² В. Е. Островский, Усп. хим., т. 43, 1931 (1974). ¹³ S. Ohkoshi, T. Kwan, J. Res. Inst. Catal. Hok. Univ., v. 6, 206 (1957). ¹⁴ J. M. Kolotyrkin, Proc. of the IX Meet. of CJTCE, Paris, 1957, p. 406. ¹⁵ А. Н. Фрумкин, Э. А. Айказян, Изв. АН СССР, сер. хим., 1959, 202. ¹⁶ О. Бук, В сб.: Катализ. Вопросы теории и методы исследования, ИЛ, 1955, стр. 199. ¹⁷ A. S. Porter, F. C. Tompkins, Proc. Roy. Soc., Ser. A, v. 217, 544 (1953). ¹⁸ T. Kwan, J. Res. Inst. Catal. Hok. Univ., v. 1, 100 (1949). ¹⁹ E. Chornet, R. W. Goughlin, J. Catal., v. 27, 246 (1972).