

Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

Ю. Н. Степанов, Л. Я. Марголис, С. З. Рогинский,
Подвижность модифицирующих добавок в серебре,
Докл. АН СССР, 1960, том 133, номер 6, 1384–1387

<https://www.mathnet.ru/dan23963>

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением

<https://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 18.97.14.85

13 мая 2025 г., 10:30:55



Ю. Н. СТЕПАНОВ, Л. Я. МАРГОЛИС и член-корреспондент АН СССР
С. З. РОГИНСКИЙ

ПОДВИЖНОСТЬ МОДИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК В СЕРЕБРЕ

Работы по газовому модифицированию металлов (¹⁻⁵) показали возможность значительного изменения каталитической активности твердых тел при действии небольших количеств вводимых металлоидов (кислород, азот и др.). При этом, по отношению к реакции гидрирования этилена, наблюдаются резкие максимумы активности при определенной концентрации добавок в металле (1 атом металлоида на 100 атомов металла).

Введение в никель ионов серы (⁶), в палладий фосфат-иона (⁷) также оказывало модифицирующее действие на реакции гидрирования.

В последующих работах (⁸) по действию добавок на металлы и окисные катализаторы было показано, что газовое промотирование является частным случаем модифицирования катализаторов, являющегося основным методом регулирования их активности и селективности. Применение чувствительных радиоактивных изотопных методов исследования расширило круг наблюдений о модифицирующем действии металлоидных добавок на металлы и показало большую эффективность галоидов (^{9,10}). Как вытекает из измерений работы выхода и электропроводности различных металлов

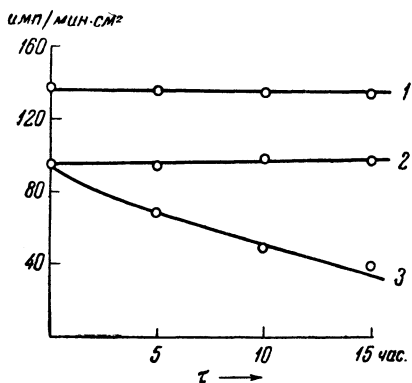


Рис. 1. Изменение удельной радиоактивности серебряного катализатора после прогрева при 300° в различных газовых средах: 1 — в азоте (без кислорода), 2 — в воздухе, 3 — в воздушной смеси + 3% C₂H₄

и полупроводников, одной из основных причин модифицирующего действия является изменение энергии активации хемосорбции и каталитического процесса под влиянием заряжения поверхности (¹¹). Однако существуют и другие кинетические случаи модифицирования, при которых основное изменение активности обусловлено большим изменением предэкспоненциального множителя K_0 (¹²).

При анализе явления модифицирования принято рассматривать добавки, необратимо закрепленные в твердом теле. Это могут быть твердые растворы, смешанные фазы. Однако применительно к модифицирующим металлоидным добавкам такое представление слишком категорично, так как наблюдается перемещение металлоидных добавок в твердом теле (^{4,13}). В этой связи представляло интерес изучение подвижности металлоидных добавок, вводимых в серебряный катализатор во время каталитического процесса.

Задача настоящей работы делится на два более частных вопроса: перемещение по слою и выход в объем металлоидов, вводимых в твердое тело, и захват металлоидов из газовых молекул и их поведение в слое (следующее сообщение).

В порошок серебра при интенсивном перемешивании вводились добавки металлоидов, меченные изотопами (Cl³⁶, J¹³¹, S³⁵), путем адсорбции их из

растворов солей (NaCl, KJ, Na₂SO₄). Серебряный порошок прессовался в таблетки диаметром 10 мм и высотой 5 мм, после чего торцовым счетчиком со слюдяным окошком 1,5 мг/см² определялась радиоактивность поверхности.

Равномерность распределения добавки по таблетке контролировалась радиометрически. Полученные таким образом таблетки серебра помещались в обогреваемый электроспиралью стеклянный реактор, через который с различной скоростью пропускалась смесь газов, температура в слое катализатора измерялась термопарой. Удельная радиоактивность (на 1 см² геометрической поверхности) определялась после каждых 5 час. прогрева таблеток в различных газовых средах.

На рис. 1 приведены данные по изменению удельной радиоактивности серебра, содержащего ион хлора, после прогрева в азоте, очищенном от кислорода, в воздухе и смеси воздуха с 3% этилена при 300° С.

Таблица 1

Влияние различных восстановителей на изменение удельной радиоактивности серебра

Состав газовой смеси	Средняя удельная радиоактивность катализатора, имп / мин·см ²		Скорость удаления хлора, мин ⁻¹	Содержание хлора в серебре, %		
	исходная	после прогрева		определено нефелометрически		Определено радиометрически после прогрева
				исходное	после прогрева	
Водород	260	48*	0,68·10 ⁻²	1,0·10 ⁻²	1,6·10 ⁻³	1,8·10 ⁻³
Этилен	360	100	0,24·10 ⁻²	—	—	—
Азот +5,3% изопропил. спирта	330	56	0,27·10 ⁻²	7,7·10 ⁻³	2,6·10 ⁻³	1,9·10 ⁻³
Азот +2% окиси этилена	330	88	0,25·10 ⁻²	7,7·10 ⁻³	3,7·10 ⁻³	2,2·10 ⁻³
Окись углерода	330	340	0,0	7,7·10 ⁻³	7,9·10 ⁻³	8,0·10 ⁻³

* Удельная радиоактивность после 2 час. прогрева.

В азоте и воздухе в течение 15 час. не обнаружена миграция хлора в серебряном катализаторе. Повышение температуры до 400—450° также не оказало влияния в этих средах на перемещение добавки. В присутствии 3% этилено-воздушной смеси при температуре катализа наблюдается медленное уменьшение радиоактивности. Вероятно, на поверхности зерен серебра протекает реакция восстановления иона хлора при действии этилена, в результате которой должен образоваться хлористый водород. При правильности этого предположения все восстановители, содержащие атомы водорода, должны способствовать удалению хлора с поверхности серебра. В табл. 1 приведены данные по влиянию различных восстановителей на процесс удаления хлора из серебра при 300°, времени прогрева 5 час. и скорости потока 16 л/час.

С наибольшей скоростью удаляется хлор с поверхности серебра в водороде, а также при действии восстановителей, содержащих в молекуле атом водорода. Известно, что окись углерода обладает восстанавливающими свойствами и легко вступает во взаимодействие с галоидами. Обработка серебра, содержащего хлор, окисью углерода не привела к изменению радиоактивности катализатора. Нефелометрический анализ серебра на содержание в нем хлора после обработки окисью углерода подтвердил радиометрические данные о полном отсутствии удаления галоида в этом случае. Специально поставленные опыты позволили определить содержание хлористого водорода в продуктах реакции. В реакторе на расстоянии 15 см от слоя серебряных таблеток, содержащих Cl³⁶ и нагретых до 300°, помещалась сереб-

ряная пластинка, температура которой не превышала 40° за счет охлаждения стенок верхней части реактора водой.

После прогрева при 300° в этилене в течение 5 час. на серебряной пластинке обнаружена радиоактивность, в 10 раз превышающая первоначальную величину фона этой пластинки. Значительное увеличение радиоактивности серебряной пластинки, помещенной над слоем катализатора, наблюдалось также в случае введения в серебро $S^{35}O_4^{2-}$. В ряде опытов вместо серебряной пластинки на выходе из реактора помещалась ловушка, содержащая

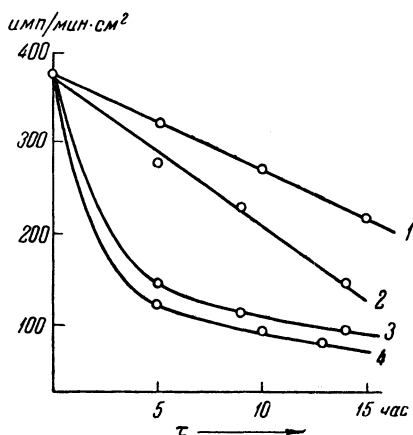


Рис. 2. Изменение удельной радиоактивности серебра при прогреве в этиленозотных смесях при 300° : 1 — в 3% этиленозотной смеси, 2 — в 10% этиленозотной смеси, 3 — в 36 — 60% этиленозотной смеси, 4 — в этилене

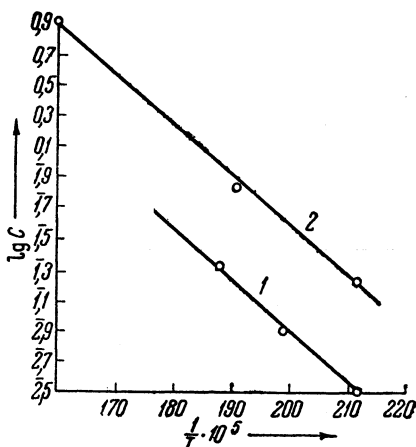


Рис. 3. Зависимость логарифма начальной скорости удаления хлора из серебра от обратной температуры: 1 — в 3% этиленовоздушной смеси, 2 — в 35% этиленовоздушной смеси

дистиллированную воду с индикатором (метиловый красный). При пропускании газов через такую ловушку обнаружено, что продукты реакции водорода или этилена с ионом хлора, содержащимся в серебре, обладают значительной кислотностью. При замене воды в ловушке раствором азотнокислого серебра было нефелометрически определено содержание хлора, удаленного из катализатора. Эти результаты указывают на протекание реакции образования хлористого водорода на поверхности серебра.

Для установления изменения радиоактивности по объему таблетки производились срезы серебра толщиной 0,2 мм. Измерение радиоактивности поверхностей срезов показало, что реакция восстановления протекает во всем объеме таблетки. Возможность диффузии иона хлора по решетке серебра изучена на серебряном монокристалле. На поверхности цилиндрического монокристалла толщиной 5 мм и диаметром 11 мм высверливалось отверстие диаметром 5 мм, в которое запрессовывалось небольшое количество хлористого калия, меченого Cl^{36} . Монокристалл прогревался в водороде при 300° в течение 5 час. Измерение радиоактивности срезов серебряного монокристалла на расстоянии 3 мм от плоскости, содержащей Cl^{36} , показало отсутствие заметной диффузии хлор-иона по решетке серебра в условиях опыта ($T = 300^\circ$, скорость газа 8 л/час).

Таким образом, металлоид удаляется из серебра вследствие реакции восстановления, которая протекает на поверхности зерен серебра. Влияние концентрации этилена в смеси с азотом на скорость изменения радиоактивности серебра, т. е. на скорость удаления хлора с поверхности, представлено на рис. 2. С увеличением концентрации этилена в газовой смеси скорость удаления добавки возрастает. Повышение концентрации выше 35% незначительно изменяет скорость удаления хлора из серебра. На рис. 3 показана зависимость логарифма начальной скорости процесса удаления хлора из

серебра от обратной температуры в 3% и 35% смеси этилена с воздухом. Энергия активации процесса составляет около 15 ккал/моль. Представляло интерес проследить за скоростью процесса восстановления в серебре добавок серы, меченной изотопом S^{35} (в виде SO_4^{-2}) и йода, меченного J^{131} .

Таблица 2

Скорость удаления различных галоидных добавок из серебряного катализатора. Среда: C_2H_4

Добавка, введенная в серебро	Количество введенной добавки, вес. %	Исходная удельная радиоактивность, имп / мин·см ²	Уд. радиоактивность после прогрева, имп / мин·см ²	Скорость удаления добавок, мин ⁻¹	Количество удаленной добавки, %
J ⁻	$8 \cdot 10^{-3}$	2000	630	$0,23 \cdot 10^{-2}$	70
Cl ⁻	$8 \cdot 10^{-3}$	385	135	$0,22 \cdot 10^{-2}$	65
SO_4^{2-}	$9 \cdot 10^{-2}$	277	180	$0,12 \cdot 10^{-2}$	35

В табл. 2 представлено изменение радиоактивности серебра, с введенными мечеными добавками, после прогрева в этилене при 300° в течение 5 час. Как видно, для йода и серы также наблюдается реакция восстановления.

В условиях каталитического процесса окисления этилена в окись этилена концентрация металлоидной добавки, введенной в серебро для повышения селективности процесса окисления, постепенно уменьшается вследствие восстановления добавки этиленом с последующим удалением продуктов этой реакции.

Увеличение концентрации этилена в смеси приводит к значительному росту скорости восстановления хлора, а следовательно, к более быстрому падению селективности катализатора. Следовательно, более рациональным методом введения металлоидов в серебро является метод непрерывного добавления их в газовую реакционную смесь.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
18 V 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ К. С. Аблезова, С. З. Рогинский, ДАН, 1, 487, 490 (1935).
² С. З. Рогинский, ДАН, 30, 23 (1941). ³ К. Жадановская, В. Королев, М. Мочан, ДАН, 30, 26 (1941). ⁴ А. Равдель, Ф. Юдин, ДАН, 30, 37 (1941). ⁵ С. З. Рогинский, ЖОХ, 15, 1 (1941). ⁶ С. З. Рогинский, Адсорбция и катализ на неоднородных поверхностях, Изд. АН СССР, 1948.
⁷ С. З. Рогинский, Адсорбция и катализ на неоднородных поверхностях, Изд. АН СССР, 1945. ⁸ Л. Я. Марголис, О. М. Годес, ДАН, 58, 421 (1947); Изв. АН СССР, ОХН, 1947, 443; Л. Я. Марголис, Диссертация, М., 1959; С. З. Рогинский, ЖОХ, 21, 1143 (1947). ⁹ Г. М. Жаброва, Усп. хим., 24, № 5, 498 (1955).
¹⁰ В. А. Покровский, Усп. хим., 21, 796 (1952); 25, 1448 (1956). ¹¹ С. З. Рогинский, Проблемы кинетики и катализа, 10, 10 (1960). ¹² W. H. Hall, P. H. Emmett, J. Phys. Chem., 63, 402 (1959). ¹³ А. И. Куриленко, Н. В. Кулькова и др., ДАН, 123, 878 (1958).