

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

## О ВОЗМОЖНОСТИ ВОЗНИКНОВЕНИЯ НЕРАВНОВЕСНОГО СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТИ КАТАЛИЗАТОРА В РЕЗУЛЬТАТЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

При исследовании реакции окисления СО на окислах некоторых переходных металлов было показано, что в общем случае процесс протекает как по окислительно-восстановительному, так и по ассоциативному механизму, причем наблюдается связь этих двух механизмов и их взаимный переход. Было сделано предположение, что окислительно-восстановительный процесс создает на поверхности катализатора локальные возбуждения, которые за время их жизни могут многократно осуществлять взаимодействие по ассоциативному механизму (<sup>1-3</sup>). Роль этих центров может выражаться в активации адсорбированного кислорода. В ряде работ по исследованию каталитической активности облученных окислов в последние годы было показано, что неравновесное состояние поверхности катализатора, возникающее в результате воздействия  $\gamma$ -облучения, обладает способностью активировать кислород и катализировать обмен изотопов молекулярного кислорода даже при отрицательных температурах (<sup>4, 5</sup>).

Настоящая работа посвящена проверке возможности появления такого неравновесного состояния поверхности катализатора в процессе окисления СО на закиси никеля с использованием в качестве модельной реакции низкотемпературного гомомолекулярного обмена кислорода.

Использованный нами образец закиси никеля был получен разложением  $\text{NiCO}_3$  о.ч. для радиоэлектроники при  $980^\circ$  на воздухе. Удельная поверхность образца составляла  $1,13 \text{ м}^2/\text{г}$ . Реакционную смесь изотопов кислорода для гомомолекулярного обмена готовили смешением равновесной смеси изотопов кислорода с концентрацией 50 ат. %  $\text{O}^{18}$  и кислорода природного изотопного состава в отношении 1:1. Полученные экспериментальные данные обрабатывались по уравнению первого порядка:

$$\frac{N_r}{S} \ln \frac{C_{34}^0 - C_{34}^*}{C_{34}^r - C_{34}^*} = K_{\text{уд}} \tau,$$

где  $N_r$  — количество молекулярного кислорода в реакционном объеме,  $S$  — общая поверхность образца,  $\tau$  — время опыта,  $C_{34}^0$ ,  $C_{34}^r$ ,  $C_{34}^*$  — начальная, текущая и равновесная концентрации  $\text{O}^{16}\text{O}^{18}$  в газовой фазе.

Реакционная система не содержала деталей, требующих применения вакуумной смазки. Масс-спектрометрический анализ проводился при помощи омега-тронного измерителя парциальных давлений ИПДО-1 с разрешающей способностью 50. Каталитическая активность стационарной закиси никеля в реакции окисления СО определена в статической вакуумной циркуляционной установке при вымораживании  $\text{CO}_2$  с манометрическим контролем за ходом реакции. Давление стехиометрической смеси составляло 3 тор.

Стандартная обработка закиси никеля заключалась в вакуумной тренировке при  $600^\circ \text{C}$  (4 часа) и последующей кислородной тренировке (10 тор, 4 часа) при той же температуре. Далее катализатор охлаждался в кислороде до температуры реакции, кислород удалялся 6-минутной откачкой и заменялся на стехиометрическую смесь СО и  $\text{O}_2$ .

После установления стационарного состояния при каждой температуре (200, 250, 275 и 300°) реакционная смесь откачивалась в течение 6 мин., печь опускалась, и кварцевый реактор с катализатором погружался в сосуд Дьюара с жидким азотом. Время охлаждения реактора до комнатной температуры составляло 6 мин. При комнатной температуре на катализатор вводилась неравновесная смесь изотопов кислорода ( $P_{O_2} = 1$  тор) и измерялась скорость гомомолекулярного обмена. Скорость гомомолекулярного обмена кислорода на стандартно оттренированной и охлажденной в кислороде до 20° закиси никеля без обработки катализатора реакционной смесью составляла  $2,8 \cdot 10^9$  молекул  $O_2$  на  $1 \text{ см}^2 \cdot \text{сек}$ . Длительная откачка при 200° после стандартной тренировки с последующим быстрым охлаждением катализатора не приводила к существенному изменению этого значения скорости гомомолекулярного обмена при 20°.

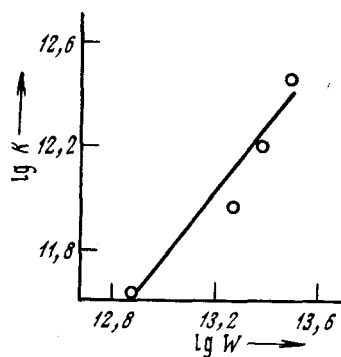


Рис. 1. Зависимость скорости низкотемпературного обмена кислорода ( $K$ ) от скорости проводимой предварительно каталитической реакции окисления  $CO$  ( $W$ )

Результаты опытов по влиянию предварительной обработки  $NiO$  реакционной смесью на скорость гомообмена кислорода при 20° приведены в табл. 1 и на рис. 1. Как видно из данных табл. 1, в результате предварительной обработки катализатора реакционной смесью скорость гомообмена возрастает на 2—3 порядка. С ростом температуры проводимой предварительно каталитической реакции окисления  $CO$  растет и скорость низкотемпературного гомомолекулярного обмена кислорода (рис. 1). После реакционного активного состояния поверхности окисла, однако, не является стабильным. Так, выдержка катализатора в вакууме  $\leq 10^{-3}$  тор при температуре опыта (275°) в течение 165 мин. после 6-минутной откачки реакционной смеси приводит к трехкратному снижению скорости гомообмена кислорода при 20°. Длительная выдержка образца в вакууме  $\leq 10^{-3}$  тор при комнатной температуре после откачки реакционной смеси и быстрого охлаждения также приводит к существенному снижению активности образца в отношении реакции гомомолекулярного обмена кислорода (в 14 раз).

Очевидно, что падение активности при выдержке образца не связано с его доокислением кислородом остаточных газов, поскольку проведение опыта по гомообмену не дезактивирует катализатор, несмотря на то, что давление кислорода в реакторе во время эксперимента превышает парциальное давление кислорода в остаточных газах, по крайней мере, на 4—5 порядков. Можно предположить, что возникшее в результате протекания реакции активное состояние поверхности катализатора не является равновесным. Происходящая со временем релаксация этого возбужденного состояния снижает способность катализатора активировать кислород.

Таким образом, приведенные данные позволяют предположить, что в процессе протекания стационарной реакции окисления  $CO$  возникает неравновесное состояние поверхности окисла, способное активировать кис-

Таблица 1

Влияние предварительного проведения каталитического окисления  $CO$  на скорость гомомолекулярного обмена кислорода на закиси никеля при 20°

| Т-ра предварительной реакции окисления $CO$ , °C | Скорость реакции окисления                               | Скорость гомообмена |
|--------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|---------------------|
|                                                  | 10 <sup>11</sup> молекул $O_2$ на 1 см <sup>2</sup> ·сек |                     |
| 200                                              | 72                                                       | 4,4*                |
| 250                                              | 185                                                      | 9,6                 |
| 275                                              | 240                                                      | 15,8                |
| 300                                              | 309                                                      | 35,8                |

\* Скорость гомообмена в контрольном опыте без предварительного проведения реакции окисления  $CO$  составляла  $2,8 \cdot 10^9$  молекул  $O_2$  на 1 см<sup>2</sup>·сек.

лород. Удаление реагентов приводит к постепенной релаксации этого состояния и к снижению активирующей способности поверхности катализатора.

Институт катализа  
Сибирского отделения Академии наук СССР  
Новосибирск

Поступило  
9 VIII 1971

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Г. К. Боресков, В. И. Маршнев, В. Д. Соколовский, ДАН, 199, № 5 (1971). <sup>2</sup> В. И. Маршнев, Г. К. Боресков, В. Д. Соколовский, I Советско-Японский семинар по катализу, Новосибирск, 1971, Препринт 25. <sup>3</sup> В. И. Маршнев, Г. К. Боресков, В. Д. Соколовский, Кинетика и катализ, 13, № 2 (1972). <sup>4</sup> Л. А. Сазонов, В. Д. Соколовский, Г. И. Митрофанова, Хим. высоких энергий, 2, 4 (1968). <sup>5</sup> Г. И. Митрофанова, Л. А. Сазонов, В. Д. Соколовский, ДАН, 184, № 5, 1152 (1969).