

Поэтому константы скорости рассчитывали из начального хода кривых k_1^0 и линейных участков k_2^0 , где c — постоянная интегрирования, характеризующая ход кривой с учетом индукционного периода. Зависимость эффективных констант скорости взаимодействия активированного алюминия с водой от температуры при различном содержании металлов-активаторов (Me_i), постоянной c и величины энергии активации (E_a) приведены в таблице.

Температурная зависимость констант скоростей была использована для расчета энергии активации взаимодействия активированного алюминия с водой (см. таблицу). Ее величины, рассчитанные из k_1^0 и k_2^0 , различны и свидетельствуют, что скорость реакции лимитируется диффузионными ограничениями. С увеличением эффективных констант скорости, энергия активации возрастает. Последнее обусловлено тем, что при высокой скорости выделения газообразного водорода устраняются диффузионные ограничения в подводе реагента (воды) и реакция может перейти в область, когда ее скорость будет лимитироваться кинетическими ограничениями.

1. Подгорный А. Н., Варшавский И. Л. Водород — топливо будущего. — Киев: Наук. думка, 1978. — 134 с.
2. Варшавский И. Л. Энергоаккумулирующие вещества и их использование. — Там же, 1980. — 240 с.
3. А. с. 535364 (СССР). Сплав на основе алюминия для получения водорода. Д. В. Сокольский, Л. Ф. Козин, Р. Г. Сармурзина и др. — Оpubл. в Б. И. 1976, № 42.
4. Пат. 3985866 (США). Способ получения водорода под высоким давлением, используемого в качестве источника энергии. — Оpubл. 12.10.76.
5. Пат. 4098606 (США). Активный сплав на основе алюминия, способ его изготовления и использования. — Оpubл. 4.07.78.
6. Козин Л. Ф., Сармурзина Р. Г. Изучение скорости взаимодействия с водой и микроструктуры алюминий-галлиевых сплавов. — Журн. прикл. химии, 1981, 54, № 10, с. 2176—2180.
7. Перкинс Р., Андерсен Т. Потенциалы нулевого заряда. — В кн.: Современная проблема электрохимии. М.: Мир, 1971, с. 194—272.
8. Лепинь Л. К. Термодинамическая характеристика реакции металлы—вода. — Докл. АН СССР, 1975, 225, № 2, с. 329—332.
9. Perrault G. G. The role of hydrides in the equilibrium of aluminium in aqueous solutions. — J. Electrochem. Soc., 1979, 126, N 2, p. 199—204.
10. Ашкрофт Н., Мермин Н. Физика твердого тела. — М.: Мир, 1979. — Т. 1. 400 с.
11. Журавлев В. А., Захаров А. П. Окисление алюминия в воде при различных температурах. — Докл. АН СССР, 1967. — 304 с.
12. Дельмон Б. Кинетика гетерогенных реакций. — М.: Мир, 1972. — 556 с.
13. Розовский А. Я. Кинетический анализ реакций с участием твердых веществ. — Кинетика и катализ, 1970, 9, вып. 2, с. 357—366.
14. Журавлев В. А., Захаров А. П. Окисление алюминия в воде при различных температурах. — Докл. АН СССР, 1980, 252, № 5, с. 1162—1166.
15. Барре П. Кинетика гетерогенных процессов. — М.: Мир, 1976. — 400 с.

Институт общей и неорганической химии
АН УССР, Киев

Поступила 23.02.83

УДК 542.973:649.57

СОСТОЯНИЕ МЕТАЛЛА В НИКЕЛЬЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ, ПОЛУЧЕННЫХ ЧЕРЕЗ КАРБОНИЛ НИКЕЛЯ

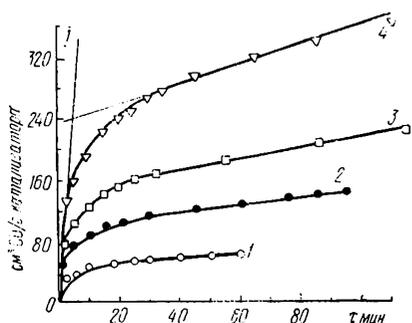
А. А. Галинский, П. Н. Галич

Восстановление водородом пассивированного водой никеля, введенного в цеолит через его карбонил, рассмотрено нами в работах [1, 2]. Согласно высказанному предположению, в процессе восстановления при 300—350° в полостях цеолита образуются частицы из атомов никеля, размер которых несоизмерим с размером входных окон, что стабили-

зирует металл в высокодисперсном состоянии. В данной работе с помощью различных методов изучено состояние металла в никельцеолитных катализаторах, полученных через карбонил никеля.

Для приготовления никельцеолитных катализаторов использовали цеолит NaX, сформованный без связующих веществ. Методика введения карбонила никеля в цеолит и его разложение описаны в работах [3, 4]. Поверхность металла в цеолитах определяли хроматографическим методом по величине хемосорбции кислорода [5], а также объемным статическим методом по хемосорбции оксида углерода при 78° и

парциальном давлении 100 мм рт. ст. [6]. При расчете поверхности металла стехиометрию хемосорбции кислорода и оксида углерода с никелем принимали равной 1.



Кинетические кривые адсорбции оксида углерода на никельцеолитных катализаторах: 1—2,9; 2—5,8; 3—9,1; 4—17,8 мас. % Ni.

На рисунке приведены кинетические кривые адсорбции оксида углерода на никельцеолитных катализаторах с различным содержанием металла. Полученные данные свидетельствуют о сложном характере процесса хемосорбции оксида углерода на никельсодержащих цеолитах. Величину хемосорбции оксида углерода, соответствующую монослою, определяли по быстроподымающейся части кинетической кривой (участок I). Величина адсорбции оксида углерода на исходном цеолите при условиях определения поверхности находилась в пределах ошибки эксперимента, и ее значение не учитывали при расчете величины поверхности никеля. В таблице приведены данные о величине поверхности металла на никельцеолитных катализаторах, определенной различными методами.

Поверхность металла в никельцеолитных катализаторах при 350°

Катализатор	τ, ч	O/Ni	Поверхность никеля (м²/г катализатора) по методу	
			хроматографическому	объемному
2,9* Ni/NaX	3	0,38	7,5	8,8
5,8 Ni/NaX	3	0,36	14,3	17,3
9,7 Ni/NaX	7	0,41	27,2	27,4
17,8 Ni/NaX	7	0,40	52,7	44,3

* Содержание никеля в цеолите, мас. %.

Как видно из таблицы, отношение числа хемосорбированных атомов кислорода к количеству введенного никеля не зависит от его содержания в цеолите и находится в пределах 0,38—0,41. Это указывает на то, что дисперсность никеля не зависит от его содержания. Величины поверхности никеля, определенные по хемосорбции кислорода и оксида углерода, удовлетворительно согласуются между собой и возрастают с увеличением содержания металла в цеолите. Соответствие между величинами поверхности свидетельствует о том, что внедрение кислорода в приповерхностные слои никеля отсутствует. Последнее характерно для частиц металла с дисперсностью $< 30 \text{ \AA}$ [5].

Большая подвижность атомов никеля в цеолите при повышенных температурах в среде водорода практически исключает его нахождение

в высокодисперсном состоянии, что подтверждено многочисленными исследованиями [7].

При определенных условиях приготовления и восстановления металлсодержащих цеолитов внутри их больших полостей возможно образование агрегатов из атомов металла, размеры которых не соизмеримы с размерами больших окон. Последнее должно стабилизировать частицы металла в высокодисперсном состоянии даже при высоких температурах обработки.

При расчете размера частиц металла обычно принимают ряд допущений: о кубической форме частиц и о блокировке носителем одной из шести граней кристалла [8]. Однако такой подход к металлсодержащим цеолитам, содержащим металл внутри цеолитных полостей, не всегда приемлем из-за возможности блокировки части поверхностных атомов металла атомами каркаса цеолита. Принимая сферическую форму замкнутых в большие полости цеолита частиц металла, можно рассчитать количество атомов никеля, не соприкасающихся с атомами каркаса цеолита, а следовательно, и теоретическое соотношение числа доступных для хемосорбции атомов и общего их количества в частице металла.

Диаметр большой полости и ее объем принимали соответственно равными 11,9 и 890 Å³, размер входных окон, ведущих в большую полость — 8,4 Å, плотность никеля — 8,96 г/см³. При расчете доступной поверхности атомов никеля в частице допускали, что она представляет собой поверхность шарового сегмента с радиусом, равным половине диаметра большой полости цеолита NaX. Радиус плоского сечения шарового сегмента соответствует половине диаметра входного окна, ведущего в большую полость. Поскольку последние имеют четыре входных окна, то доступная поверхность замкнутой в нее частицы никеля соответственно в четыре раза превышает поверхность шарового сегмента. Из расчета следует, что для объема частицы 890 Å³ количество атомов никеля составляет 82, а число поверхностных атомов никеля, не блокированных атомами каркаса цеолита, — 36. Таким образом, отношение числа поверхностных атомов никеля к общему их числу в частице равно 0,44. Это хорошо согласуется с экспериментально полученной величиной, равной 0,36—0,41.

Экспериментальные и рассчитанные данные свидетельствуют о преимущественном распределении металла в высокодисперсном состоянии внутри цеолитных полостей.

1. Галинский А. А. Влияние условий восстановления никельсодержащих цеолитов на формирование поверхности никеля и его каталитическую активность.— Докл. АН УССР. Сер. Б, 1978, № 9, с. 806—809.
2. Galich P. N., Gutryra V. S., Galinski A. A. Modification of NaX zeolites with nickel carbonyl—preparation metal state, and catalytic properties. Materials of the 5th International Conference on zeolites. Italy; Naples, 1980, p. 661—667.
3. Галинский А. А., Самченко Н. П., Галич П. Н. Исследование закономерностей адсорбции карбонила никеля на различных носителях.— В кн.: Катализ и катализаторы. Киев: Наук. думка, 1976, с. 61—65.
4. Галинский А. А., Самченко Н. П., Галич П. Н. Разложение карбонила никеля, адсорбированного на катионных формах цеолита типа X.— Укр. хим. журн., 1977, 43, № 1, с. 32—34.
5. Раздельное определение поверхности сложных катализаторов хроматографическим методом / Н. Е. Буянова, А. П. Карнаухова, Л. М. Кефели и др.— Кинетика и катализ, 1967, 8, вып. 4, с. 868—877.
6. Власенко В. М., Кухарь Л. А., Русов М. Т. Исследование адсорбции водорода и окиси углерода на никелевом контакте.— Там же, 1964, 5, вып. 2, с. 337—344.
7. Миначев Х. М., Исаков Я. И. Металлсодержащие цеолиты в катализе.— М.: Наука, 1976.—111 с.
8. Карнаухова А. П. Исследование дисперсности нанесенных металлов методами селективной хемосорбции.— В кн.: Нанесенные металлические катализаторы превращения углеводородов. Ч. 1. Новосибирск: Ин-т катализа, 1978, с. 136—163.

Отделение нефтехимии
Института физико-органической химии
и углехимии АН УССР, Киев

Поступила 18.01.83