

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.183+542.941.73+546.11

МИГРАЦИЯ ВОДОРОДА, ХЕМОСОРБИРОВАННОГО НА НИКЕЛЬ-АЛЮМИНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ РАЗНОГО СОСТАВА, В ПРОЦЕССЕ ЖИДКОФАЗНОГО ГИДРИРОВАНИЯ

Э. Г. МИСЮК, Н. Ф. СЕМИЗОРОВА и Л. К. ЯГУНОВА

Всесоюзный научно-исследовательский и проектно-конструкторский институт комплексного электрооборудования (Ереван)

Поступило 10 IV 1969

Исследован процесс миграции хемосорбированного водорода на активные центры никель-алюминиевых катализаторов разного состава (0,5—10,0 ат. % Al) в процессе снятия водорода с этих центров малиновоокислым калием при жидкофазном его гидрировании. На основе потенциометрических и кинетических кривых гидрирования в интервале температур 22—60° вычислено количество водорода, поступающее на активные центры путем миграции, и определена энергия активации этого процесса. Установлено, что она зависит от состава катализаторов и изменяется в пределах 2,4—5,5 ккал/моль; минимальное значение соответствует катализатору с 1 ат. % Al. Изменение энергии активации миграции хемосорбированного водорода с составом катализаторов объясняется различной прочностью связи его с поверхностью катализаторов, обусловленной различной величиной их поверхностной *d*-характеристики.

Рис. 3, табл. 2, библиографические ссылки 13.

Согласно работам [1—4], значительную роль в токообразующих процессах на электродах топливных элементов должен играть процесс миграции хемосорбированного вещества от участков его адсорбции к зоне, где протекает электрохимическая реакция. Большая величина энергии активации адсорбции водорода на никеле (22,9 ккал/моль), не согласующаяся с величинами энергии активации электроокисления его на пористом никеле (равными 4,1—6,9 ккал/моль), на наш взгляд, не противоречит [5], а, наоборот, подтверждает это положение.

Миграция хемосорбированных газов учитывается в кинетике токообразующего процесса на электродах топливных элементов [6,7].

Исследование процесса миграции хемосорбированных газов представляет значительные трудности, вследствие чего имеются единичные работы в этой области, несмотря на большой интерес к ней. Проведенные нами исследования процесса жидкофазного гидрирования потенциометрическим методом на никелевых катализаторах показали, что этот метод может быть использован для изучения процесса миграции водорода.

Возможность определения скорости миграции хемосорбированного водорода и энергии активации ее посредством изучения кинетики жидкофазного гидрирования мо-

жет быть объяснена следующим образом. Если хемосорбированный водород на поверхности катализатора был бы неподвижным, то в результате гидрирования расход водорода, находящегося на каталитически активных центрах, не компенсировался бы (частично или полностью) таковым из других (неактивных) центров. В этом случае потенциал катализатора, обусловленный хемосорбированным водородом на активных центрах, резко упал бы согласно закономерности, выраженной формулой (см. [1]):

$$\varepsilon = \varepsilon_0 - \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon'}{\lg 2} \lg \frac{2Q_0}{Q_0 + Q}, \quad (1)$$

где  $\varepsilon_0$  — потенциал до начала гидрирования,  $\varepsilon'$  — потенциал при нулевом заполнении поверхности водородом,  $Q$  — количество кулонов, соответствующее падению потенциала  $\Delta\varepsilon = \varepsilon_0 - \varepsilon$ ,  $Q_0$  — количество кулонов, соответствующее потенциалу  $\varepsilon_0$ . Такая зависимость изменения потенциала в рассматриваемом случае объясняется тем, что полный или, во всяком случае, главный вклад в образование потенциала вносит водород, хемосорбированный на каталитически активных центрах.

Если же мы имеем дело с подвижной хемосорбцией, то расход водорода из активных центров частично компенсируется таковым из других центров через миграцию. В этом случае падение потенциала не подчинялось бы приведенной формуле. Кривая падения была бы более пологой.

Таким образом, для данного времени гидрирования по разнице значений потенциалов (при наличии и отсутствии миграции) мы можем определить скорость миграции водорода, если, конечно, известна цена деления изменения потенциала, выраженная количеством водорода, хемосорбированного на активных центрах. А последнюю мы можем определить из кривой изменения потенциала при отсутствии миграции. Эта кривая может быть определена либо по приведенной формуле, либо же из первоначального участка кривой изменения потенциала при гидрировании при низких температурах.

Следует отметить, что систематическая ошибка, неизбежная при таком методе определения скорости миграции, не может влиять (во всяком случае, будет мало влиять) на точность определения энергии активации.

Если в каталитическом процессе гидрирования, а также в процессе электроокисления водорода на водородном электроде скорость реакции лимитируется миграцией, то энергии активации обоих этих процессов должны быть одинаковы. Для выяснения роли миграции хемосорбированного водорода в процессе его электроокисления мы поставили перед собой задачу изучить на одних и тех же катализаторах процессы электроокисления на водородном электроде [8] и, независимо от этого, миграции водорода посредством изучения кинетики жидкофазного гидрирования для сопоставления их энергии активации. Попутно ставилась также задача выяснить возможность влияния структуры и состава катализатора на процесс миграции хемосорбированного на нем водорода. В этом отношении очень удобным оказались синтезированные нами прежде никель-алюминиевые катализаторы с содержанием 0,5—10,0 ат. % Al [9]. Полученная зависимость между их каталитической активностью и поверхностной  $d$ -характеристикой [9,10,11] позволяет заключить, что прочность связи хемосорбированного водорода зависит от состава указанных катализаторов, а поэтому скорость миграции его должна быть разной на катализаторах разного состава. В настоящей работе приводятся результаты исследования миграции водорода в процессе жидкофазного гидрирования малеиновой кислоты.

## Методика исследования и полученные результаты

Условия приготовления никель-алюминиевых катализаторов с содержанием 0,5—10,0 ат. % Al описаны в [9]. До начала реакции определенные навески образцов катализаторов помещались в пробирках в автоклавы и выдерживались в атмосфере водорода при давлении 1 атм и температуре 100° в течение 10 часов. Охлаждение до комнатной температуры проводилось с пропуском водорода через автоклав. После вскрытия автоклава образцы заливались 0,1 *н* раствором КОН. Гидрирование малеиновой кислоты (малеиновокислого калия) проводилось только за счет предварительно хемосорбированного водорода. Оно проводилось в каталитической утке, необходимая температура в которой поддерживалась за счет циркуляции воды в водяной рубашке с помощью ультратермостата. Залитая раствором щелочи навеска катализатора переносилась в утку. Объем этого раствора доводился до 60 мл. После достижения при встряхивании стационарного потенциала, составляющего для всех образцов катализатора 0,12 в по отношению к нормальному водородному электроду (н. в. э.) и оставшегося неизменным в интервале температур 20—60°, в утку вводился раствор малеиновой кислоты. Через каждые 15 секунд измерялся потенциал находящегося во взвешенном состоянии катализатора. Во всех случаях навеска катализатора составляла 0,7 г, а малеиновой кислоты—0,34 г. Потенциометрические кривые, полученные на образцах разного состава, приведены на рисунке 1. Для каждого образца проводилось по 3—4 параллельных опыта, отклонение потенциала катализатора в них составляло 0,001—0,002 в.

Гидрирование малеиновой кислоты с контролем процесса йодометрическим методом проводилось при сохранении условий, соблюдавшихся в потенциометрическом методе. Для одного образца катализатора проводилось несколько опытов, в которых процесс гидрирования прерывался через разные промежутки времени от его начала. Встряхивание прекращалось, содержимое каталитической утки переносилось в воронку Бюхнера, раствор мгновенно фильтровался с помощью вакуума. В фильтрат добавлялось определенное количество раствора йода, избыток которого оттитровывался раствором тиосульфата. Полученные при этом результаты приведены на рисунке 2 в виде кривых, выражающих уменьшение количества малеиновой кислоты ( $Q, г$ ) в растворе со временем гидрирования.

В таблице 1 приведены количество водорода  $\Delta v$  (мл), которое снимается за время  $\Delta \tau$  (сек) с катализаторов разного состава при смещении их потенциала  $\Delta \epsilon$ , на 0,17 в в процессе гидрирования, а также скорости снятия водорода  $V$  (мл/мин) и миграции  $W$  (мл/мин) при разных температурах, отнесенные к 1 г катализатора. Скорости миграции были рассчитаны также при других значениях смещения потенциала, а именно, 0,12 и 0,22 в. Поскольку они не отличаются от таковых при  $\Delta \epsilon = 0,17$  в, в таблице они не приводятся.

На основе изменения скорости миграции с температурой рассчитана энергия активации миграции  $E_m$  на катализаторах, содержащих 0; 1,0; 2,5 и 10,0 ат. % Al, а с помощью кинетических данных — энергия активации гидрирования на них малеиновой кислоты ( $E_r$ ). Полученные значения приведены в таблице 2.

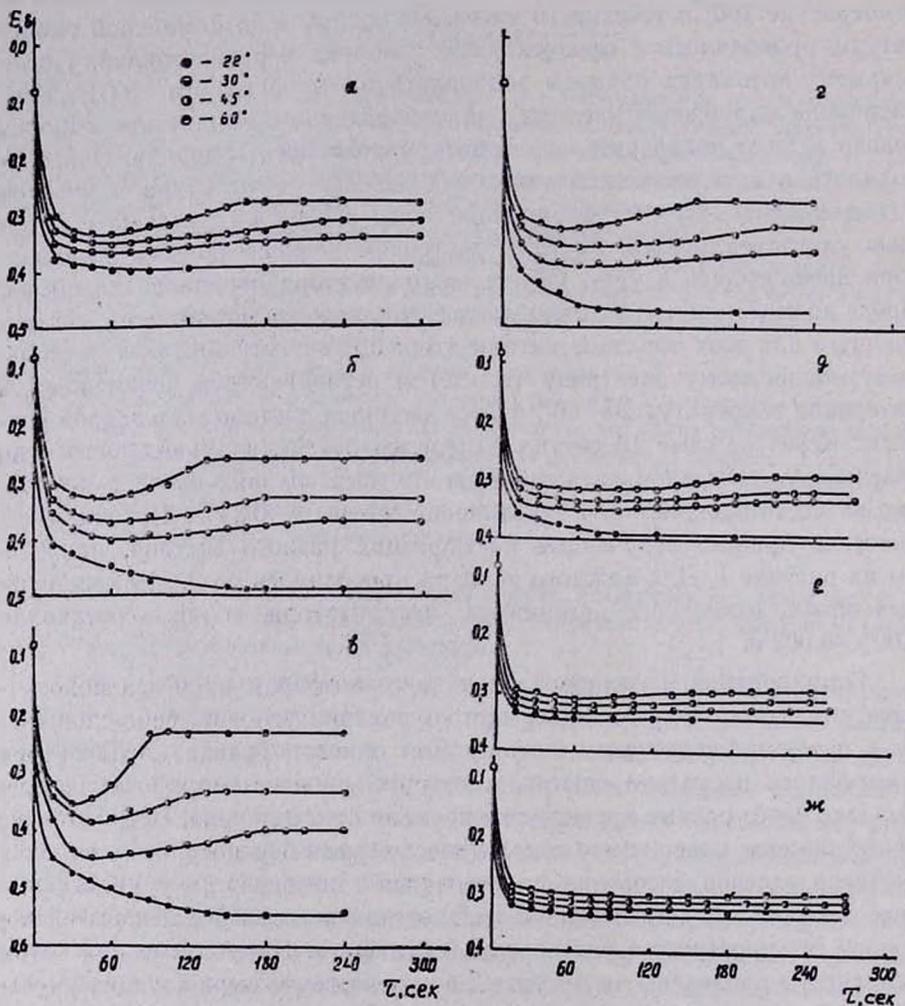


Рис. 1. Потенциметрические кривые гидрирования малеиновой кислоты в 0,1 н растворе КОН при 22, 30, 45 и 60° на никель-алюминиевых катализаторах разного состава: а — 0; б — 0,5; в — 1,0; г — 2,5; д — 5,0; е — 7,5; ж — 10 ат. % Al.

### Обсуждение результатов

1. Все образцы никель-алюминиевого катализатора, независимо от состава, имеют очень низкий потенциал—0,12 в по отношению к н. в. э. Это обусловлено содержанием в них значительного количества кислорода [9], растворенного в решетке катализатора. Несмотря на низкий потен-

циал, образцы катализатора содержат много хемосорбированного водорода. При гидрировании малеиновой кислоты извлекается 40—90 мл/г, водорода в интервале температур 22—60°. Снятие хемосорбированного водорода сопровождается возрастанием положительных значений потенциала катализатора.

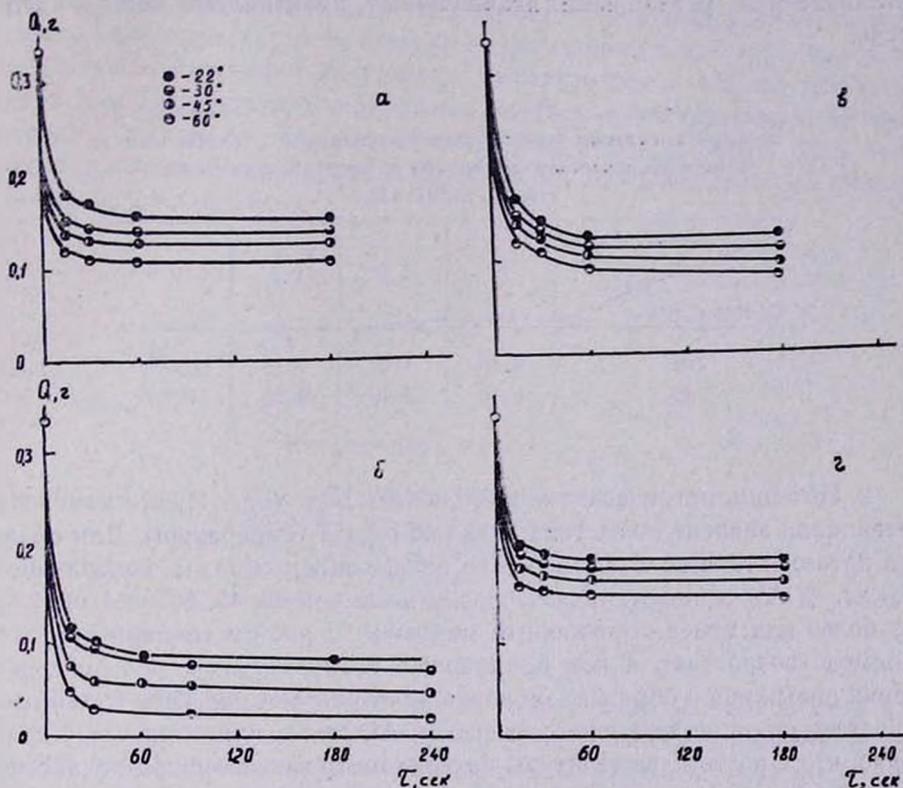


Рис. 2. Кинетические кривые гидрирования малеиновой кислоты в 0,1 н растворе КОН при 22, 30, 45 и 60° на никель-алюминиевых катализаторах разного состава а — 0; б — 1,0; в — 2,5; г — 10,0 ат. % Al.

Таблица 1

Скорости снятия хемосорбированного водорода  $V$  (мл/мин) и миграции его  $W$  (мл/мин), отнесенные к 1 г катализатора

$t, ^\circ\text{C}$	Al, ат. % 0				1,0				2,5				10,0			
	$\Delta\tau$	$\Delta v$	$V$	$W$	$\Delta\tau$	$\Delta v$	$V$	$W$	$\Delta\tau$	$\Delta v$	$V$	$W$	$\Delta\tau$	$\Delta v$	$V$	$W$
22	5,4	12,5	192	0	0,8	2,3	246	0	3,8	8,8	197	0	4,0	7,9	169	0
30	7,7	22,2	247	55	1,6	8,9	477	231	5,4	19,3	307	110	6,0	15,4	218	49
45	9,3	29,9	277	85	3,2	18,9	507	261	7,7	33,6	373	176	7,5	22,2	257	88
60	10,8	38,3	302	110	8,0	52,0	557	311	10,8	41,5	420	223	9,0	32,8	311	142

Низкие потенциалы катализаторов вблизи потенциала окисления никеля могли бы привести к некоторому искажению действительной картины изменения потенциалов катализаторов в результате гидрирования на них малеиновой кислоты. Однако оказалось, что скорость окисления никеля в пределах изменения потенциалов настолько мала, по сравнению со скоростью гидрирования, что за время изменения потенциала катализаторов, указанными искажениями практически можно пренебречь.

Таблица 2

Энергия активации гидрирования малеиновой кислоты ( $E_{\Gamma}$ )  
хемосорбированным водородом и энергия активации  
его миграции ( $E_{\mu}$ )

Al, ат. %	0	1,0	2,5	10,0
$E_{\Gamma}$ , ккал./моль	1,13	1,50	1,13	1,15
$E_{\mu}$	5,10	2,40	4,80	5,50

2. Потенциометрические кривые показывают (рис. 1), что изменение потенциала зависит от состава катализатора и температуры. Для образцов катализатора всех составов (за исключением образца, содержащего 10,0 ат. % Al) потенциометрические кривые при 30, 45, 60° проходят через более или менее выраженный минимум. С ростом температуры этот минимум возрастает, а при одинаковых температурах с ростом содержания алюминия в образцах он вначале возрастает, достигая максимума у катализатора, содержащего 1,0 ат. % Al, затем уменьшается. Характерно, что с ростом температуры потенциометрические кривые сдвигаются в область более отрицательных значений потенциала, в то время как кинетические кривые свидетельствуют о возрастании скорости гидрирования с температурой. Обнаруженные особенности потенциометрических кривых обусловлены тем, что в процессе гидрирования снятие хемосорбированного водорода с активных центров (потенциалоопределяющего) сопровождается процессом миграции его к этим центрам. Поскольку со временем скорость гидрирования уменьшается, а миграция продолжается, потенциометрические кривые проходят через минимум. Подобного рода кривые были получены в работе [12].

3. Значения энергии активации гидрирования малеиновой кислоты, как видно из таблицы 2, почти одинаковы для всех катализаторов. Они близки к полученным при гидрировании этой кислоты в 0,1 н растворе NaOH на скелетном никелевом катализаторе ([13], стр. 204). Энергия же активации миграции водорода зависит от состава катализатора и изменяется в пределах 2,4—5,5 ккал./моль. Несоответствие между энергиями активации гидрирования и миграции водорода объясняется тем, что доля водорода, снятого непосредственно с активных центров, значи-

тельно больше доли водорода, поставляемого миграцией. Так, например, для катализаторов, не содержащих алюминия или содержащих 10 ат. % его, эти доли соответственно составляют при  $30^\circ$  192 и 55 или 169 и 49 мл/мин·г. В случае, когда, благодаря изменению состава катализатора, скорость миграции и доля мигрирующего водорода увеличиваются, разница между энергиями активации гидрирования и миграции водорода уменьшается. Это видно на примере катализатора с 1% Al, где количества водорода, снятого с активных центров и поступающего за счет миграции, составляют соответственно 246 и 231 мл/мин·г. При этом энергия активации гидрирования повышается до 1,5 ккал/моль, стремясь к значению 2,4 ккал/моль.

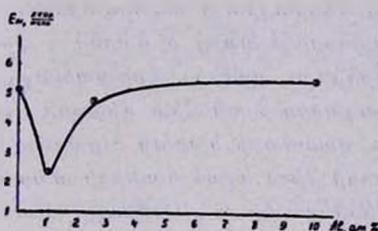


Рис. 3. Изменение энергии активации миграции хемосорбированного водорода с менее активных на более активные центры катализаторов в зависимости от содержания в них алюминия.

Зависимость энергии активации миграции водорода от состава катализатора приведена на рисунке 3. Она аналогична зависимости изменения параметра кристаллической решетки катализаторов от их состава [9]. Такая связь не случайна; она показывает, что энергия активации миграции водорода на катализаторах разного состава определяется прочностью связи атомов водорода с активными центрами катализатора. Чем меньше постоянная кристаллической решетки, тем больше поверхностная  $d$ -характеристика [9,10,11], а значит, меньше прочность связи хемосорбированного слоя с поверхностью катализатора и поэтому меньше энергия активации миграции.

4. Полученные значения энергии активации миграции водорода соответствуют значениям энергии активации электроокисления водорода на этих же катализаторах [8]. Это говорит о том, что процесс миграции водорода действительно должен играть определяющую роль при электроокислении его на водородных электродах.

5. Значительное изменение энергии активации миграции водорода с составом катализатора показывает возможность влияния на величину энергии активации. Этот факт имеет большое практическое значение, так как указывает путь подбора катализаторов для водородного электрода топливных элементов.

## Ni—Al ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԻ ՎՐԱ ՔԻՄԻԱՍՈՐԲՎԱԾ ԶՐԱԾՆԻ ՄԻԳՐԱՑԻԱ

է. Գ. ՄԻՍՅՈՒԿ, Ն. Փ. ՏԵՄԻԶՈՐՈՎԱ և Լ. Կ. ԿՅՈՒՐՈՎԱ

### Ա մ փ ո փ ու մ

Ուսումնասիրված է ջրածնի միգրացիան Ni—Al կատալիզատորների վրա մալեինաթթվի կալիումի աղի հիդրման դեպքում:

Հիդրման ուսումնասիրության ստացված տվյալների հիման վրա հաշված է ջրածնի քանակը, որն անցնում է դեպի ակտիվ կենտրոններն որոշ ակտիվացման էներգիայով:

Հստատեսված է, որ միգրացիայի ակտիվացման էներգիան կախում ունի կատալիզատորների բաղադրությունից և կարող է փոխվել 2,4—5,5 կկալ/մոլ սահմաններում: Նրա մինիմալ արժեքը համապատասխանում է 1 ատ. % Al:

Կատալիզատորի բաղադրության հետ միասին վերոհիշյալ ակտիվացման էներգիայի փոփոխվելու պատճառը կարելի է բացատրել ջրածնի ատոմների և կատալիզատորի մակերեսի միջև եղած կապերի տարբեր ամրություններ, որն իր հերթին կախված է մակերեսային d-բնութագրի մեծությունից:

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Օ. Կ. Դավթյան, *ЖФХ*, 35, 2582 (1961).
2. Յ. Ա. Կաչ, Օ. Կ. Դավթյան, *ЖФХ*, 35, 2727 (1961).
3. Օ. Կ. Դավթյան, Յ. Գ. Միսյուկ, *ЖФХ*, 36, 673 (1962).
4. Յ. Ա. Կաչ, Օ. Կ. Դավթյան, *ЖФХ*, 36, 2374 (1962).
5. Օ. Ս. Կսենժեկ, *Топливные элементы*. Изд. «Наука», Москва, 1964, стр. 7.
6. Յ. Յուստի, Մ. Քիլկուն, Վ. Շայբե, Ա. Վինզель, *Высокоактивный водородный диффузионный электрод*, ИЛ, Москва, 1962.
7. Օ. Կ. Դավթյան, *ЖФХ*, 41, 529 (1967); 41, 1457 (1967).
8. Ն. Փ. Տեմիզորովա, Յ. Գ. Միսյուկ, Օ. Կ. Դավթյան, Գ. Ի. Զուլավսկայա, *Арм. хим. ж.*, 23, 314 (1970).
9. Օ. Կ. Դավթյան, Յ. Գ. Միսյուկ, Ն. Փ. Տեմիզորովա, Ա. Ն. Տոֆրոնկով, *Арм. хим. ж.*, 23, 881 (1970).
10. Օ. Կ. Դավթյան, *ЖФХ* (в печати).
11. Օ. Կ. Դավթյան, Ե. Գ. Միսյուկ, *Metalloberfläche*, 24, 430 (1970).
12. Դ. Վ. Տոկոլսկի, *Сб. «Каталитическое гидрирование и окисление»*, Алма-Ата, 1965, стр. 5.
13. Դ. Վ. Տոկոլսկի, *Гидрирование в растворах*. Изд. АН Каз. ССР, Алма-Ата, 1962.