

УДК 541.128.13

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. Д. СОКОЛОВСКИЙ, академик Г. К. БОРЕСКОВ, А. А. ДАВЫДОВ,
А. Г. АНШИЦ, Ю. М. ЩЕКОЧИХИН

**О ПРИРОДЕ АССОЦИАТИВНОГО МЕХАНИЗМА И ПРИЧИНАХ
ПЕРЕХОДА МЕХАНИЗМОВ В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ СО
НА ОКИСИ ХРОМА**

Известно, что реакции катализитического окисления на твердых катализаторах могут протекать по механизмам двух типов: стадийному с попеременным окислением-восстановлением поверхности катализатора реагентами и ассоциативному, когда взаимодействие кислорода с катализатором и образование продукта реакции осуществляются одновременно⁽¹⁾. Детальные исследования в широком температурном интервале реакций изотопного обмена кислорода⁽²⁾, окисления окиси углерода⁽³⁾ на некоторых окисных катализаторах показали, что имеются 2 области протекания реакции: низкотемпературная, в которой процесс осуществляется в основном по ассоциативному механизму, и высокотемпературная, соответствующая окислительно-восстановительному механизму реакции. При переходе из одной области в другую наблюдаются аномалии на температурных зависимостях скоростей реакции.

В данной работе исследуется природа ассоциативного механизма и причины перехода механизмов в реакции окисления CO на окиси хрома.

В работе использовались образцы окиси хрома, полученные разложением бихромата аммония с удельной поверхностью 41 м²/г и приготовленные из гидроокиси хрома с поверхностью 20 м²/г. Методика получения подробно описана в⁽⁴⁾. Эксперименты по изучению спектров адсорбированных молекул проводились в высокотемпературной вакуумной кювете. Образцы для исследования спектров прессовались в пластинки толщиной 20–30 мг/см² и тренировались в вакууме до полной очистки поверхности. После очистки поверхности образцы окислялись при 450° С кислородом ($P_{O_2}=10$ тор), устанавливалась температура адсорбции, кислород быстро откачивался и напускалась окись углерода ($P_{CO}=8–10$ тор). Адсорбцию проводили при 300° С с последующим быстрым охлаждением до комнатной температуры.

Для изучения спектров при повышенных температурах использовалась двухлучевая схема прибора UR-10, у которого модулятор был помещен перед образцом. Спектральная ширина щели при 1000 см⁻¹ составляла 8 см⁻¹. Катализитические эксперименты при низких давлениях ($P \leq 1$ тор) проводились в вакуумной статической установке с масс-спектрометрическим анализом состава газовой фазы. Опыты при давлениях выше 1 тор проводились в циркуляционно-статической установке. Для улучшения циркуляции газа во всех случаях в реакционную смесь добавлялся чистый гелий до общего давления 12 тор. Контроль за протеканием реакции осуществлялся манометрически. Двуокись углерода вымораживалась в ловушках, охлаждаемых жидким азотом.

Методика экспериментов. Навеска образца загружалась в реактор и тренировалась в вакууме при 500° в течение 4 час., затем 2 часа в кислороде при этой же температуре ($P_{O_2}=10$ тор). Затем катализатор охлаждался в кислороде до температуры опыта, кислород откачивался и на-

пускалась реакционная смесь. Скорость восстановления измерялась на стационарном катализаторе при давлении окиси углерода равном давлению в реакционной смеси.

Результаты и обсуждение. Адсорбция окиси углерода на окисленной поверхности окиси хрома приводит к появлению в И-К спектрах ряда полос, характеризующих карбонатно-карбоксилатные структуры различного типа (рис. 1). На этом же рисунке приведено изменение интенсивности полос поверхностных структур при нагреве образца в вакууме при различных температурах. Как видно из рис. 1, с повышением температуры наблюдается уменьшение интенсивности полос и при температурах выше 300° поверхностные структуры практически полностью исчезают.

Десорбция поверхностных соединений, наблюдающаяся при нагреве образца в вакууме, резко ускоряется при напуске в кювету кислорода (рис. 2). При этом наблюдается выделение двуокиси углерода в газовую фазу. Обработка поверхности окисью углерода не приводит к ускорению разложения поверхностных структур и выделения CO_2 (рис. 2).

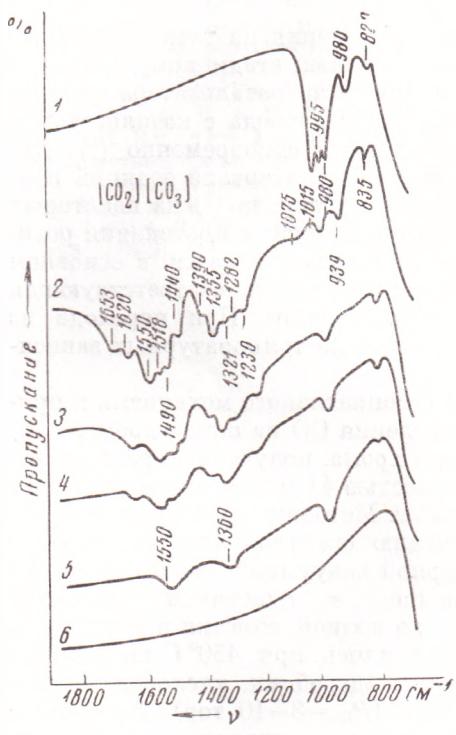


Рис. 1

Рис. 2. Десорбция поверхностных соединений с окиси хрома при 150°C , $\nu=1550\text{ см}^{-1}$. *A* - кинетика десорбции поверхностного карбоната, характеризующего полосой 1550 см^{-1} . 1 - при напуске CO, 2 - в вакууме, 3 - при напуске кислорода. *B* - И-К спектр поверхностных структур. 1 - исходный спектр после адсорбции CO, 2 - спектр в точке K, 3 - спектр в точке L.

Рис. 2. Десорбция поверхностных соединений с окиси хрома при 150°C , $\nu=1550\text{ см}^{-1}$. *A* - кинетика десорбции поверхностного карбоната, характеризующего полосой 1550 см^{-1} . 1 - при напуске CO, 2 - в вакууме, 3 - при напуске кислорода. *B* - И-К спектр поверхностных структур. 1 - исходный спектр после адсорбции CO, 2 - спектр в точке K, 3 - спектр в точке L.

Исследование катализитической активности окиси хрома в реакции окисления CO проводилось в интервале температур $100-450^{\circ}$. Давление реакционной смеси стехиометрического состава варьировалось в пределах 0,05-12 тор. Зависимости скорости реакции от температуры и температурные зависимости скорости восстановления стационарного катализатора приведены на рис. 3. Как видно, для всех исследованных давлений в области температур ниже 300° наблюдается превышение скоростей катализа

над скоростью восстановления стационарного катализатора. Энергия активации катализической реакции в этой области температур существенно ниже энергии активации восстановления. При температурах около 300° на аррениусовской зависимости скорости реакции наблюдается излом, и при более высоких температурах энергии активации катализа и восстановления совпадают. Такой же результат был получен ранее⁽⁵⁾ для стехиометрической смеси с $P_{\text{общ}}=3$ тор.

Обращает на себя внимание тот факт, что с понижением давления реакционной смеси доля стадийного механизма в низкотемпературной области повышается, заметно уменьшается энергия активации восстановления и несколько снижается энергия активации катализической реакции (табл. 1).

Полученные данные позволяют сделать некоторые выводы о природе ассоциативного механизма реакции окисления CO и причинах перехода ассоциативного механизма в стадийный. Как было показано выше, при взаимодействии окиси углерода с поверхностью катализатора образуются поверхностные карбонатно-карбоксилатные структуры. Эти структуры в вакууме разрушаются достаточно медленно при низких температурах, однако в процессе реакции в присутствии реакционной смеси разложение этих соединений может ускоряться. Результаты настоящей работы показывают, что окись углерода не ускоряет разложения поверхностных структур, в то время как кислород быстро разрушает поверхностные соединения с выделением двуокиси углерода.

Очевидно, ассоциативный механизм окисления окиси углерода заключается в образовании карбонатных поверхностных соединений при взаимодействии CO с катализатором и последующим разложении их под действием молекулярного кислорода. Причем последняя стадия, вероятно, является лимитирующей.

Интересно сопоставить скорость разложения поверхностных структур со скоростью катализической реакции. При 150° была измерена скорость разложения кислородом поверхностных структур по-

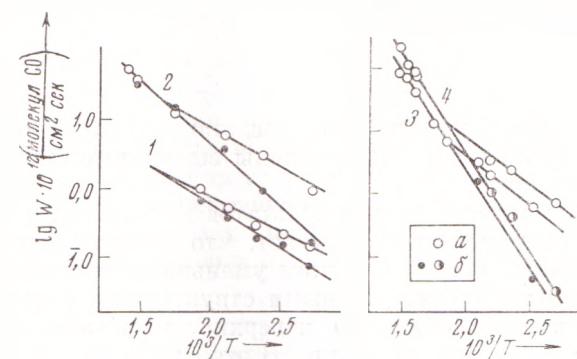


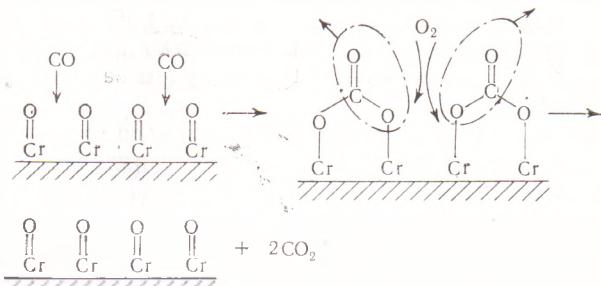
Рис. 3. Зависимость скорости катализа (a) и восстановления стационарного катализатора (b) от температуры: 1 – $P=0,054$, 2 – 0,42, 3 – 6,0, 4 – 12,0 тор

Таблица 1

$P_{\text{смеси}}$, тор	$E_{\text{кат}}$, ккал/моль ($T \leq 300^{\circ} \text{C}$)	$E_{\text{восст}}$, ккал/моль	$W_{\text{восст}}/W_{\text{кат}}$ ($T = 100^{\circ} \text{C}$)
0,054	4–5	6	0,5
0,42	5–6	9	0,2
6,0	6–7	15–16	0,05
12,0	7–8	15–16	0,04

ле адсорбции CO при давлении 10 тор ($\theta_{\text{CO}}=2 \cdot 10^{18}$ молек. $\text{CO}/\text{м}^2$). Скорость, вычисленная по разности интенсивности полосы 1550 см^{-1} до впуска кислорода и через 1 мин. после впуска, равна $\sim 2 \cdot 10^{12} [\text{CO}_3]/\text{см}^2 \cdot \text{сек}$. Скорость катализа для смеси с $P=12$ тор при 150° составляет $2,4 \cdot 10^{12}$ молек. $\text{CO}/\text{см}^2 \cdot \text{сек}$. В то же время скорость восстановления оказывается близкой к скорости разложения поверхностных структур в вакууме. Приведенные оценки согласуются с высказанным выше предположением о природе ассоциативного механизма реакции.

Изложенные данные позволяют представить основные стадии реакции в области ассоциативного механизма:



Для простоты здесь представлена схема только с участием бидентатных структур, а также опущены возможные стадии заряжения и диссоциации кислорода.

Сопоставление результатов и.-к. спектроскопических и катализитических экспериментов показывает, что переход ассоциативного механизма в стадийный связан с резким уменьшением покрытия катализатора поверхностными промежуточными структурами. Как упоминалось выше, при температурах выше 300° поверхность катализатора практически не содержит карбонатных структур. В этой же области температур наблюдаются аномалии на температурной зависимости скорости реакции. Переход ассоциативного механизма в стадийный, очевидно, происходит вследствие того, что образующиеся на поверхности катализатора промежуточные карбонатные структуры начинают достаточно быстро разлагаться термическим путем, т. е. окисление окиси углерода происходит за счет кислорода катализатора без участия газообразного кислорода. Можно полагать, что уменьшение покрытия поверхности карбонатными структурами и переход механизмов связаны с увеличением реакционной способности кислорода окисла при повышении температуры. Подтверждением этому служат результаты по термической устойчивости карбонатно-карбоксилатных структур, образующихся на кислороде с разной прочностью связи⁽⁶⁾. Как показано в⁽⁶⁾ структуры, образующиеся при взаимодействии CO с слабосвязанным кислородом поверхности окиси хрома, оказываются менее термически устойчивыми, чем структуры с прочносвязанным кислородом.

Таким образом, приведенное исследование показывает, что ассоциативный механизм в реакции окисления CO на окиси хрома заключается в связывании окиси углерода поверхностью катализатора с последующим взаимодействием с молекулярным кислородом и образованием CO_2 . Переход ассоциативного механизма в стадийный связан с уменьшением концентрации поверхностных карбонатных структур, которое, очевидно, происходит вследствие увеличения реакционной способности кислорода окисла и повышения вероятности самопроизвольного термического распада поверхностных соединений.

Институт катализа
Сибирского отделения Академии наук СССР
Новосибирск

Поступило
6 VIII 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. К. Боресков, Кинетика и катализ, **11**, 2, 37 (1970). ² В. Д. Соколовский, Л. А. Сазонов и др., Кинетика и катализ, **9**, 130, 784 (1968). ³ Г. К. Боресков, В. И. Маршиёва, В. Д. Соколовский, ДАН, **199**, 1091 (1971).
⁴ А. А. Давыдов, Ю. И. Щекочихин и др., Кинетика и катализ, **10**, 1130 (1969).
⁵ Г. К. Боресков, В. И. Маршиёва, ДАН, **213**, 112 (1973). ⁶ А. А. Давыдов, Ю. М. Щекочихин, Н. П. Кейер, Кинетика и катализ, **10**, 1337 (1969).