

УДК 541.128

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. Д. СОКОЛОВСКИЙ, академик Г. К. БОРЕСКОВ, З. Г. ОСИПОВА,
Н. Г. МАКСИМОВ, В. Ф. АНУФРИЕНКО

О РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫХ ФОРМАХ КИСЛОРОДА НА ПОВЕРХНОСТИ НАНЕСЕННЫХ ТИТАНОСИЛИКАТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

В последние годы в ряде работ по изучению гомомолекулярного обмена кислорода на окислах металлов при низких температурах было показано, что кислород на поверхности окислов в некоторых случаях может обладать очень высокой реакционной способностью. Так, например, на частично восстановленных окислах цинка, никеля ⁽¹⁾, алюминия ⁽²⁾, некоторых окислах редкоземельных элементов ⁽³⁾ гомомолекулярный обмен кислорода наблюдается при комнатной и минусовых температурах. Еще более высокой реакционной способностью обладает кислород на поверхности окислов, подвергнутых воздействию ионизирующего излучения ⁽⁴⁾. Вероятно, наличие на поверхности контактов центров, ведущих с высокой скоростью гомомолекулярный обмен, может играть существенную роль и в реакциях каталитического окисления. Можно полагать, что ассоциативные механизмы окисления также могут быть связаны с наличием на поверхности катализатора в условиях реакции такого типа центров ⁽⁵⁾. Однако, хотя высокая реакционная способность кислорода при низких температурах является твердо установленным фактом, вопрос о ее природе до настоящего времени неясен. В литературе неоднократно высказывалось мнение, что высокая реакционная способность кислорода на поверхности катализаторов связана с образованием ион-радикальных форм ⁽⁶⁾.

В данной работе сделана попытка выяснить, связана ли высокая реакционная способность адсорбированного кислорода с наличием на поверхности ион-радикальных форм или этот кислород находится в какой-то иной, не радикальной форме.

В качестве объекта исследования были выбраны нанесенные титаносиликатные катализаторы. О реакционной способности кислорода судили по скорости низкотемпературного гомомолекулярного обмена кислорода. Параллельно методом э.п.р. определялось наличие на поверхности катализатора ион-радикальных форм адсорбированного кислорода.

В работе использовались нанесенные титаносиликатные катализаторы с содержанием 0,7 и 1% титана. Образцы катализатора получали пропиткой SiO_2 с удельной поверхностью 500 м²/г раствором TiCl_4 в 0,1 N HCl, с последующей сушкой при 70–80° С и прокаливанием на воздухе при 500°. Затем образец нагревался при 500° 1 час в кислороде, восстанавливался 1 час в водороде и откачивался в течение 1 часа в вакууме. Такая обработка приводит к частичному восстановлению окисленной формы титана до Ti^{3+} ⁽⁷⁾. Кислород природного изотопного состава получали разложением перманганата калия марки х.ч. Кислород, обогащенный по O^{18} , получали электролизом тяжелоокислородной воды с содержанием O^{18} 32 ат.%. Неравновесную смесь изотопов кислорода готовили смешением газов в соотношении 1 : 1.

Эксперименты проводились в вакуумной статической установке с масс-спектрометрическим анализом изотопного состава газовой фазы.

Методика эксперимента заключалась в следующем. Навеска катализатора загружалась в реактор и тренировалась в вакууме 1 час при 450° . После этого катализатор восстанавливался в водороде ($P_{H_2} = 40$ тор) при 450° в течение 3 час. и снова откачивался в вакууме в течение 1 часа при этой же температуре ($P_{ост} \leq 10^{-5}$ тор). Затем реактор охлаждался до комнатной температуры и в нескольких последовательных экспериментах измерялась скорость гомомолекулярного обмена кислорода. Анализ газов проводился на масс-спектрометре типа МХ-1203.

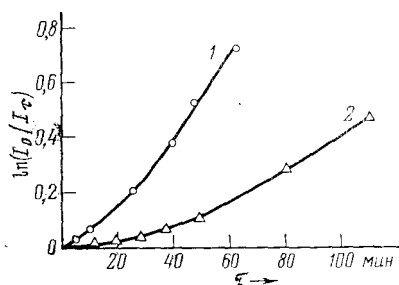


Рис. 1

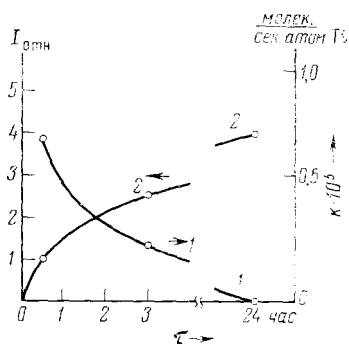


Рис. 3

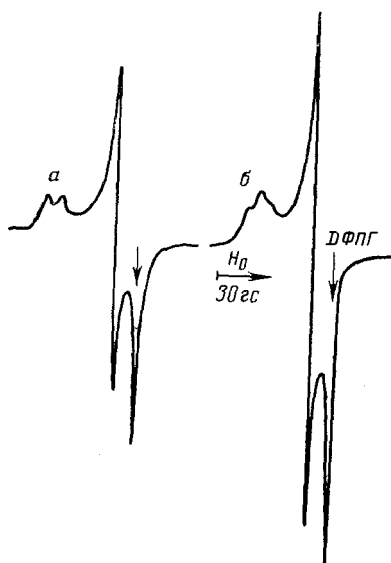


Рис. 2

Рис. 1. Гомомолекулярный обмен кислорода на титаносиликатном катализаторе с 0,7% титана ($P_{O_2} = 1,4$ тор; $T = 25^\circ C$). 1 — на свежем образце; 2 — после выдержки в кислороде ($P_{O_2} = 1,4$ тор) в течение 3 час.

Рис. 2. Спектры э.п.р. адсорбированного кислорода ($P_{O_2} = 1,4$ тор). а — 0,7% титана; б — 1% титана

Рис. 3. Зависимость скорости гомомолекулярного обмена (I) и интенсивности сигналов O_2^- (2) от времени выдержки в кислороде

Параллельно в отдельных ампулах готовились образцы для измерения спектров э.п.р. Предварительная обработка образцов была аналогичной описанной выше. Все образцы одной серии готовились одновременно. После предварительной отработки образцы выдерживали различное время в кислороде при комнатной температуре и последовательно отпайвали под вакуумом. Перед отпайкой газообразный кислород быстро скачивали для предотвращения уширения сигналов э.п.р. Спектры снимались при комнатной температуре и температуре жидкого азота на радиоспектрометре JES-3BX.

Результаты и обсуждение. Реакция гомомолекулярного обмена кислорода проводилась при температуре 25° и давлениях кислорода 0,6—1,4 тор. Результаты опытов показали, что оба катализатора (0,7 и 1%) обладают после восстановления каталитической активностью в отношении реакции гомомолекулярного обмена кислорода. На рис. 1 в качестве иллюстрации приведены результаты экспериментов на 0,7% образце

в координатах уравнения первого порядка. Аналогичные зависимости имеют место и для образца с 1% титана. Обращает на себя внимание необычная форма кинетических кривых. Скорость обмена, определяемая тангенсом наклона кривой, в течение опыта возрастает, доходя до постоянной величины после 30—40 мин. Это, очевидно, является свидетельством того, что под воздействием кислорода число мест на поверхности, на которых идет реакция, во время опыта нарастает. Вероятно, кислород, создающий эти места, достаточно слабо связан с поверхностью, поскольку даже после кратковременной откачки между опытами в повторных экспериментах кинетические кривые имеют такой же вид.

Выдержка в кислороде приводит к снижению каталитической активности образца. Так, после выдержки образца в кислороде ($P_{O_2} = 1,4$ тор) в течение 3 час. скорость обмена падает более чем вдвое (рис. 1). Начальная активность может быть восстановлена повторной обработкой водородом при 450° .

Измерение спектров э.п.р. обоих катализаторов показало, что после папуска кислорода появляются сигналы с $g_1 = 2,0316$; $g_2 = 2,0265$; $g_3 = 2,0243$ (рис. 2), которые можно отнести к различным формам ион-радикала O_2^- (⁷). С увеличением содержания титана наблюдается изменение спектра э.п.р. Если для 0,7% основной вклад в интенсивность дают линии g_1 и g_2 , то для 1% сильно возрастает вклад g_3 , что согласуется с результатами работы (⁷).

Увеличение времени адсорбции кислорода приводит к росту интенсивности сигналов. На рис. 3 приведена зависимость относительной интенсивности сигнала O_2^- для образца 0,7% от времени выдержки в кислороде ($P_{O_2} = 1,4$ тор). Там же для сравнения приведено изменение скорости гомомолекулярного обмена. Из рисунка видно, что по мере пребывания образца в кислороде происходит увеличение концентрации ион-радикалов O_2^- , однако скорость обмена при этом уменьшается. Количество ион-радикалов O_2^- на поверхности катализатора можно уменьшить длительной откачкой в вакууме. Так, для однопроцентного образца откачка в вакууме в течение 14 час. при комнатной температуре снижает интенсивность сигнала примерно в полтора раза. В то же время каталитическая активность частично дезактивированного образца при этом повышается. Все это позволяет заключить, что наблюдаемые ион-радикалы не являются реакционноспособной формой кислорода в данной реакции. Более того, вероятно, образование этих ион-радикалов приводит к уничтожению активных центров, катализирующих реакцию обмена. Такими центрами могут быть ионы металла со слабо адсорбированной на них молекулой кислорода, например ионы Ti^{3+} , возникающие при восстановлении образцов. Действительно, в образцах с 1% титана были обнаружены сигналы ионов Ti^{3+} с $g = 1,94$. Дезактивация образца в кислороде, которая приводит к появлению сигналов O_2^- , одновременно сопровождается резким уменьшением интенсивности сигналов Ti^{3+} .

Ранее, при исследовании низкотемпературного гомомолекулярного обмена кислорода на некоторых окислах р.з.э. (³) на основании кинетических данных и оценки теплот адсорбции реагирующего кислорода было высказано предположение, что реакционноспособный кислород находится на поверхности в виде молекул. Очевидно, в процессе реакции молекула кислорода связывается с ионом металла, например ионом Ti^{3+} , без передачи электрона. Перенос электрона на эту молекулу приводит к образованию ион-радикала, который закрепляется на этом ионе и выводит его из сферы реакции.

Авторы благодарны Е. Г. Кушпаревой за приготовление катализаторов.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Г. К. Боресков, В. И. Горгораки, Л. А. Касаткина, ДАН, **150**, 570 (1963); В. И. Горгораки, Г. К. Боресков и др., Кинетика и катализ, **5**, 120 (1964). ² Г. К. Боресков, В. С. Музыкантов и др., ДАН, **159**, 1354 (1964). Л. А. Сазонов, В. Д. Соколовский, Г. К. Боресков, Кинетика и катализ, **7**, 284 (1966); В. Д. Соколовский, Л. А. Сазонов и др., Кинетика и катализ, **9**, 131, 784 (1968). ⁴ Л. А. Сазонов, В. Д. Соколовский, Г. И. Митрофанова, Химия высоких энергий, **1**, 359 (1968); ДАН, **184**, 1152 (1968). ⁵ Г. К. Боресков, В. И. Маршнев, В. Д. Соколовский, ДАН, **202**, № 2 (1972). ⁶ М. Я. Конь, В. А. Швец, В. Б. Казанский, I Советско-Японский семинар по катализу, Новосибирск, 1971. Препринт № 12. ⁷ В. А. Швец, В. Б. Казанский, Кинетика и катализ, **12**, 935 (1971).