

УДК 541.128.1

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Академик АН КазССР Д. В. СОКОЛЬСКИЙ, Г. К. АЛЕКСЕЕВА,
В. А. ДРУЗЬ, Г. Н. КОТОВА

ПОТЕНЦИАЛЫ И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ОКИСЛОВ МЕТАЛЛОВ И ОКИСНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

Измерение потенциалов катализаторов в ходе реакции позволяет получить полезную информацию об адсорбционных равновесиях на поверхности (¹). Не менее важной представляется нам возможность судить по величине потенциалов о способности катализаторов адсорбировать тот или иной реагент в отдельности. В настоящем исследовании показано, что величины потенциалов окисных катализаторов в газовой фазе в среде компонентов реакции могут служить характеристикой реакционной способности этих катализаторов.

Потенциалы окислов переходных металлов и окисных катализаторов на носителе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ измерены в среде кислорода и окиси углерода при 300 и 500°. Устройство электрохимической ячейки описано ранее (²). Твердым электролитом служило электропроводное стекло марки АБ. Потенциал платино-воздушного электрода сравнения равен 1230 мв относительно обратимого водородного (²). Примененная методика позволила измерить потенциалы в газовой фазе в температурных условиях, аналогичных условиям изучаемой реакции окисления окиси углерода.

Чистые окислы металлов готовили термическим разложением их солей на воздухе при 500°. TiO_2 получали прокаливанием гидроокиси, полученной при гидролизе TiCl_4 . Состав окислов, по данным рентгеновского фазового анализа на дифрактометре ДРОН-1*, соответствовал формулам, приведенным в табл. 1.

Таблица 1

Потенциалы* φ (мв) при 500° окислов переходных металлов в кислороде и теплоты десорбции кислорода (A , ккал/моль)

	CuO	NiO	Co ₃ O ₄	Mn ₂ O ₄	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	ZnO
φ , I серия	45	110	140	165	230	280	330	370
φ , II серия	48	115		150	245	300	—	—
A	18	19	16	20**	26	34	59	54

* Приведены величины потенциалов относительно платино-воздушного электрода сравнения.

** По данным (³) для Mn_2O_4 .

Катализаторы на носителях готовили путем прописывания $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (А-1) растворами солей металлов с последующими высушиванием и прокаливанием препаратов при 500° на воздухе. Кобальтовый и цериевый катализаторы содержали по 2 вес. % активного окисла на носителе, другие катализаторы 6—10 вес. %. Рентгеновским анализом показано, что кобальтовый катализатор содержал CoO , другие — рентгеноаморфны. Для измерения потенциалов исследуемые образцы истирались с небольшим количеством воды и в виде пасты наносились на внешнюю платиновую

* Анализ проведен Е. Метовым.

пленку электрохимической ячейки, служащую рабочим электродом. Ячейка вводилась в проточный реактор, помещенный в трубчатую печь. Образец высушивался и прокаливался в реакторе при 300 или 500° в воздухе. Затем в систему подавали очищенный сухой газ нужного состава — смесь 2% окиси углерода с аргоном или воздух, и измеряли э.д.с. цепи через каждые 1—2 мин. Стационарные значения э.д.с. достигались через 3—4 мин. в токе воздуха и через 10—20 мин. в среде окиси углерода (рис. 1).

На рис. 1 показаны изменения потенциалов исследуемых чистых окислов в кислороде (I) и катализаторов на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в среде CO (II). Потенциалы образцов определяли путем вычитания из величины стационарной э.д.с. значения э.д.с., измеренной с чистой платиновой пленкой рабочего

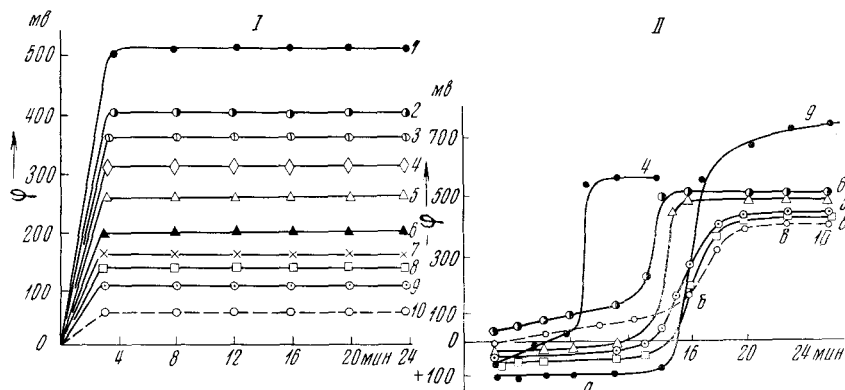


Рис. 1. Потенциометрические кривые окислов металлов в O_2 (воздуха) (I) и катализаторов на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в токе CO (II). I — при 500°, II — при 300°. 1 — V_2O_5 , 2 — ZnO , 3 — TiO , 4 — Fe_2O_3 , 5 — Cr_2O_3 , 6 — Mn_3O_4 , 7 — Ca_3O_4 , 8 — NiO , 9 — CuO , 10 — Pt пленка

электрода непосредственно после каждого опыта в тех же условиях. Потенциалы образцов в среде кислорода имели положительные, а в среде CO — отрицательные значения. Форма потенциометрических кривых в точке CO (рис. 1, II) характеризует процесс снятия поверхностного кислорода и восстановления окислов (участок a). Величина потенциала на участке b отвечает стационарному состоянию окисла при заданных парциальном давлении CO и температуре. Знаки плюс и минус у потенциалов в токе O_2 и CO свидетельствуют об адсорбции этих газов в форме противоположно заряженных частиц.

Поскольку потенциалы окислов переходных металлов должны в определенной мере характеризовать адсорбционную способность окислов по отношению к кислороду, интересно было сопоставить ф чистых окислов при 500° и теплоты десорбции кислорода для тех же окислов в «стандартном» состоянии (3).

Для характеристики воспроизводимости значений потенциалов в табл. 1 приведены результаты двух серий опытов. Они различаются не более чем на 15—20 мВ. Как видно, между величинами ф и Δ наблюдается параллелизм: с увеличением теплоты десорбции кислорода растет и потенциал окисла. Обращает на себя внимание тот факт, что интервал изменения потенциалов в приводимом ряду (45—370 мВ) гораздо шире пределов изменения величин теплот десорбции (18—54 ккал/моль), т. е. величины потенциалов отдельных окислов четче различаются.

Потенциал в кислороде, как и упругость диссоциации окисла, является индивидуальной, специфической характеристикой окисла данного состава. При нанесении окислов на носитель величина потенциала не изменяется, если не изменяется природа окисла. Из данных табл. 2 видно, что потенциалы при 500° всех окислов, нанесенных на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, за исключением окислов кобальта и железа, сохранили свое исходное значение.

В случае кобальта на носителе вместо Co_3O_4 образует CoO , а «аномальное» активирующее влияние окиси алюминия на Fe_2O_3 отмечалось неоднократно и ранее (⁴, ⁵). Таким образом, по изменению кислородного потенциала можно, по-видимому, судить о влиянии носителя на природу окисла.

Далее, найденные значения потенциалов нанесенных катализаторов были сопоставлены с активностью последних в реакции окисления окиси углерода. Реакция изучалась на проточной установке при объемной скорости газа $36 \cdot 10^3$ час⁻¹, температурах 200—500°, концентрации CO в воз-

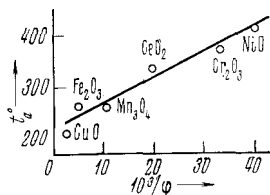


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость относительной активности катализаторов на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ от их потенциалов в среде CO

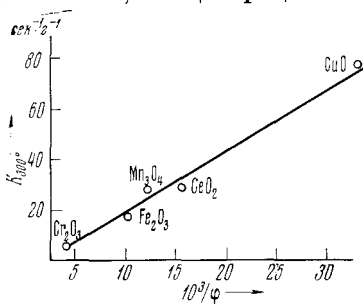


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость удельной активности окислов на носителе от потенциалов катализаторов в среде O_2 при 300°

духе 1%. В этих условиях реакция проходит в кинетической области, порядок по CO — первый, по кислороду — нулевой. Об относительной активности различных катализаторов судили по температуре 50% превращения CO (t_a). Активность сопоставлена с потенциалами соответствующих катализаторов, замеренными при 300° в токе окиси углерода. Из рис. 2

Таблица 2

Потенциалы ϕ (мв) при 500° чистых и нанесенных окислов в кислороде

	CeO_2	CuO	Co_3O_4 , CoO	NiO	Fe_2O_3	Mn_2O_3	Cr_2O_3
Чистые окислы	—	48	140	115	300	150	245
Окислы на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	20—30	45—50	80—95	110—115	120—135	150—165	230—235

видно, что между активностью окисных нанесенных катализаторов и величинами потенциалов в токе CO наблюдается линейная зависимость. Следовательно, по величине потенциала катализаторов в токе CO (активация CO — лимитирующая стадия процесса) можно судить об их каталитической активности.

Непосредственной корреляцией между относительной активностью в ряду изученных катализаторов и их потенциалами в кислороде не наблюдается. Однако интересно было сравнить изменение кислородных потенциалов в этом ряду с удельной активностью 1 г активного окисла. В пределах использованных концентраций окислов на носителях степени превращения пропорциональны количеству активной фазы. Поэтому можно отнести константу скорости первого порядка при 300° к 1 г окислов. Между полученными таким образом величинами удельной активности и кислородными потенциалами соответствующих катализаторов при той же температуре наблюдается линейная зависимость (рис. 3). Таким образом, обе величины — как кислородный потенциал, так и потенциал в CO — характеризуют способность окислов восстанавливаться, подвижность кислорода

в них. Однако потенциал в O_2 , как уже отмечалось, это специфическая характеристика индивидуального окисла, в то время как потенциал в токе CO , видимо, дает представление о коллективных свойствах катализатора на носителе в данной реакции. В обоих случаях наблюдается четкая корреляция с каталитической активностью.

Учитывая несложность методики измерения потенциалов катализаторов, подобные корреляции могут стать чрезвычайно полезными для прогнозирования активности катализаторов и их поверхностных свойств.

Институт органического катализа и электрохимии
Академии наук КазССР
Алма-Ата

Поступило
2 VIII 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Д. В. Сокольский, Гидрирование в растворах, Алма-Ата, 1962. ² В. А. Друзь, Н. И. Утегулов, Д. В. Сокольский, ЖФХ, **40**, 1483 (1966). ³ Г. К. Боресков, В. В. Поповский, В. А. Сазонов, Основы предвидения каталитического действия, **1**, «Наука», 1970, стр. 348. ⁴ G. Rienacker, Zs. anorg. Chem. **258**, 280 (1949). ⁵ Т. Г. Алхазов, М. С. Беленький, Изв. высш. учебн. завед. Нефть и газ, № 11, 83 (1959).