

Академик Г. К. БОРЕСКОВ, В. Ш. ГРУВЕР, Ю. Д. ПАНКРАТЬЕВ,
В. М. ТУРКОВ, А. В. ХАСИН

КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АДсорбЦИИ КИСЛОРОДА НА СЕРЕБРЕ И ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АДсорБИРОВАННОГО КИСЛОРОДА С ЭТИЛЕНОМ

Ag химически адсорбирует только кислород, химическая адсорбция этилена на чистой поверхности Ag не происходит. Поэтому можно предположить, что каталитическая реакция окисления C_2H_4 молекулярным кислородом на Ag протекает путем осуществления последовательных актов адсорбции кислорода и взаимодействия адсорбированного кислорода с газообразным этиленом.

В настоящей работе с целью исследования энергии связи кислорода с поверхностью серебра и характера взаимодействия этилена с адсорбированным на Ag кислородом измерены тепловые эффекты процессов:



Измерения проводили с помощью дифференциального калориметра, описанного в (1). Калориметр был соединен с вакуумной статической установкой. Давления газа измеряли с помощью манометра Мак-Леода и термодинамического манометра с записью его показаний. Исследовали поглощение малых порций газов и находили среднее значение теплового эффекта, сопровождающего поглощение каждой такой порции, а также скорость взаимодействия с поверхностью катализатора.

Продукты взаимодействия, выделяющиеся с поверхности катализатора, непрерывно вымораживались в ловушке, и их количество определяли манометрически в конце опыта после размораживания.

Образец пористого Ag, приготовленного по методике, описанной в (2), помещали в калориметр и обрабатывали при $200^\circ C$ в течение 20 час. кислородом при давлении 5 мм рт. ст. для очистки от примесей углеродсодержащих соединений, а затем при таких же условиях водородом с целью освобождения поверхности серебра от кислорода. После этого производили тренировку образца в вакууме при 200° в течение суток. Подготовленное таким образом серебро, согласно измерениям низкотемпературной адсорбции криптона, имело удельную поверхность $0,22 \text{ м}^2/\text{г}$. Количество образца составляло 20,7 г.

Прямое определение дифференциальной теплоты адсорбции кислорода, т. е. измерение теплового эффекта реакции (1), проводили при трех температурах: 60 , 145 и 200° . Результаты измерений приведены на рис. 1, из которого видно, что в исследованной области температур дифференциальная теплота адсорбции практически не зависит от температуры. Начальная теплота адсорбции кислорода на серебре довольно велика, она составляет около 80 ккал/моль , но с ростом концентрации кислорода на поверхности металла резко уменьшается. При степени покрытия поверхности серебра кислородом θ около $1/3$ она уже составляла $25\text{—}30 \text{ ккал/моль}$ (θ вычисляли как отношение числа адсорбированных атомов кислорода на 1 см^2 поверхности металла к числу атомов серебра на 1 см^2 грани (111), равному $1,4 \cdot 10^{15}$).

Уменьшение теплоты адсорбции сопровождается столь же резким уменьшением ее скорости, при $\theta > 1/3$ она снижается настолько, что прямое определение теплоты адсорбции становится практически невозможным. Дифференциальную теплоту адсорбции кислорода Q в этом случае определяли из теплового эффекта реакции (2) по уравнению: $Q = 2(58 - q)$, где 58 — стандартная теплота образования H_2O в ккал/моль; q — измеряемый тепловой эффект реакции (2) в ккал/моль. Результаты определений представлены на рис. 1. Теплота адсорбции кислорода на серебре в обла-

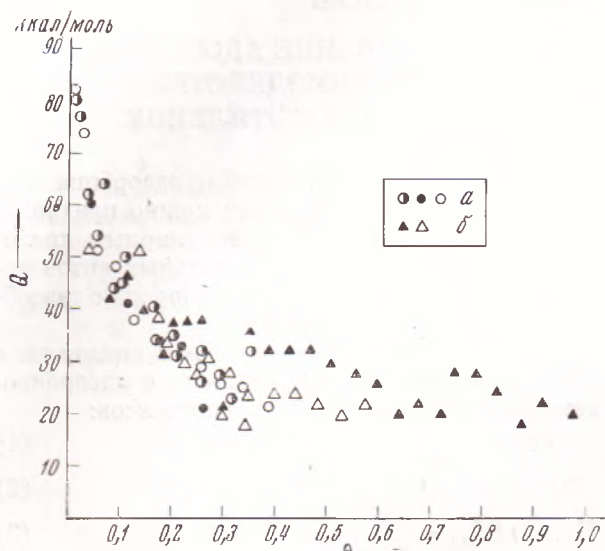


Рис. 1. Теплота адсорбции Q кислорода на Ag, полученная в результате измерения теплового эффекта реакции (1) при 60, 145 и 200° соответственно (а) и реакции (2) при 145 и 200° (б)

сти θ от $1/3$ до 1 практически не зависит от концентрации кислорода на поверхности и равна 25 ± 5 ккал/моль. Адсорбция кислорода на Ag в этой области заполнения является медленным процессом. Концентрация кислорода на поверхности, отвечающие θ близким к 1, достигали при 145° и давлении кислорода около 5 мм рт. ст. в течение 15 час.

Таким образом, можно говорить о существовании двух областей процесса адсорбции кислорода на Ag: 1) область малых заполнений поверхности ($\theta < 1/3$) характеризуется резко снижающимися с ростом поверхностной кон-

центрации кислорода теплотой и скоростью адсорбции; 2) область заполнения поверхности θ от $1/3$ до 1 характеризуется приблизительно постоянством теплоты адсорбции, равной 25 ± 5 ккал/моль, и медленностью процесса адсорбции. К выводу о существовании двух областей адсорбции кислорода на серебре на основании калориметрических измерений пришли ранее Островский и Темкин⁽³⁾, хотя их результаты отличаются от наших. В своих опытах они нашли более высокую начальную теплоту адсорбции (130 ккал/моль), которая уменьшалась с заполнением поверхности до 70 ккал/моль при θ , близких к 0,5, и затем резко падала до 10 ккал/моль. Высокие значения теплоты адсорбции, найденные этими авторами, возможно, связаны с присутствием на поверхности серебра примесей углеродсодержащих соединений, для удаления которых требуется тщательная обработка серебра кислородом.

Ранее нами было показано, что реакционная способность кислорода, адсорбированного на Ag, в отношении этилена существенно зависит от его концентрации на поверхности металла⁽²⁾. Образование окиси этилена возможно лишь при взаимодействии C_2H_4 с поверхностью Ag, более чем на $1/3$ покрытую кислородом. В этой же области поверхностных концентраций кислорода происходит резкое увеличение скорости образования CO_2 .

Столь различное поведение адсорбированного кислорода в разных областях θ в первую очередь обусловлено различием энергий связи кислорода с поверхностью. Из результатов настоящей работы видно, что состояние кислорода на серебре, ответственное за каталитическое окисление этилена, характеризуется энергией связи с поверхностью 25 ± 5 ккал/моль. Химиче-

ская природа этого состояния трактуется исследователями по-разному. Захтлер и сотрудники (4) делают вывод, что это молекулярное состояние кислорода, присутствующее на поверхности вместе с атомарно адсорбированным кислородом. Темкин и сотрудники (5) считают, что это поверхностное кислородное соединение трехвалентного серебра, имеющее состав Ag_2O_2 и образующееся при участии газообразного кислорода из ранее возникшего поверхностного соединения с меньшим содержанием кислорода (Ag_2O). Опыты по изотопному обмену кислорода указывают на диссоциативный механизм адсорбции кислорода на Ag (6).

Теплота взаимодействия этилена с предварительно адсорбированным кислородом. Было осуществлено четыре серии опытов при 60° и количествах предварительно адсорбированного кислорода, отвечающих θ , равным 0,10; 0,28; 0,58; 1,0. Низкая температура процесса позволила наблюдать образование промежуточных продуктов взаимодействия. Перед каждой серией опытов серебро обрабатывали последовательно кислородом и водородом при 200°C и 5 мм рт. ст. В первых трех сериях опытов (рис. 2, а, б, в) выделения продуктов в газовую фазу не происходило, в четвертой серии (рис. 2, г) через несколько часов после прекращения поглощения этилена выделялись двуокиси углерода и вода.

Обращая на себя внимание высокие начальные теплоты взаимодействия этилена с адсорбированным на серебре кислородом (Q_v) и резкое их падение в ходе процесса. Полученные начальные значения Q_v близки к теплоте реакции $6\text{O}_{(\text{адс})} + \text{C}_2\text{H}_4 = 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, равной $(316 - 3Q)$ ккал/моль, где 316 — это теплота реакции $3\text{O} + \text{C}_2\text{H}_4 = 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, а Q — теплота адсорбции кислорода на серебре. Это говорит о том, что взаимодействие молекул этилена со свежим кислородным слоем на серебре завершается глубоким их окислением.

Последующие порции этилена реагируют с гораздо меньшими тепловыми эффектами, хотя при этом достигается лишь малая степень превращения адсорбированного кислорода — поглощению первой порции соответствует превращение одной молекулы этилена на 40 (серия б) или 150 (серия г) адсорбированных атомов кислорода. Такое резкое падение теплоты взаимодействия нельзя объяснить изменением энергии связи реагирующего кислорода с поверхностью, поскольку при столь малых степенях превращения адсорбированного кислорода она практически не меняется.

По-видимому, с увеличением степени превращения адсорбированного кислорода меняется характер взаимодействия этилена с поверхностным кислородом. Молекулы этилена окисляются менее глубоко, их превращение ограничивается образованием поверхностных промежуточных продуктов окисления молекулы углеводорода. Окисление молекулы этилена может ограничиться образованием поверхностного промежуточного продукта, если в данном месте поверхности число адсорбированных атомов кислорода окажется недостаточным для ее полного окисления. Действительно, полное окисление молекулы этилена на поверхности катализатора может потребовать до десяти кислородных атомов (если предположить адсорбцию каждой молекулы CO_2 и H_2O на одном атоме адсорбированного кислорода). Очевидно, что при ограниченной подвижности частиц оно будет возможно лишь на небольшом числе мест поверхности. Вероятность взаимодействия нескольких атомов кислорода с одной и той же молекулой этилена должна резко снижаться по мере расходования адсорбированного кислорода, хотя он и находится в избытке по отношению к присутствующему на поверхности этилену.

Интересный результат был получен в последней серии опытов (рис. 2, г). После поглощения трех порций C_2H_4 в течение дня (левая кривая) образец оставили на ночь в вакууме. В течение ночи выделялись углекислый газ и вода. На следующий день возобновили опыты и получили почти ту же картину, что и в предыдущий день (средняя кривая). Аналогичный результат был получен и на третий день (правая кривая). Эти

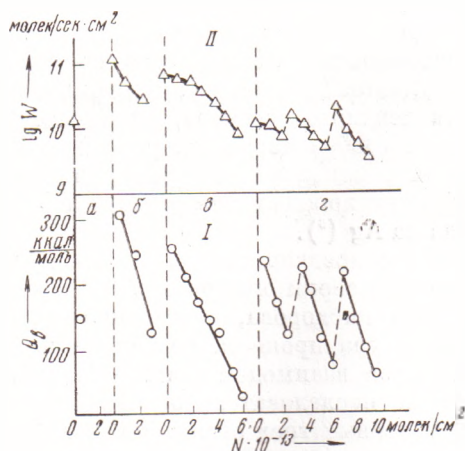


Рис. 2. Теплота (I) и скорость взаимодействия (II) этилена с адсорбированным на серебре кислородом при 60° С и давлении 0,05 мм рт. ст. Величины предварительной адсорбции кислорода (10^{13} молекул/см²): а — 6,6, $\theta=0,095$; б — 19,5, $\theta=0,28$; в — 41,0, $\theta=0,58$; г — 70,0, $\theta=1,0$

опыты показывают, что со временем в адсорбированном слое на Ag происходит медленная перегруппировка частиц, благодаря которой, а также избытку кислорода поверхностные продукты неполного окисления медленно превращаются в CO_2 и H_2O и далее десорбируются с поверхности катализатора. В результате этого медленного процесса поверхность серебра освобождается от продуктов взаимодействия и через достаточно большое время на металле восстанавливается чистый кислородный слой, но при меньшей его поверхностной концентрации.

Наблюдаемые теплоты взаимодействия характеризуют суммарные процессы превращения молекулы этилена, которые могут складываться из ряда элементарных стадий. Скорость поглощения C_2H_4 в настоящих опытах не сильно (в отличие от теплоты) зависит от количества прореагировавшего этилена и, по-видимому, не характеризует те стадии процесса окисления на поверхности, которые вносят основной вклад в наблюдаемые тепловые эффекты. Правильнее предположить, что наблюдаемая скорость поглощения C_2H_4 характеризует стадию первоначального связывания его молекулы окисленной поверхностью катализатора.

Скорость связывания этилена серебром, покрытым кислородом, экстремальным образом зависит от начальной концентрации кислорода на серебре (см. рис. 2), оптимальная величина θ лежит вблизи 0,3. По-видимому, это значение характеризует стехиометрию мест, включающих атомы Ag и O, вероятность химической адсорбции этилена на которых максимальная.

Результаты настоящей работы показывают, что стадия взаимодействия этилена с адсорбированным на серебре кислородом является сложной реакцией, включающей в себя образование поверхностных промежуточных продуктов окисления молекулы C_2H_4 , превращение которых может привести к образованию как продуктов полного окисления, так и CH_2OCH_2 .

Институт катализа
Сибирского отделения Академии наук СССР
Новосибирск

Поступило
2 X 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. П. Карнаузов, М. И. Кривоусов и др., Кинетика и катализ, т. 9, № 6, 1369 (1968).
- ² В. Ш. Грувер, А. В. Хасин и др., ДАН, т. 207, № 6, 1379 (1973).
- ³ В. Е. Островский, М. И. Темкин, Кинетика и катализ, т. 7, № 3, 529 (1966).
- ⁴ P. A. Kilty, N. G. Rol, W. M. H. Sachler, The Fifth International Congress on Catalysis, 1972, Preprint № 67.
- ⁵ Ю. В. Ионов, Л. К. Жидкова и др., Кинетика и катализ, т. 14, № 3, 642 (1973).
- ⁶ Г. К. Боресков, А. В. Хасин, Т. С. Старостина, ДАН, т. 164, № 3, 606 (1965)