

УДК 541.128.13

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. В. НИКИША, Т. А. ГУНДРИЗЕР, Б. И. ШЕЛИМОВ, В. Ф. АНУФРИЕНКО,  
В. Д. СОКОЛОВСКИЙ, В. Б. КАЗАНСКИЙ, академик Г. К. БОРЕСКОВ

## К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ ГОМО- И ГЕТЕРОМОЛЕКУЛЯРНОГО НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА КИСЛОРОДА НА ПЯТИОКСИ ВАНАДИЯ, НАНЕСЕННОЙ НА СИЛИКАГЕЛЬ

Ранее в работе <sup>(1)</sup> было показано, что при окислении частично восстановленной пятиокиси ванадия, нанесенной на силикагель, происходит образование анион-радикалов кислорода  $O_{\text{адс}}^-$  и  $O_2^-$ . Изучение кинетики их накопления <sup>(2)</sup> при различных температурах показало, что этот процесс заканчивается через 15—30 мин., причем характер накопления зависит от степени восстановления образцов. В работе <sup>(3)</sup> изучался низкотемпературный гомомолекулярный изотопный обмен на этих катализаторах, выдержаных после восстановления в кислороде в течение 20—30 мин. Было высказано предположение, что на таких системах промежуточной активной формой в реакции низкотемпературного гомомолекулярного изотопного обмена является анион-радикал  $O_{\text{адс}}^-$  и что процесс протекает через образование и распад комплексов  $O_3^-$  по схеме:



Гомомолекулярный обмен по такому механизму должен сопровождаться гетерообменом газообразного кислорода с адсорбированными ион-радикалами, который был обнаружен в работе <sup>(3)</sup>.

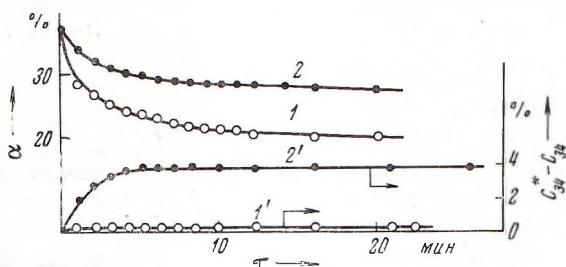
В настоящей работе сделана попытка сопоставить скорости гомомолекулярного обмена и гетерообмена с адсорбированными ион-радикалами с целью выяснения вклада описанного выше механизма в общую скорость низкотемпературного гомомолекулярного обмена на восстановленных образцах  $V_2O_5/SiO_2$ . Кроме того, исследование низкотемпературного обмена в работе <sup>(3)</sup> проводилось на образцах, выдержанных в кислороде. При этом уже не происходило накопления анион-радикальных форм кислорода, а наблюдался медленный процесс их гибели.

Остается, однако, неясным, по какому механизму протекает низкотемпературный обмен на свежевосстановленных образцах, где происходит еще накопление ион-радикалов.

Методика эксперимента. Пятиокись ванадия, нанесенная на силикагель для хроматографии «Вельм» с удельной поверхностью  $270 \text{ м}^2/\text{г}$ , готовилась по методике, описанной в <sup>(4)</sup>. Содержание  $V_2O_5$  составляло 2—4% вес. Исследование кинетики изотопного обмена кислорода проводилось в статических условиях при температурах 25 и  $-78^\circ\text{C}$  при прямом натекании анализируемого кислорода в ионный источник масс-спектрометра MX 1203 через мембранны, впаянную в реактор. Перед экспериментами проводилась предварительная обработка катализатора. Образец катализатора (0,04 г) помещался в реактор и вакуумировался при  $500^\circ$  в течение 30 мин. Затем образец прокаливался при этой же температуре в кислороде ( $\sim 80$  тор) в течение часа и восстанавливается в CO ( $\sim 80$  тор) в течение 30 мин. с последующей откачкой до  $10^{-5}$  тор. Образцы для э.п.р. измерений готовились параллельно и подвергались аналогичной обработке. Измерения кинетики поглощения кислорода с помощью манометра Пирани <sup>(5)</sup> частично восстановленной пятиокисью ванадия показали, что основная масса кислорода поглощается за первые 5 мин. после выпуска. Поэтому

объем системы ( $75 \text{ см}^3$ ), навеска катализатора (0,04 г) и давление кислорода (0,25–0,35 тор) были выбраны так, чтобы при первом измерении скорость обмена, поглощение кислорода восстановленным образцом катализатора не превышало 5–10% от его начального давления. Опыты по гомомолекулярному обмену проводились с неравновесной смесью изотопов, со-

Рис. 1. Зависимость процентного содержания  $O^{18}$  в газовой фазе от времени и отклонение смеси от гомомолекулярного равновесия для  $V_2O_5/SiO_2$ , содержащей адсорбированные анион-радикалы  $O^-$  и  $O_2^-$  (1 и 1') и  $O_2^-$  (2 и 2') ( $P_{O_2}=0,25$  тор,  $20^\circ C$ )



держащей 14,7 ат.%  $O^{18}$ . В отдельных экспериментах по гетерообмену использовалась равновесная смесь изотопов кислорода с содержанием  $O^{18}$  37 ат.%. Измерение гетерообмена проводилось на навеске катализатора 6 г. Скорость гомомолекулярного обмена  $k$  рассчитывали по уравнению реакции первого порядка (<sup>6</sup>). Скорость гетерообмена рассчитывали по дифференциальной формуле уравнения первого порядка (<sup>7</sup>) при  $\tau=1$  мин.

**Результаты и их обсуждение.** Гетеромолекулярный изотопный обмен на  $V_2O_5/SiO_2$  изучался с использованием равновесной смеси изотопов кислорода. Было показано, что на образцах катализатора, не содержащих адсорбированных анион-радикалов  $O^-$  и  $O_2^-$  гетерообмен не идет. В тех же случаях, когда на  $V_2O_5/SiO_2$  регистрировались адсорбированные анион-радикалы кислорода, при впуске равновесной смеси изотопов наблюдалось изменение процентного содержания  $O^{18}$  в газовой фазе. Соответствующие данные представлены на рис. 1, 1. Предварительная обработка катализатора с адсорбированными радикалами  $O^-$  и  $O_2^-$  окисью углерода или  $H_2$  уменьшала скорость гетерообмена и предельное значение обменоспособного кислорода (кривая 2).

Спектр э.п.р. адсорбированных радикалов  $O^-$  при этом пропадал. Зная объем реакционной системы ( $140 \text{ см}^3$ ), навеску  $V_2O_5/SiO_2$  (~6 г) и давление кислорода ( $P_{O_2}=0,25$  тор), легко определить количество обменоспособного кислорода, которое равно  $\sim 2 \cdot 10^{17} \text{ г}^{-1}$ , что в  $\sim 5$  раз меньше суммарного содержания адсорбированных радикалов кислорода. Оценки количества обменоспособного кислорода, проведенные по данным других опытов как с большими, так и малыми навесками, показали, что в гетеромолекулярном обмене принимает участие  $\sim 10\text{--}20\%$  суммарного количества адсорбированных анион-радикалов кислорода. Такое расхождение связано с неоднородностью адсорбированных радикалов, о чем также свидетельствует характер их рекомбинации при повышенных температурах (<sup>4</sup>).

Анализ отклонения изотопной смеси молекул кислорода от гомомолекулярного равновесия позволяет сделать заключение о типе гетерообмена (<sup>8</sup>). На рис. 1 приведены зависимости ( $C_{34}^* - C_{34}$ ) от времени для образцов  $V_2O_5/SiO_2$ , содержащих адсорбированные ион-радикалы  $O^-$  и  $O_2^-$  (кривая 1) и только  $O_2^-$  (кривая 2). Как видно, во втором случае гетерообмен протекает с участием двух атомов кислорода и не сопровождается гомомолекулярным обменом.

В случае же, когда на  $V_2O_5/SiO_2$  имеются одновременно  $O_2^-_{\text{адс}}$  и  $O^-_{\text{адс}}$ , отклонения от равновесия не наблюдается (кривая 1'). Это означает, что помимо гетерообмена, связанного с обменом  $O_2^-_{\text{адс}}$ , наблюдается обмен с участием одного атома поверхности окисла (второй тип обмена), скорость которого много выше скорости обмена  $O_2^-_{\text{адс}}$ .

Образцы  $V_2O_5/SiO_2$ , содержащие адсорбированные анион-радикалы  $O^-$ , как показано в работе (<sup>3</sup>), обладают высокой каталитической активностью

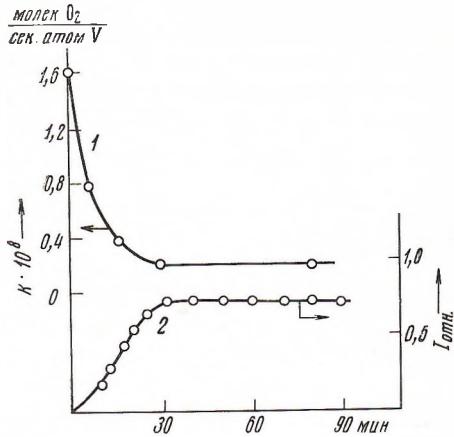


Рис. 2. Зависимость скорости гомомолекулярного обмена (1) и интенсивности сигнала ион-радикалов  $O^-$  (2) от времени выдержки образца в кислороде ( $P_{O_2}=0,34$  тор,  $-78^\circ C$ )

на явно занижено, так как это определялось по  $(d\alpha/d\tau)$  при  $\tau=1$  мин. Истинное значение следует определять по начальной скорости, однако это связано с большими ошибками. К сожалению, трудно оценить с достаточной точностью скорость гетерообмена с участием  $O^-$  (второй тип обмена) из всей кинетической кривой зависимости  $\alpha$  от  $\tau$  на фоне более медленной реакции обмена  $O_2^-$  адс.

Измерение скорости низкотемпературного гомомолекулярного обмена на свежевосстановленных катализаторах показало, что такие образцы обладают высокой катализитической активностью. При  $-78^\circ$  начальная скорость обмена составляет  $1-3 \cdot 10^{-3}$  молек/сек·ион V. Со временем выдержки в кислороде (рис. 2) высокая начальная активность катализатора резко падает за первые 30 мин. и затем наблюдается медленное ее уменьшение. Концентрация же адсорбированных анион-радикалов кислорода  $O^-$  и  $O_2^-$  в течение этого промежутка времени, напротив, возрастает. При комнатной температуре все процессы происходят несколько быстрее. Эти результаты показывают, что на свежевосстановленных образцах низкотемпературный обмен протекает через не ион-радикальные активные формы адсорбированного кислорода. Такими формами могут быть молекулярный и атомарный кислород, адсорбированный на ионе металла без переноса электрона.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского  
Академии наук СССР  
Москва

Институт катализа  
Сибирского отделения Академии наук СССР  
Новосибирск

Поступило  
13 VIII 1973

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> V. A. Shvets, V. M. Vorotinzev, V. B. Kazansky, J. Catalysis, 15, 214 (1969). <sup>2</sup> М. Я. Конь, Кандидатская диссертация, ИОХ АН СССР, М., 1973.
- <sup>3</sup> V. V. Nikisha, V. B. Shelimov et al., J. Catalysis, 28, 230 (1973). <sup>4</sup> В. А. Швец, В. М. Воротинцев, В. Б. Казанский, Кинетика и катализ, 10, 356 (1969).
- <sup>5</sup> В. В. Никиша, Б. Н. Шелимов, В. Б. Казанский, Кинетика и катализ, 13, 774 (1972). <sup>6</sup> А. П. Даисяк, Г. К. Боресков, Л. А. Касаткина, Кинетика и катализ, 3, 81 (1962). <sup>7</sup> В. С. Музыкантов, Г. И. Панов, Кинетика и катализ, 13, 350 (1972). <sup>8</sup> В. С. Музыкантов, В. В. Поповский, Г. К. Боресков, Кинетика и катализ, 5, 745 (1964).