

А. И. ГЕЛЬБШТЕЙН, Ю. А. МИЩЕНКО, Н. Д. ГОЛЬДШТЕЙН

**ОБ УЧАСТИИ КИСЛОРОДА РЕШЕТКИ ОКИСНЫХ
КАТАЛИЗАТОРОВ В РЕАКЦИЯХ КАТАЛИТИЧЕСКОГО
ОКИСЛЕНИЯ**

(Представлено академиком Я. М. Колотыркиным 23 III 1972)

Настоящая работа предпринята с целью установления возможности использования кислорода, меченного изотопом O^{18} , для выяснения механизма реакций каталитического окисления на окисных катализаторах. Предметом изучения служила реакция окисления пропилена молекулярным кислородом (47 ат. % O^{18}) на пятиокиси ванадия марки ч.д.а.

Реакцию окисления пропилена изучали при 350° в статической системе при низких давлениях кислорода (1,35 и 2,7 тор соответственно). Время проведения реакции составляло около 60 мин. Анализ изотопного состава кислорода и продуктов окисления осуществляли масс-спектрометрически. Стандартная тренировка образцов V_2O_5 перед опытами состояла в четырехчасовой отгачке при 400° ($P < 10^4$ тор) и последующей шестичасовой обработке кислородом при 500° ($P_{O_2} = 2$ тор).

В указанных выше условиях проведения реакции продуктами окисления пропилена являлись лишь окислы углерода и вода. На рис. 1 приведены изменения в ходе опыта парциальных давлений кислорода, пропилена и окислов углерода в реакционной смеси.

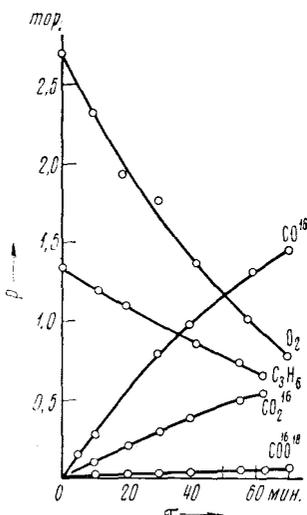


Рис. 1. Окисление пропилена на V_2O_5 молекулярным кислородом, меченным изотопом O^{18} ($t = 350^\circ$). Поверхность образца $8,5 \text{ м}^2$; реакционный объем $0,7 \text{ л}$; $W = 5 \cdot 10^{10}$ молек. C_3H_6 на 1 см^2 за 1 сек

В продуктах окисления практически отсутствовал изотоп O^{18} , несмотря на его высокое содержание в молекулярном кислороде. Ионные токи, отвечающие массам 19 и 20 (H_2O^{18}), 30 (CO^{18}) и 48 (CO_2^{18}), в ходе реакции оставались постоянными на уровне фона, лишь масса 46 ($CO^{16}O^{18}$) незначительно увеличивалась. Количество кислорода, перешедшее за время опыта в продукты реакции, составляло около половины емкости монослоя катализатора по кислороду, которая принималась нами равной $1,2 \cdot 10^{19}$ ат/м². В этом случае низкое содержание изотопа O^{18} в продуктах реакции можно, по-видимому, объяснить большой скоростью перераспределения атомов кислорода между поверхностью и объемом V_2O_5 .

Сходное явление обнаружено недавно в ⁽¹⁾ при окислении пропилена на молибдате висмута молекулярным кислородом, меченным O^{18} . Согласно ⁽¹⁾, отсутствие в продуктах реакции O^{18} трактуется как следствие быстрой диффузии кислорода в решетке молибдата висмута, в результате которой адсорбированный кислород успевает продиффундировать в объем катализатора, прежде чем он прореагирует с пропиленом. Нельзя исключить, однако, что обнаруженный нами в ⁽¹⁾ и описанный выше нетривиальный

результат может быть также следствием протекания с большой скоростью обмена между кислородом катализатора и кислородом продуктов реакции. Для выяснения причин отсутствия O^{18} в продуктах окисления пропилена были предприняты попытки установить возможность и оценить скорость такого обмена на V_2O_5 в условиях протекания реакции окисления пропилена.

Для проверки возможности выравнивания изотопного состава кислорода между продуктами реакции и катализатором в условиях окисления пропилена в реакционную смесь вводили CO_2 , меченную O^{18} (48 ат. %). Ввод CO_2^{18} осуществляли или перед началом реакции, или в какой-то момент реакции. Парциальное давление добавляемой CO_2^{18} составляло около 0,3 тор. Для обнаружения изотопного обмена следили за изменением ионных токов масс 19; 20; 30; 46; 48. Лишь ионный ток массы 46 незначительно увеличивался в ходе опыта, причем примерно в той же степени, что и до ввода CO_2^{18} в реакционную смесь. Остальные массы в ходе опыта практически не изменялись. Не уменьшалась также в ходе реакции окисления концентрация O^{18} в молекулярном кислороде. Все это свидетельствует об отсутствии изотопного обмена кислорода с заметной скоростью в условиях протекания реакции окисления пропилена.

Специальными опытами было установлено, что в отсутствие пропилена гетерообмен между CO_2 и V_2O_5 идет при 350° с заметной скоростью (при давлении CO_2 1 тор $W = 1,6 \cdot 10^{10}$ молек/см²·сек). Таким образом, остается принять, что при протекании реакции окисления пропилена на V_2O_5 некоторые компоненты реакционной смеси тормозят реакцию гетерообмена CO_2 с кислородом катализатора.

Для выяснения природы тормозящего компонента определяли скорость обмена кислорода CO_2 с кислородом V_2O_5 в присутствии разных компонентов реакционной смеси. Оказалось, что присутствие O_2 , H_2O и CO не приводит к заметному изменению скорости гетерообмена CO_2 с кислородом V_2O_5 . Поскольку изменения масс 19; 20; 30 в ходе опыта не наблюдалось, H_2O и CO в обмене кислорода CO_2 не участвовали. Добавление пропилена в реакционную смесь приводило к практически полному прекращению гетерообмена CO_2 или, во всяком случае, к значительному уменьшению его скорости. Этот вывод основан на прекращении изменения массы 48 после ввода в смесь пропилена.

Совокупность полученных данных указывает, таким образом, на отсутствие в условиях реакции окисления пропилена сколько-нибудь заметного обмена атомами кислорода между молекулярным кислородом и продуктами реакции в адсорбированном состоянии, а также между ними и кислородом V_2O_5 . Следовательно, наблюдаемое при окислении пропилена тяжелым кислородом на V_2O_5 образование H_2O^{16} , CO^{16} и преимущественное образование CO_2^{16} , действительно, можно объяснить очень быстрым процессом диффузионного перераспределения кислородных вакансий и ионов кислорода между поверхностью и объемом катализатора. Этот процесс должен идти значительно быстрее процесса окисления пропилена, ибо только в этом случае адсорбированный кислород, ставший ионом поверхности решетки, успеет обменяться местами с кислородом объема катализатора, прежде чем произойдет его взаимодействие с пропиленом.

Полученные данные, указывающие на прямое участие ионов кислорода решетки в реакции окисления, свидетельствуют о стадийном окислительно-восстановительном механизме катализа реакции окисления пропилена на пятиокиси ванадия.

Заслуживает также внимания тот факт, что из продуктов реакции лишь в CO_2 появляется изотоп O^{18} , причем его содержание в CO_2 не изменяется в ходе опыта и составляет около 7%. Учитывая, что в ходе реакции CO^{18} не образуется, а обмен кислорода между CO и CO_2 отсутствует, появление в продуктах реакции CO_2^{18} можно, по-видимому, объяснить протеканием с низкой скоростью одновременно с окислением пропилена реакции окисле-

ния CO в CO₂ по так называемому ассоциативному (одностадийному) механизму ⁽²⁾ через поверхностный активированный комплекс, содержащий CO и кислород. Такое предположение согласуется с результатами работы ⁽³⁾, в которой было показано, что окисление CO молекулярным кислородом на V₂O₅ при относительно низких температурах (300—450°) протекает в основном по ассоциативному механизму. Участвующий в окислении CO адсорбированный кислород существенно отличается от кислорода решетки. В противном случае из-за большой скорости диффузионного перераспределения между ионами кислорода поверхности и объема катализатора образующаяся CO₂, так же как CO и H₂O, не содержала бы изотопа O¹⁸.

Результаты, в основных чертах сходные с описанными выше, были получены также при окислении пропилена на ванадий-молибденовом окисном катализаторе с мольным отношением V₂O₅ : MoO₃ = 3 : 1.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступило
13 III 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ G. W. Keulks, J. Catalysis, **19**, 232 (1970). ² В. А. Ройтер, Сборн. Катализ и катализаторы, **4**, Киев, 1968, стр. 17. ³ Г. К. Боресков, В. И. Маршневa, В. Д. Соколовский, ДАН, **199**, 1091 (1971).