

Академик Г. К. БОРЕСКОВ, В. И. МАРШНЕВА, В. Д. СОКОЛОВСКИЙ

**МЕХАНИЗМ ОКИСЛЕНИЯ ОКИСИ УГЛЕРОДА
НА ОКИСЛАХ МЕТАЛЛОВ**

Вопрос об участии кислорода катализатора в процессе окисления различных веществ на окислах металлов является одним из наиболее общих вопросов механизма каталитического окисления, имеющим решающее значение для теории предвидения каталитического действия окисных катализаторов. Чаще всего при описании механизма реакций окисления на окислах металлов используется (¹⁻⁶) так называемый стадийный механизм, который предполагает попеременное окисление-восстановление окисла в процессе катализа (механизм 1). Наряду с окислительно-восстановительной схемой, в ряде работ (⁷⁻¹⁰) предполагается, что катализ протекает по ассоциативному механизму путем одновременного взаимодействия реагирующих веществ с катализатором и между собой (механизм 2).

Прямой путь проверки применимости окислительно-восстановительной схемы состоит в измерении скоростей и энергий активации предполагаемых стадий процесса в непосредственной близости от стационарного состояния катализатора (^{1-6, 10, 11}). Такая проверка подтверждает справедливость окислительно-восстановительной схемы, например, для реакций окисления водорода на Fe_2O_3 , Co_3O_4 , CuO , окисления олефинов на Fe_3O_4 — Sb_2O_3 , Bi_2O_3 — MoO_3 и др. (см. (^{5, 6, 11})). При окислении водорода исключение составляют окислы V_2O_5 и TiO_2 (^{5, 10}), для которых были найдены более низкие скорости предполагаемых стадий вблизи стационарного состояния катализатора, чем скорость самого каталитического окисления.

Настоящее сообщение посвящено исследованию роли механизмов 1 и 2 в процессе окисления CO на некоторых окислах переходных металлов. В качестве объектов исследования были выбраны двуокись титана, пятиокись ванадия и закись никеля. Двуокись титана и пятиокись ванадия использовались реактивные, марки ос. ч. Была использована как исходная двуокись титана в форме анатаза, так и прогретая выше $900^\circ C$, представляющая собой смесь рутила и анатаза в примерно одинаковых количествах. Закись никеля применялась двух видов: зеленая закись никеля, полученная из реактивного препарата марки ос. ч. для радиоэлектроники прокаливанием при 980° на воздухе, и черная закись никеля, приготовленная из карбоната никеля разложением последнего при 400° . Размер зерна катализатора составлял 0,21—1,0 мм. Удельные поверхности соответственно были равны:

Окисел	V_2O_5	TiO_2 (анатаз)	TiO_2 (смешанный)	NiO (черная)	NiO (зеленая)
$S_{уд}$, м ² /г	3,5	13	6,7	38	1,1

Окись углерода была получена разложением муравьиной кислоты марки ч.д.а. в присутствии серной кислоты марки х.ч., выдерживающей пробу Савали. Кислород получался термическим разложением $KMnO_4$ ч.д.а. Аппаратура предварительно вакуумировалась, первые порции газа удалялись откачиванием. Для очистки газы пропускались через лопухи с фильтром Петрянова и жидким азотом.

Опыты проводились в двух стеклянных вакуумных статических установках. Для опытов с низким давлением реакционной смеси использова-

лась статическая вакуумная установка с масс-спектрометрическим анализом газов. Высокий вакуум в газовой гребенке и реакционном объеме достигался с помощью двух параллельно впаиваемых ртутных диффузионных насосов. Реакционный объем ограничивался двумя металлическими вентилями и составлял 200 мл. В реакционный объем входила лампа ЛТ-2, отградуированная по O_2 , CO и CO_2 в интервале 10^{-3} —3 тор. Общее давление реакционной смеси в опытах было не выше 1,5 тор.

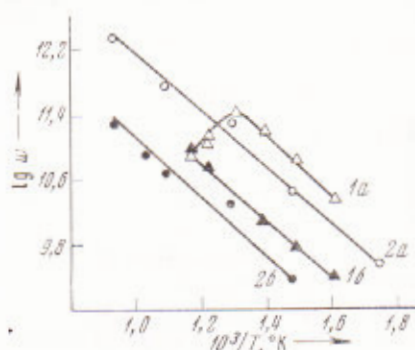


Рис. 1. Температурные зависимости скоростей в молек/см²-сек катализа и окисления-восстановления для V_2O_5 и TiO_2 (смешанного): 1 — пентаоксид ванадия, 2 — двуокись титана. Скорости: а — каталитического окисления CO , б — окисления-восстановления

500° для V_2O_5 и TiO_2 , 400° для черной NiO , 600° для зеленой NiO . При этой же температуре катализатор выдерживался в атмосфере кислорода в течение 4 час. Давление кислорода в течение всей тренировки составляло 10 тор. Затем катализатор охлаждали до комнатной температуры и откачивали кислород до остаточного давления 10^{-7} тор. Последовательными впусками реакционной смеси катализатор доводили до стационарного состояния, о чем судили по воспроизводимости результатов в 10 параллельных опытах.

Восстановление и окисление стационарно работающего катализатора осуществляли при той же температуре и том же давлении соответствующего реагента (CO или O_2), при котором проводилась стационарная реакция. На оксидах титана (смешанный катализатор) и ванадия при давлениях компонентов 0,5 тор O_2 и 1,0 тор CO были измерены скорости каталитической реакции, а также скорости стадий окисления и восстановления стационарно работающего катализатора. Скорости двух последних реакций хорошо совпадали между собой. Полученные данные представлены в виде аррендусовской зависимости на рис. 1.

Как видно из рисунка, скорость катализа на двуокиси титана примерно на порядок превышает скорость стадий окисления и восстановления стационарного катализатора. Энергия активации как для катализа, так и для восстановления равна ~ 18 ккал/моль. На пентаокиси ванадия до 450° скорость катализа также почти на порядок превышает скорость окисления-восстановления. Выше этой температуры скорость катализа проходит через максимум, а вклад окислительно-восстановительного механизма с повышением температуры начинает возрастать и становится преобладающим при 590°. Энергии активации процессов окисления, восстановления и каталитической реакции до 450° близки между собой и составляют 16—17 ккал/моль.

На двуокиси титана (анатаз) была исследована также температурная зависимость скорости каталитической реакции и процессов окисления-восстановления для стехиометрической смеси с общим давлением 12 тор.

Вакуумная статическая циркуляционная установка использовалась для экспериментов, когда давления реакционной смеси были выше 2 тор. При низких давлениях смеси для улучшения циркуляции в смесь добавлялся гелий. Кварцевый реактор отсекался от остальной части циркуляционного контура двумя вакуумными металлическими кранами и ловушками с жидким азотом. Продукт реакции CO_2 вымораживался, и контроль за ходом реакции осуществлялся с помощью дибутилфталатного манометра.

Перед опытами по измерению каталитической активности проводилась стандартная вакуумная тренировка катализатора до остаточного давления 10^{-5} тор при температуре в реакторе

Энергия активации осталась практически такой же, как для смеси 1,5 тор, однако различные скорости катализа и стадий окисления-восстановления уменьшилось до 2,5 раз. Измерение скоростей катализа на закиси никеля со смесью 2 тор СО и 1 тор O_2 и скоростей окисления-восстановления стационарного катализа показало, что до 400° скорость катализа существенно превышает скорости отдельных стадий. Так, при 200° скорости катализа, окисления и восстановления черной закиси никеля равны соответственно $11 \cdot 10^{12}$; $0,68 \cdot 10^{12}$ и $0,68 \cdot 10^{12}$ молек. СО/см²·сек. При 400° и выше скорости катализа и окисления-восстановления катализатора совпадают. Стационарные удельные активности черной и зеленой закиси никеля оказались практически одинаковыми.

Обращает на себя внимание тот факт, что на V_2O_5 и TiO_2 несмотря на существенное различие скоростей катализа и окисления-восстановления, температурные зависимости скоростей этих реакций одинаковы (рис. 1). Это, вероятно, свидетельствует о зависимости скорости реакций по механизму 2 от скоростей стадий механизма 1. Взаимосвязь двух механизмов может быть следствием того, что окислительно-восстановительный процесс создает стационарную степень восстановленности катализатора, которая и определяет скорость реакции по механизму 2. Возможно также, что стадия восстановления создает на поверхности катализатора возбужденные центры, на которых за время их жизни успевают несколько раз пройти взаимодействие по механизму 2. Легко показать, что и в том, и в другом случае энергии активации реакции по механизмам 1 и 2 будут одинаковыми.

Таким образом, проведенное исследование механизма окисления СО на окислах никеля, ванадия и титана показало, что реакция протекает одновременно по механизмам 1 и 2. Соотношение вкладов этих механизмов в общую скорость реакции зависит от температуры реакции. На закиси никеля и пентоксиде ванадия, начиная с определенной температуры, наблюдается совпадение скоростей катализа и окисления-восстановления стационарного катализатора. Температура, выше которой весь процесс осуществляется по механизму 1, определяется, по-видимому, подвижностью кислорода окисла. Имеет место внутренняя связь обоих механизмов, которая, вероятно, обусловлена тем, что окислительно-восстановительный процесс формирует стационарный состав поверхности и поддерживает ее в активном состоянии для протекания реакции по механизму 2.

Институт катализа
Сибирского отделения Академии наук СССР
Новосибирск

Поступило
9 IV 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ P. Mars, D. W. Crevelen, Chem. Eng. Sci. (Special Suppl.), 3, 41 (1954).
² G. L. Simard, J. F. Steger et al., Ind. and Eng. Chem., 47, 7, 1424 (1955).
³ P. Jiru, B. Wichterlova, J. Tichy, Proc. of the III Congr. on Catalysis, Amsterdam, 1965, p. 199. ⁴ Ph. Batist, C. J. Kapteijns et al., J. Catalysis, 7, 33 (1967). ⁵ Э. А. Мамедов, В. В. Поповский, Г. К. Боресков, Кинетика и катализ, 10, 4, 852 (1969); 11, 4, 969, 979 (1970). ⁶ W. M. H. Sachtler, Catalysis Rev., 4, 1, 27 (1970). ⁷ B. Dmuchovsky, M. Freeks et al., J. Catalysis, 4, 291 (1955). ⁸ T. Vrbasky, W. Mathews, J. Catalysis, 5, 1, 125 (1966). ⁹ Y. Kubokawa, T. Ono et al., Bull. Chem. Soc. Japan, 43, 1, 291 (1970). ¹⁰ В. А. Ройтер, В. А. Юза, Кинетика и катализ, 3, 343 (1962). ¹¹ Г. К. Боресков, С. А. Веняминюв, В. П. Щукин, ДАН, 192, № 4, 831 (1970).