

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

О. А. Чалтыкян и Е. Н. Атанасян

Разложение перекиси водорода
на активированном угле

Сообщение II*. Кинетика разложения перекиси водорода
на отравленном кислотами угле

Вопрос отравления катализаторов имеет важное значение для технологических процессов.

Ряд исследователей [1,2] количественно изучал влияние постоянных веществ на активность платины при разложении перекиси водорода. Каталитическим ядом при этих реакциях служили сероводород, синильная кислота и иод. Из данных их работ можно заключить, что возможны три случая отравления катализаторов контактными ядами.

I случай—константа скорости реакции не меняется с ходом реакции при данном отравлении;

II случай—наблюдается частичное восстановление активности во время самой реакции. Одним из возможных путей этого явления может быть химическое воздействие яда с реагентами.

Рост констант в опытах некоторых исследователей Мэкстед объясняет именно окислением синильной кислоты перекисью водорода, вследствие чего и происходит частичная регенерация активности коллоидной платины;

III случай—во время реакции наблюдается частичное падение активности катализатора. Постепенное уменьшение активности платины при отравлениях его иодом Мэкстед [3] объясняет уменьшением количества катализатора путем взаимодействия с отравителем—иодом. Однако он отмечает, что никаких прямых доказательств этого явления нет.

Кроме указанных работ по влиянию различных ядов на разложение перекиси водорода Мэкстедом исследовано отравление платинового катализатора при разложении H_2O_2 . Ядами служили растворимые соединения свинца и ртути.

Исследования отравления катализаторов производились не только на разложении перекиси водорода, но и на многих других реак-

* Сообщение I—см. „Известия“ АН Армянской ССР, том I, № 3, 1948.

циях. Общие же выводы оказались одни и те же. Поэтому многие из дальнейших работ посвящены реакции гетерогенно-каталитического разложения перекиси водорода, как наиболее удобной в технике исследования.

В указанных работах были получены аналогичные результаты, т. е., что причиной отравления является образование на поверхности катализатора или на ее активных участках экранирующего слоя яда. Действительно, исследования Келбер [4] на трех видах никелевых катализаторов, приготовленных с различными удельными поверхностями, доказали, что степень чувствительности к яду обратна расположению их по величине удельной поверхности.

Весьма интересным является то, что в присутствии ядов характер кинетической кривой процесса остается таким же, что и без отравления. Имеет место только падение активности катализатора, что ясно иллюстрируется в указанных выше работах как при разложении перекиси водорода на платине, так и в работах [5] при исследовании влияния ряда ядов на активность платины при каталитической гидрогенизации олеиновой кислоты.

Авторы этих работ пришли к заключению, что с увеличением концентрации яда в системе активность катализатора до известного предела падает приблизительно линейно, после чего дальнейшее приращение яда оказывает значительно меньшее токсическое действие.

Так как каждый атом яда при адсорбции парализует известное число свободных валентностей катализатора, тем самым лишая их способности производить нормальный каталитический эффект, то отравление катализатора, естественно, должно быть линейной функцией концентрации адсорбированного яда. Это рассуждение осложняется тем, что каталитические поверхности могут быть неодинаковы. Возможно, что один центр сохранит способность к адсорбции, но окажется неспособным к катализу. Мэкстед считает, что яд будет адсорбироваться преимущественно ненасыщенными центрами, т. е. такими, которые способны и к адсорбции и к катализу. Таким образом, адсорбируясь на таких ненасыщенных центрах, можно ожидать линейное соотношение между концентрацией адсорбированного яда и падением каталитической активности также и для неоднородных поверхностей.

Наиболее детальное теоретическое объяснение явления отравления катализаторов дал Кобозев [6], основываясь на своей теории каталитически активных ансамблей [7].

Принимая, что для инактивации ансамбля достаточно адсорбция на нем одной молекулы яда, Кобозев выводит следующую зависимость остаточной активности катализатора „А“ от количества яда „g“, выражающейся следующим уравнением:

$$A = A_0 e^{-\frac{g}{z_0}} \quad (12)$$

которое после разложения в ряд и ограничения первыми членами получает вид:

$$A = A_0 \left[1 - \frac{g}{z_0} \right],$$

где A_0 означает активность неотравленного катализатора, A — остаточную активность катализатора после отравления ядом концентрации g , z_0 — общее число миграционных ячеек на данном катализаторе.

Из этого уравнения следует, что отравляемость данного катализатора определяется исключительно общим числом ячеек, на которые разбита его поверхность, т. е. величиной z_0 , но не числом активных центров и не их распределением по активности, как признается термодинамическими теориями отравления.

Эти выводы подтверждаются опытом. Падение „удельного действия яда“ с ростом его количества, вытекающее из термодинамических теорий отравления, следует из приведенного уравнения. Таким образом, на начальных стадиях отравления должна существовать линейная зависимость активности от концентрации яда с угловым коэффициентом, зависящим от природы катализатора — структуры поверхности (z_0). Проверить справедливость предположения линейной зависимости отравления от адсорбционной концентрации яда непосредственными опытами Мэкстед не мог, так как применяемые им яды были настолько малорастворимы, что не давали возможности точно рассчитать адсорбированное количество яда. Поэтому нами выбран яд, который хорошо растворим и который дает возможность определить его адсорбированное количество. Для проверки предположения о вероятности того, что активность катализатора является линейной функцией не только концентрации яда в системе, но и его адсорбционной концентрации на поверхности катализатора, нами изучено каталитическое разложение перекиси водорода на активированном угле в присутствии уксусной и серной кислот в качестве ядов.

Введением соответствующих количеств этих кислот можно было в желаемой степени подавлять реакцию, вплоть до полного ее прекращения. Удобство этих ядов для исследования заключается в том, что путем простого анализа можно определить количество адсорбированного катализатором яда.

Экспериментальная часть

Применялись кислоты химически чистые.

Разложение перекиси водорода в присутствии кислот велось в уже описанном ранее [8] приборе при температуре $25^\circ C$.

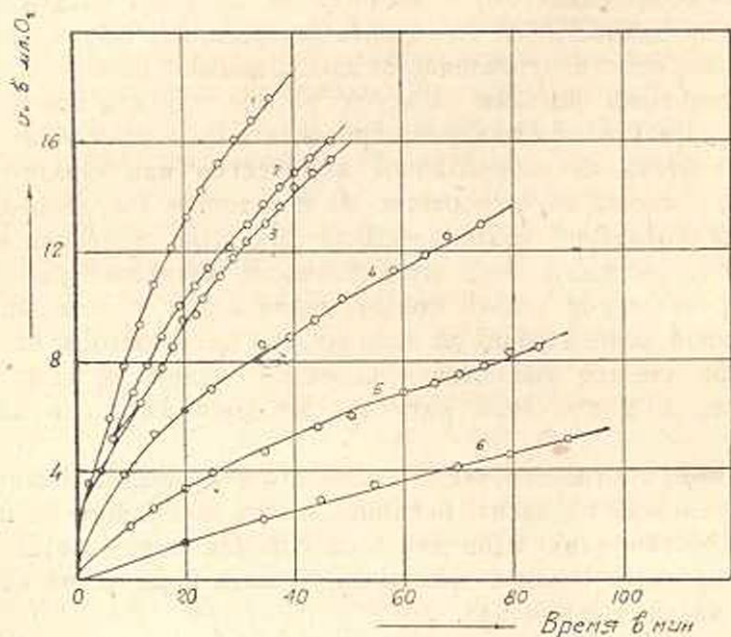
В большое отделение (А) реактора вносилось 0,500 г угля и 60 мл кислоты определенной концентрации. Концентрация кислот определялась кондуктометрически. Ход опыта при отравленном ката-

лизаторе оставался таким же, как и в предыдущих опытах без отравления.

После наступления адсорбционного равновесия, т. е. через 1,5–2 часа равномерного взбалтывания в термостате (предварительными опытами было доказано, что для наступления полного адсорбционного равновесия необходимо 40–50 минут), брали 30 мл пробы для определения концентрации кислоты после адсорбции. Затем, в малое отделение (В) реактора вливали 15 мл раствора перекиси водорода, соответствующего при ее полном разложении 36 мл кислорода при нормальных условиях. Этот раствор содержал также кислоту, концентрация которой вместе с раствором перекиси водорода была бы равна равновесной концентрации кислоты в большом отделении при данном опыте.

Все эти предосторожности были сделаны с тем, чтобы объем раствора в большом отделении реактора, после взятия пробы, сохранился бы равным 45 мл, а также сохранилась бы равновесная концентрация его после переливания из малого отделения в большое.

Далее опыт вели так, как в описанных ранее наших опытах [8] разложения перекиси водорода без отравления.



1. Без замедлителя.
2. Снач $\text{CH}_3\text{COOH} = 0,95 \cdot 10^{-4}$ гр экв/лит.
3. Снач $\text{CH}_3\text{COOH} = 1,01 \cdot 10^{-4}$ гр экв/лит.
4. Снач $\text{CH}_3\text{COOH} \cdot \text{CH}_3\text{COONa} = 5,90 \cdot 10^{-4}$ гр экв/лит.
5. Снач $\text{CH}_3\text{COOH} = 10,0 \cdot 10^{-4}$ гр экв/лит.
6. Снач $\text{CH}_3\text{COOH} = 14,3 \cdot 10^{-4}$ гр экв/лит.

Фиг. 1

Отдельными опытами было установлено, что в присутствии перекиси водорода адсорбция кислоты заметно не изменяется.

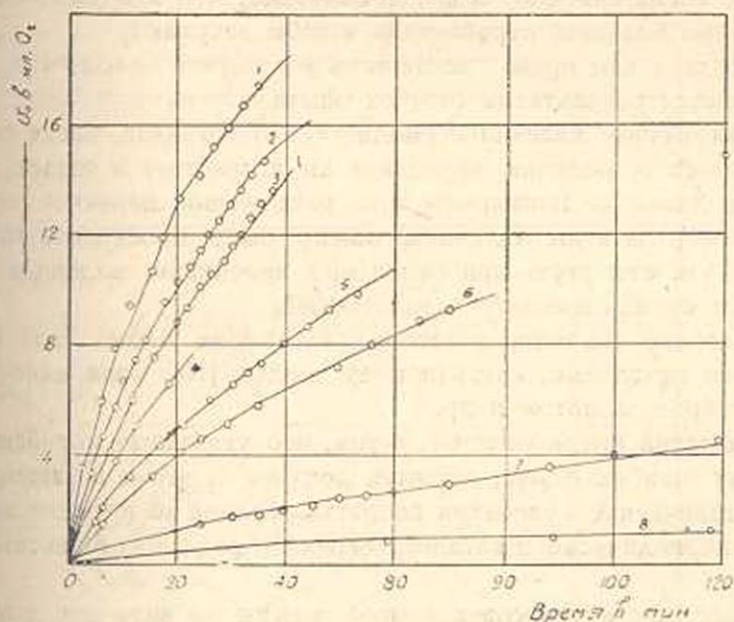
Результаты опытов приведены на фиг. 1 и 2.

Обсуждение результатов

Подобно тому, как это было указано в работах Бредига, а также Мэкстеда, и в данном случае общий вид кинетической кривой и порядок реакции как в присутствии, так и в отсутствии яда—один и тот же.

Принимая разложение перекиси водорода на угле реакцией, стоящей ближе ко второму порядку [8], рассчитаны константы скорости второго порядка для всех случаев разложения в присутствии уксусной и серной кислот, пользуясь уравнением

$$k = \frac{\Delta p}{\Delta t} \cdot \frac{1}{c^2}$$



1. Без замедлителя
2. Снач $H_2SO_4 = 0.79 \cdot 10^{-2}$ гр эдб/лит.
3. Снач $H_2SO_4 = 1.30 \cdot 10^{-2}$ гр эдб/лит.
4. Снач $H_2SO_4 = 3.89 \cdot 10^{-2}$ гр эдб/лит.
5. Снач $H_2SO_4 = 4.57 \cdot 10^{-2}$ гр эдб/лит.
6. Снач $H_2SO_4 = 8.80 \cdot 10^{-2}$ гр эдб/лит.
7. Снач $H_2SO_4 = 26.0 \cdot 10^{-2}$ гр эдб/лит.
8. Снач $H_2SO_4 = 50.0 \cdot 10^{-2}$ гр эдб/лит.

Фиг. 2

Наши данные показывают, что как в опытах с отравлением, так и без отравления, константы реакции второго порядка резко колеблются во времени, периодически то увеличиваясь, то уменьшаясь.

Для наглядности составлены графики изменения этих констант во времени (фиг. 3 и 4). Из этих графиков видно, что скорость реакции периодически изменяется во времени, колеблясь вокруг какой-то постоянной величины, причем периоды этих изменений неравномерны.

Можно было бы предположить, что причиной этих колебаний являются ошибки эксперимента. Однако анализ ошибок опытов [8] показал, что наибольшие ошибки (т. е. наибольшие колебания) должны были замечаться при опытах с большими отравлениями (при больших отравлениях наибольшая относительная ошибка составляет 16%, а при малых отравлениях—от 4 до 7,8%). Если это так, то и наибольшие колебания, возникающие от погрешностей самого эксперимента, должны были наблюдаться при опытах с большими отравлениями, тогда как фиг. 3 и 4 показывают, что эти колебания, наоборот, при больших отравлениях как бы затухают.

Это дает нам право исключить допущение о том, что колебания являются результатом ошибок опыта.

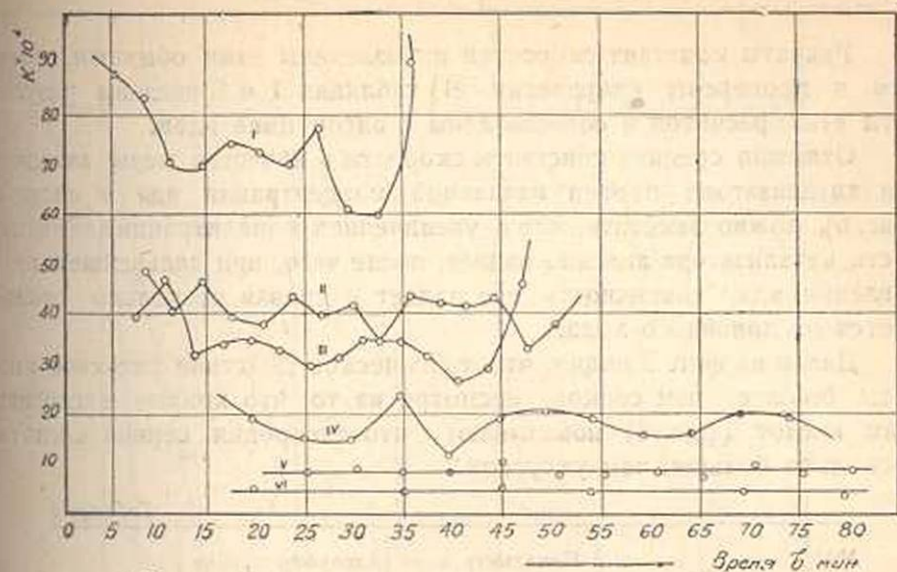
Аналогичные явления периодического катализа, когда скорость каталитической реакции периодически возрастает и падает, наблюдаются Бредигом и Ваймарном при разложении перекиси водорода на ртути [9]. За этим явлением можно было проследить также визуально, так как ртуть при окислении перекисью водорода меняла свой цвет от серебристого в золотистый.

Подобное же периодическое разложение может быть вызвано и другими металлами, как, например, медью [10], коллоидной платиной, серебром, золотом и др.

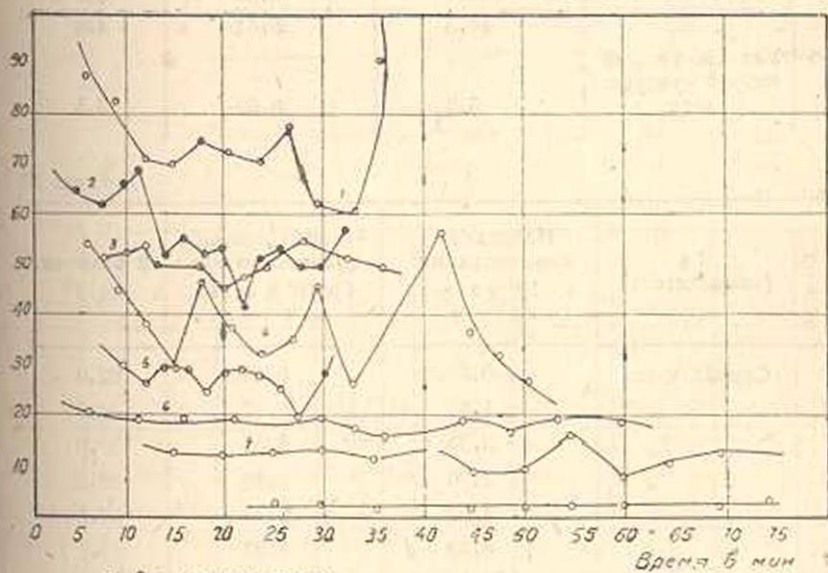
Исключив предположение о том, что указанные колебания есть результат ошибок опыта, остается допустить, что и в нашем случае эти периодические колебания скорости реакции во времени являются фактом периодического катализа перекиси водорода на активированном угле.

Далее, нас интересовал вопрос, какую же величину принять за меру активности катализатора. Принять за меру активности объем кислорода, выделившегося за определенный промежуток времени, было бы произвольным, так как, согласно фиг. 3 и 4, при некоторых опытах, этот объем за тот же промежуток времени попадал бы на максимумы, а при других опытах—на минимумы кривых.

В некоторых случаях можно в качестве условной меры активности катализатора пользоваться начальной скоростью реакции, определяя ее графически. Но этот метод в данном случае менее надежен. Самым рациональным в нашем случае было принять за меру активности катализатора среднюю константу скорости для каждого отдельного случая отравления.



Фиг. 3



Фиг. 4

Расчеты констант скоростей произведены нами обычным способом и проверены графически. В таблицах 1 и 2 сведены результаты этих расчетов и сопоставлены с адсорбцией ядов.

Отложив средние константы скорости в качестве меры активности катализатора против начальной концентрации яда в системе (фиг. 5), можно заметить, что с увеличением концентрации яда активность катализатора линейно падает, после чего, при дальнейшем прибавлении яда, токсичность его падает и кривая несколько отклоняется от линейного хода.

Далее из фиг. 5 видно, что токсическое действие уксусной кислоты больше, чем серной, несмотря на то, что кривые адсорбции этих кислот (фиг. 6) показывают, что адсорбция серной кислоты несколько больше, чем уксусной.

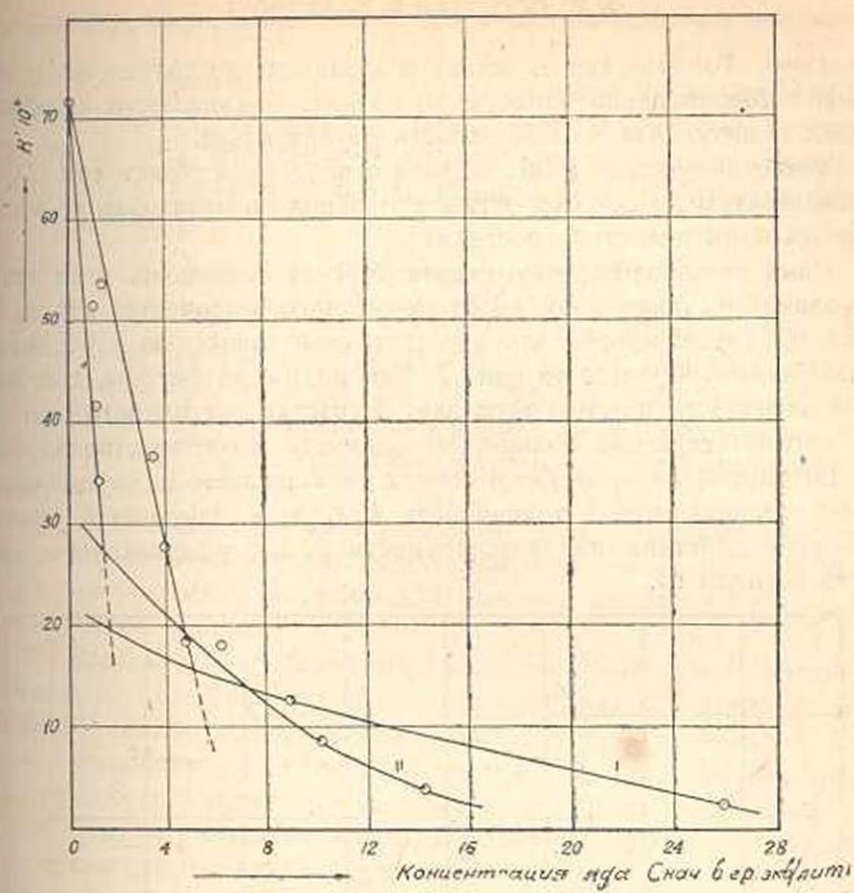
Таблица 1

№№ пп	Яд (замедлитель)	Начальная кон- центрация $c \times 10^4$ в г экв. на литр	Адсорбированное количество яда $\Gamma \times 10^3$ в г экв. на г угля	k бимолек. $c \times 10^5$
1	Нет	0	0	72,0
2	Уксусн. к-та	0,95	0,235	42,0
3	" "	1,01	0,26	34,5
4	" "	10,0	5,00	9,0
5	" "	14,3	6,64	4,8
6	Уксусно-кислый натрий+уксусн. к-та	5,9	0,69	18,5

Таблица 2

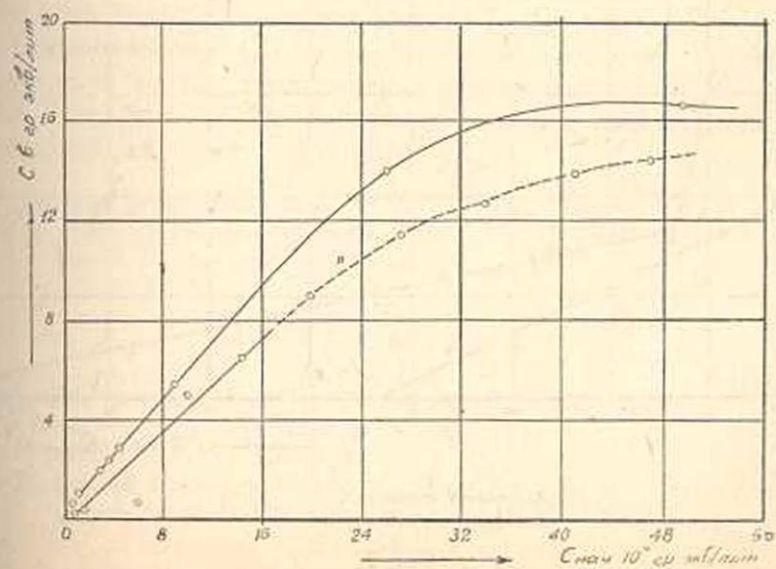
№№ опытов	Яд (замедлитель)	Начальная кон- центрация $c \times 10^4$ в г экв. на литр	Адсорбированное количество яда $\Gamma \times 10^3$ в г экв. на г угля	k бимолек. $c \times 10^5$
7	Серная к-та	0,79	0,46	62,0
8	" "	1,3	0,77	54,0
9	" "	3,33	2,00	37,0
10	" "	3,89	2,32	28,0
11	" "	4,57	2,73	19,2
12	" "	8,80	5,30	13,0
13	" "	26,0	13,90	3,3
14	" "	50,0	16,40	0,95

На первый взгляд кажется странным, каким образом более адсорбируемая серная кислота подавляет каталитическую активность угля в меньшей степени, чем менее адсорбируемая уксусная кислота. Такое поведение угля можно было бы объяснить следующим до-



I. Серная кислота
II. Уксусная кислота

Фиг. 5



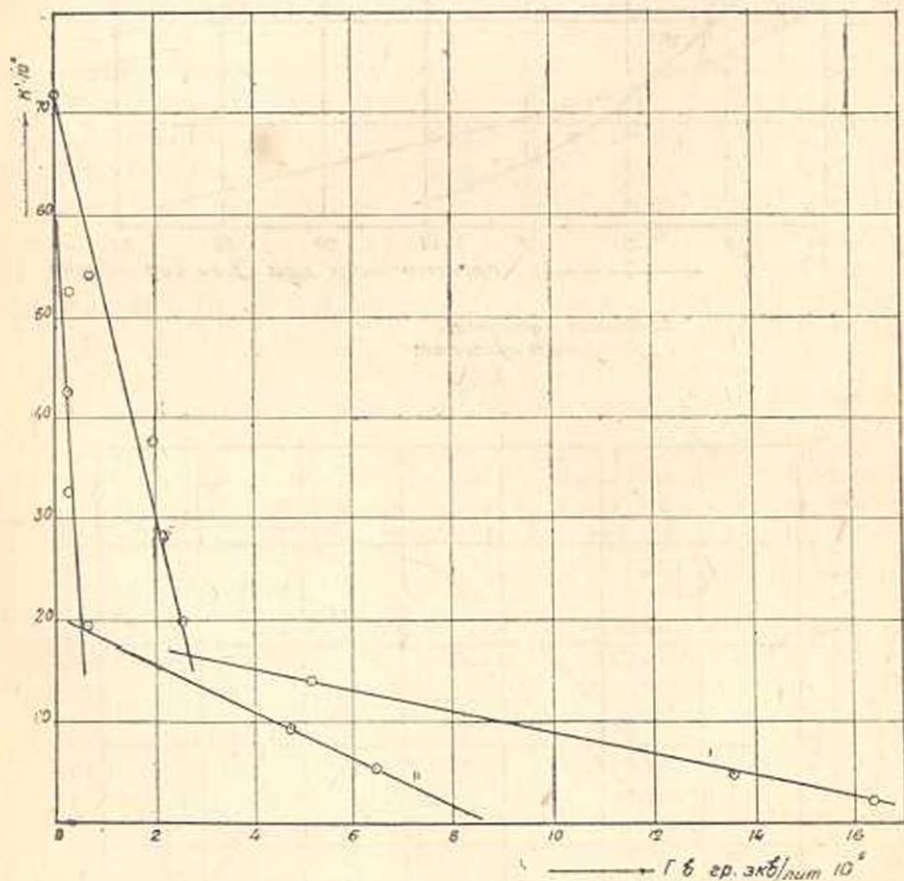
I. Серная кислота
II. Уксусная кислота

Фиг. 6

пущением. Токсическое действие яда зависит не только от адсорбционной концентрации последнего, но и от подвижности адсорбированных молекул яда на поверхности катализатора.

Такое допущение стоит в связи с найденной Мэкстедом [11] закономерностью между скоростью адсорбции на катализаторе и каталитической активностью последнего.

Нами установлено, что каталитическая активность угля падает прямолинейно также и от адсорбированного количества яда на поверхности катализатора, что с достаточной точностью и убедительностью иллюстрируется на фиг. 7. Как видно из фигуры, ход изменения активности катализатора дает 2 участка токсичности яда: первый, соответствующий большей токсичности и соответственно большей адсорбции, и второй, где в связи с уменьшением адсорбции параллельно уменьшается и токсичность яда, т. е. замечается падение удельного действия яда в зависимости от адсорбированного количества последнего.



1. Серная кислота.
2. Уксусная кислота.

Фиг. 7

Достоин внимания то, что адсорбция уксусной кислоты на угле в присутствии уксусно-кислого натрия значительно меньше (нижняя точка на кривой адсорбции уксусной кислоты). Соответственно с этим и падение каталитической активности угля значительно меньше (фиг. 1, кривая IV).

В ы в о д ы

1. В присутствии серной и уксусной кислот в качестве замедлителей (ядов) каталитическая активность угля резко падает в интервале малых концентраций кислот. При дальнейшем же увеличении концентрации последних токсичность их снижается, что соответствует данным других исследователей на других катализаторах и в присутствии иных ядов.

2. Установлено наличие начального прямолинейного участка на кривых отравления (активность катализатора против общей концентрации замедлителя в системе) и отклонение от линейного хода во втором участке кривой.

3. Установлено, что кривые активности катализатора против адсорбционной концентрации яда на поверхности его также обнаруживают начальные прямолинейные участки.

4. Установлено, что токсическое действие уксусной кислоты на каталитическую активность угля больше аналогичного действия серной кислоты, несмотря на большую адсорбируемость серной кислоты по сравнению с уксусной кислотой.

5. Наблюдены неравномерные колебания скорости разложения перекиси водорода на активированном угле, лежащие за пределами погрешностей опытов. Эти колебания уменьшаются при отравлении кислотами, причем с возрастанием концентрации кислоты в растворе колебания все больше и больше затухают.

6. Предполагается, что эти колебания являются результатом периодического катализа разложения перекиси водорода на активированном угле. Это весьма интересное явление, однако, нуждается еще в дальнейшей тщательной проверке.

Кафедра физической химии
Ереванского государственного университета
им. В. М. Молотова

Поступило 6 X 1951

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Bredig, Muller von Bernek. Ztschr. f. Phys. Chem. **31**, 324, 1899.
2. Bredig, Ikeda. Ztschr. f. Phys. Chem. **37**, 8, 1901.
3. Maxted, Y. Chem. Soc., **121**, 1760, 1922.
4. Kelber C. Ber., **49**, 1868, 1916.
5. Maxted, Y. Chem. Soc., **119**, 225, 1921.
6. Кобозев Н. И. Ж. Физ. Хим. **14**, 663, 1940.
7. Кобозев Н. И. Ж. Физ. Хим. **13**, 1, 1939.

8. Շալտյկյան Օ. Յ. և Ատանասյան Ե. Ն. Известия АН Арм. ССР (Естеств. науки), т. 1, № 3, 228, 1948.
9. Bredig, Weinmann, Ztschr. f. Phys. Chem. **42**, 601, 1903.
10. Hedyes E., Meyers I. Y. Chem. Soc., **125**, 1282, 1924.
11. Maxted, Y. Chem. Soc., **232**, 1228, 1938.

Հ. Հ. Չալտյկյան եւ Ե. Ն. Ատանասյան

ՋՐԱԾՆԻ ՊԵՐՕՔՍԻԴԻ ՔԱՅՔԱՅՈՒՄՆ ԱԿՏԻՎԱՑՐԱԾ ԱԾՈՒԽԻ ՎՐԱ

Հաղորդում II. Ջրածնի պերօքսիդի քայքայման կինետիկան
բրուներով բունավորված ածուխի վրա

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Ներկա աշխատությունը նվիրված է այն հարցին, թե ինչ կապ կա կատալիտիկ թույնի ադսորբցիոն կոնցենտրացիայի ու կատալիզատորի ակտիվության անկման միջև։ Այդ նպատակի համար ուսումնասիրվել է ջրածնի պերօքսիդի քայքայման արագությունը ակտիվացրած ածուխի վրա։ Որպես կատալիտիկ թույներ օգտագործվել են քաղախական և ծծմբական թթուները, քանի որ հայտնի է, որ հիշված թթուները լավ ադսորբվում են «թթվածնային» ածուխի վրա։ Որպես թույներ հիշված թթուները ընտրված են այն պատճառով, որ ջրի մեջ լավ լուծվելու շնորհիվ նրանց կոնցենտրացիան հեշտությամբ կարելի է որոշել թե ադսորբցիայից առաջ ու հետո և թե ուսակցիայի ընթացքում։ Այսպիսով հնարավորություն է ստեղծվում արտահայտել կատալիզատոր ածուխի ակտիվությունը որպես թույնի ադսորբցիոն կոնցենտրացիայի ֆունկցիա, մի հնարավորություն, որից զուրկ էր Մեքսսենդն իր ուսումնասիրությունների ընթացքում։ Բացի այդ, հնարավորություն է ստեղծվում հետևել, թե չի փոխվում արդյոք թույնի ադսորբցիան ջրածնի պերօքսիդի ներկայությամբ ու վերջինիս քայքայման ժամանակ։ Մեր ուսումնասիրությունը ավելի հետևյալ արդյունքները։

1. Որպես թույն վերցրած ծծմբական և քաղախական թթուների ներկայությամբ ածուխի կատալիտիկ ակտիվությունը կտրուկ վայրէջք է ցույց տալիս հիշված թթուների փոքր կոնցենտրացիաների միջակայքում։ Թթուների կոնցենտրացիայի հետագա բարձրացումից նրանց թունավոր ազդեցությունը նվազում է, որովսի հանգամանքը համապատասխանում է այլ հետազոտողների տվյալներին՝ ուրիշ կատալիզատորների և ուրիշ թույների նկատմամբ։

2. Թթուների սկզբնական կոնցենտրացիայից կատալիզատորի ակտիվության կապն արտահայտող գրաֆիկն ունի երկու պարզորոշ արտահայտված մաս. առաջինը՝ ուղղագիծ անկման, և երկրորդը՝ նվազ թունավորման։ Վերջինը շեղվում է ուղղագիծ ընթացքից։

3. Կատալիզատորի ակտիվությունը, որպես թույնի ադսորբցիոն կոնցենտրացիայի ֆունկցիա, նույնպես ունի սկզբնական ուղղագիծ մաս։

4. Պարզված է, որ քաղախաթթվի թունավորիչ ներգործությունն ածուխի կատալիտիկ ակտիվության վրա ավելի մեծ է, քան ծծմբական թթվի-

նր, չնայած որ վերջինս ավելի շատ է ադսորբվում ածուխի վրա, քան առաջինը:

5. Նկատված է, որ ջրածնի պերօքսիդի քայքայման արագության այդ տատանումները փորձի սխալի սահմաններից շատ ավելի մեծ են: Այդ տատանումների ամպլիտուդները նվազում են թունավորող թթվի ներկայությամբ, և որքան թթվի կոնցենտրացիան սխառեմում մեծանում է, այնքան այդ տատանումներն ավելի ու ավելի մաքրում են:

6. Ենթադրվում է, որ ջրածնի պերօքսիդի քայքայումը ածուխի վրա իրենից ներկայացնում է պարբերական կատալիզի մի նոր դեպք: Այս երևույթը կարելի ունի ավելի մանրազնին հետազոտության: