

Оптическая плотность видимого изображения, полученного на слоях, отлитых из смеси растворов ПВС и Су-ПАИСК

Содержание в слое, мас. %		Содержание в слое сульфогрупп, мг-экв/г	Оптическая плотность при экспозиции, с						D_4
Су-ПАИСК	ПВС		900	600	300	60	30	15	
33,6	66,4	1,41	0,5	0,5	0,4	0,2	—	—	0,04
6,3	93,7	0,26	0,8	0,5	0,2	0,4	—	—	0,04
50,0	50,0	2,15	0,5	0,6	0,4	0,4	0,2	—	0,07
20,1	79,9	0,86	0,7	0,6	0,5	0,2	0,3	0,3	0,05
9,1	90,9	0,40	1,0	0,8	0,6	0,2	—	—	0,03
6,3	93,7	0,27	0,4	0,4	0,3	0,2	—	—	0,05
20,1	79,9	0,88	0,6	0,5	0,4	0,2	—	—	0,05
20,1	79,9	0,82	1,6	1,4	0,6	0,2	—	—	0,05

ния, формируемого на слоях [Су-ПАИСК] в смеси с ПВС, ниже, чем на слоях, содержащих медную соль соолигомеров АИСК с МАК (табл. 3). На этих образцах также отмечена зависимость величины оптической плотности изображения от содержания сульфогрупп в слое. С его возрастанием величина оптической плотности изображения проходит через максимум.

Ранее наблюдалось наличие оптимального содержания карбоксильных групп в отношении светочувствительности, которая проходит через максимум с увеличением содержания СООН-групп [6]. Полученные данные указывают, что подобная закономерность имеет место и для производных полиакриламида, причем наблюдается максимум светочувствительности как с увеличением содержания карбоксильных, так и сульфогрупп, лежащий при разных концентрациях кислотных групп.

Таким образом, оптическая плотность видимого изображения зависит от содержания карбоксильных и сульфогрупп в светочувствительных слоях на основе олигомеров и соолигомеров 2-акриламид-2-метилпропансульфокислоты.

Summary

Optical density of a visible image formed on light-sensitive layers comprising oligomers and cooligomers of 2-acrylamide-2-methylpropane sulphonic acid has been shown to depend on the content of carboxy- and sulpho-groups.

Литература

1. А. с. 244888 (СССР). Бюл. изобрет. 1969. № 18.
2. А. с. 888058 (СССР). Бюл. изобрет. 1981. № 45.
3. А. с. 1023913 (СССР). Бюл. изобрет. 1984. № 13.
4. А. с. 891690 (СССР). Бюл. изобрет. 1981. № 47.
5. Савастенко Г. Н., Ермоленко И. Н. // Весті АН БССР. Сер. хім. навук. 1981. № 5. С. 45—49.
6. Ермоленко И. Н., Комарь В. В., Шпилевская Л. Е., Лазарева Т. Г. // V Всесоюзная конференция по химии и физике целлюлозы: Тез. докл. Ташкент, 1982. Ч. 1. С. 161—162.

Институт общей и неорганической химии АН БССР

Поступила в редакцию
21.06.85

УДК 541.128.13

Г. И. НОВИКОВ, В. А. ШНЫП, Б. А. БУТЫЛИН, Н. Я. ШИШКИН

КИНЕТИКА КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ ВОДОРОДА КИСЛОРОДОМ ПРИ ДАВЛЕНИИ ПАРОВ ВОДЫ ДО 2 МПа

Проблема каталитического окисления водорода кислородом возникает в связи с недостатками воды как теплоносителя [1]. Даже с использованием известных мер подавления радиолиза воды последнего

трудно избежать, поэтому возникает задача дожигания уже образовавшейся водород-кислородной стехиометрической смеси.

В качестве катализаторов наибольшей удельной каталитической активностью обладают металлы платиновой группы [2—4], несколько меньшей активностью Fe, Co, Ni. Существенное значение имеет структура катализатора и состав парогазовой фазы. Так, например, на пористом катализаторе, содержащем 40—70 % Ni, падение скорости окисления водорода не наблюдается даже при концентрации O_2 2,5%, что свя-

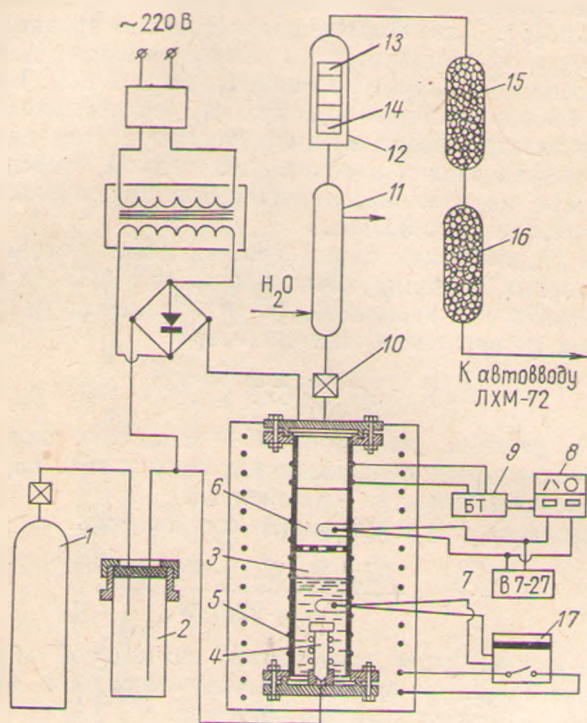


Схема экспериментальной каталитической установки высокого давления ($P_{H_2O} = 2$ МПа, $T = 473—483$ К): 1 — баллон с гелием, 2 — барботер-разборный, 3 — реактор высокого давления (X18H10T), 4 — клапан обратного давления, 5 — спираль нагревателя, 6 — катализатор, 7 — вводы контроля температуры катализатора и электролита (NaOH — 10%), 8 — высокоточный регулятор температуры (ВРТ-2), 9 — блок тиристоров регулятора, 10 — вентиль высокого давления, 11 — холодильник (X18H10T), 12 — уплотнение грибового типа, 13 — набор запорных масс, 14 — калиброванное отверстие, 15 — колонка с силикагелем, 16 — колонка с ситами CaA, 17 — электронный потенциометр ЭПВ 2-05

зано с внешнедиффузионной областью протекания процесса [2]. Использование никеля в качестве катализатора представляет интерес не только при изучении каталитических свойств в условиях эксплуатации АСТ, но также и для замедления коррозии аппаратуры при его последующем нанесении. Данные по кинетике окисления гремучей смеси при $P_{H_2O} = 2$ МПа и $T = 473—483$ К в литературе отсутствуют. С целью моделирования условий эксплуатации катализатора создана лабораторная установка для кинетических исследований, схема которой приведена на рисунке.

Реактор высокого давления изготовлен из стали X18H10T с таким соотношением l/d , которое выполняется для реакторов идеального вытеснения, т. е. $l/d > 20$. Отличительная особенность реактора в том, что стехиометрическая смесь водорода и кислорода получалась непосредственно в самом объеме реактора путем электролиза раствора гидроксида натрия. Газ-носитель — гелий из баллона (1) поступает в разборный барботер (2), передвигает электролит непосредственно в реактор

(3). Реактор снабжен вводами контроля температуры катализатора (6) и электролита (7), а также датчиками температуры. Регулировка температур обеспечивалась ВРТ-2 (8) и ЭПВ-05 (17). После вентиля высокого давления (10), снабженного манометром, парогазовая смесь H_2O , He , H_2 и O_2 поступает в вертикальный холодильник (11), в котором вода конденсируется и возвращается в реактор (3), а смесь He , H_2 и O_2 через калиброванное отверстие (14) и набор запорных масс (13) поступает в колонку с силикагелем (15) и ситами СаА (16) и подается на анализ с помощью автовода ЛХМ-72. Анализ осуществлялся по известной методике [5]. Катализатор размещался в средней части реактора (3), контроль за температурой осуществлялся дополнительной термопарой с помощью цифрового вольтметра В 7-27А. Использование ВРТ-2 и ЭПВ-2-05 обеспечивало высокую термостабильность установки, а расположение электролизера в самом реакторе позволяло с высокой точностью дозировать расход водород-кислородной смеси по величине тока электролизера, которая измерялась с помощью зеркального амперметра М-502 с точностью до 0,2 мА.

Для расчета кинетических параметров скорости реакции $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$ при условиях, моделирующих параметры АСТ (давление паров воды 2 МПа, $T = 473$ К), использовали уравнение скорости, отнесенное к единице объема (поверхности) катализатора:

$$-V = K C_{\text{H}_2}^{n_{\text{H}_2}} C_{\text{O}_2}^{n_{\text{O}_2}} C_{\text{H}_2\text{O}}^{n_{\text{H}_2\text{O}}},$$

где V — скорость реакции, моль/(л·ч); K — константа скорости реакции; C_{H_2} , C_{O_2} , $C_{\text{H}_2\text{O}}$ — концентрация компонентов, моль/л; n_{H_2} , n_{O_2} , $n_{\text{H}_2\text{O}}$ — порядок реакции по соответствующим компонентам.

Расчет производился с использованием соотношения

$$-V = \frac{(C_{\text{вых}} - C_{\text{вх}}) \cdot F_{2\text{H}_2 + \text{O}_2}}{C_{\text{вх}} \cdot 22,4 \cdot W},$$

где $C_{\text{вых}}$, $C_{\text{вх}}$ — концентрация компонентов, по которой определяется степень превращения; $F_{2\text{H}_2 + \text{O}_2}$ — расход гремучей смеси, л/ч; W — объем или, если известна, общая поверхность катализатора.

Для нахождения кинетических параметров необходимо наличие по крайней мере четырех уравнений, которые получали с использованием метода минимизации дисперсий:

$$\begin{aligned} & - \sum_{i=1}^N \lg V + N \lg K + n_{\text{H}_2} \sum_{i=1}^N \lg C_{\text{H}_2} + n_{\text{O}_2} \sum_{i=1}^N \lg C_{\text{O}_2} + \\ & \quad + n_{\text{H}_2\text{O}} \sum_{i=1}^N \lg C_{\text{H}_2\text{O}} = 0, \\ & - \sum_{i=1}^N \lg V \lg C_{\text{H}_2} + \lg K \sum_{i=1}^N \lg C_{\text{H}_2} + n_{\text{H}_2} \sum_{i=1}^N (\lg C_{\text{H}_2})^2 + \\ & \quad + n_{\text{O}_2} \sum_{i=1}^N \lg C_{\text{O}_2} \lg C_{\text{H}_2} + n_{\text{H}_2\text{O}} \sum_{i=1}^N \lg C_{\text{H}_2\text{O}} \lg C_{\text{H}_2} = 0, \\ & - \sum_{i=1}^N \lg V \lg C_{\text{O}_2} + \lg K \sum_{i=1}^N \lg C_{\text{O}_2} + n_{\text{H}_2} \sum_{i=1}^N \lg C_{\text{H}_2} \lg C_{\text{O}_2} + \\ & \quad + n_{\text{O}_2} \sum_{i=1}^N (\lg C_{\text{O}_2})^2 + n_{\text{H}_2\text{O}} \sum_{i=1}^N \lg C_{\text{H}_2\text{O}} \lg C_{\text{O}_2} = 0, \end{aligned}$$

Таблица I

Кинетические параметры окисления гремучей смеси
для различных каталитических систем (T 463—493 К) и давлении
насыщенного пара при этой температуре

Катализатор	Метод получения	C_{H_2O} , моль/л	μ_{H_2O}	μ_{O_2}	μ_{H_2}	$\lg K_{эф}$
Ni (порошок)	Из препарата	$0,427 \cdot 10^{-3}$ — $0,163 \cdot 10^{-3}$	$-0,64 \cdot 10^{-3}$	0,47	0,36	2,39
NiO (порошок)	NiO (ч. д. а.) восстановленным H_2 при 400° С	$0,16$ — $0,651$	-1,07	$-0,12 \cdot 10^{-1}$	0,85	0,99
Ni (порошок)	Из препарата NiO восстановленным H_2 при 773 К	$0,043$ — $0,17$ $0,17$ — $0,4$	-0,22 -0,22	1,86 -0,23	-0,89 1,31	2,34 2,07
Микрокристаллический на углеграфитовой ткани, промотированной платиной	Травлением углеграфитовой ткани кислотами с последующей пропиткой раствором никеля и платины и восстановлением водородом	$0,5$ — $0,54$	0,16	$0,14 \cdot 10^{-4}$	1,1	2
Ni-аморфный на углеграфитовой ткани	Готовый образец	$0,45$ — $0,52$	-0,27	0,8	$0,16 \cdot 10^{-3}$	2,69
Материал реактора X18НЮТ	Готовый образец	$0,55$ — $0,65$	-2,9	0,39	0,29	-1,3

Сравнение каталитической активности различных образцов катализаторов при $C_{H_2O} = 0,65$ моль/л

C_{H_2} , $\frac{\text{моль}}{\text{л}} \times 10^3$	V , $\frac{\text{моль}}{\text{л(кат)·ч}} (\text{NiO—Ni})$	V , $\frac{\text{моль}}{\text{л(кат)·ч}} (\text{Ni})$	V , $\frac{\text{моль}}{\text{л(кат)·ч}} (\text{углеграфитовая ткань Ni+Pt})$	V , $\frac{\text{моль}}{\text{л(кат)·ч}} (\text{Ni-аморфный на углеграфитовой ткани})$	V , $\frac{\text{моль}}{\text{м}^2 \cdot \text{ч}} (\text{материал реактора X18H10T})$
1,143	$0,52 \cdot 10^{-1}$	0,103	$0,54 \cdot 10^{-1}$	1,338	0,59
2,375	$0,97 \cdot 10^{-1}$	0,228	0,121	2,414	0,84
4,530	0,162	0,457	0,246	4,067	1,14
5,230	0,188	0,534	0,289	4,568	1,22
6,780	0,234	0,707	0,384	5,633	1,39
8,780	0,291	0,935	0,510	6,941	1,57
11,460	0,364	1,296	0,684	8,606	1,78
18,780	0,551	2,123	1,177	12,824	2,26

$$-\sum_{i=1}^N \lg V \lg C_{H_2O} + \lg K \sum_{i=1}^N \lg C_{H_2O} + n_{H_2} \sum_{i=1}^N \lg C_{H_2} \lg C_{H_2O} + n_{O_2} \sum_{i=1}^N \lg C_{O_2} \lg C_{H_2O} + n_{H_2O} \sum_{i=1}^N (\lg C_{H_2O})^2 = 0.$$

Найденная из экспериментальных данных система однородных линейных уравнений решалась с использованием метода Крамера на ЭВМ 15ВСМ-5. Сводные данные по найденным кинетическим параметрам окисления для исследованных каталитических систем приведены в табл. 1.

Для системы Ni—NiO рентгенографически с использованием Дрон с CuK_{α} -излучением $\lambda = 1,5418$ А доказано, что в условиях катализа оксид никеля восстанавливается до никеля. Это было подтверждено также из каталитических данных, из которых следовало возрастание активности системы NiO—Ni в процессе ресурсных испытаний. Состав системы изменялся при этом до 0,25 NiO—0,75 Ni.

Сравнительный анализ каталитической активности различных образцов катализаторов по кинетическим данным приведен в табл. 2, из которой следует, что ряд каталитической активности в порядке убывания — никель аморфный на углеграфитовой ткани > никель (100%) > никель на углеграфитовой ткани (Pt) > никель-никельоксидная система. Этот ряд коррелирует с общим ходом изменения каталитической активности в ряду $Me > MeO - Me > MeO$, который в целом сохраняется и в наших условиях.

Summary

The measured rates of catalytic oxidation of hydrogen traces by oxygen in the presence of water vapors up to 2MPa are presented. Rate constants and reaction orders for each tested catalyst as well as kinetic parameters of hydrogen oxidation on the equipment material (steel X18H10T) are determined.

Литература

- Кульский Л. А., Страхов Э. В., Волошинова А. М., Ближнюкова В. А. Вода в атомной энергетике. Киев: Наукова думка, 1983. 252 с.
- Боресков Г. К., Слинко М. Г., Филиппова А. Г. // Докл. АН СССР. 1953. Т. 42, № 2. С. 353—355.
- Witekowa St., Matylewski P. // Roczn. Chem. 1974. Т. 48, N 1. S. 39—50.
- Баловнев Ю. Н. // ЖФХ. 1975. Т. 50, № 10. С. 2686—2688.
- Сакодынский К. И., Панина Л. И. Хроматографические сорбенты для молекулярной хроматографии. М.: Наука, 1977. 120 с.