

В. Д. СОКОЛОВСКИЙ, академик Г. К. БОРЕСКОВ, А. А. ДАВЫДОВ,
Т. А. ГУНДРИЗЕР, В. Ф. АНУФРИЕНКО, Э. Г. ИСМАИЛОВ,
А. А. БУДНЕВА, Н. Г. МАКСИМОВ

**СОПРЯЖЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ОКИСЛЕНИЯ-ВОССТАНОВЛЕНИЯ
КАТАЛИЗАТОРА КАК ПРИЧИНА ПОЯВЛЕНИЯ МЕХАНИЗМА
С НИЗКОЙ ЭНЕРГИЕЙ АКТИВАЦИИ В РЕАКЦИИ
ОКИСЛЕНИЯ СО НА ОКИСИ ЦИНКА**

В настоящее время установлено, что каталитическое окисление различных веществ на окисных катализаторах может осуществляться по двум механизмам: стадийному, включающему попеременное окисление-восстановление поверхности катализатора, и ассоциативному, который заключается в одновременном взаимодействии реагентов с катализатором и между собой ⁽¹⁾. Последний механизм в наиболее общем виде рассматривался в работах В. А. Ройтера ⁽²⁾. В условиях, когда процесс протекает по ассоциативному механизму, скорость каталитической реакции намного превышает скорости отдельных стадий окисления и восстановления катализатора. В связи с этим представляет особый интерес выяснение природы этого механизма и установление причин увеличения скорости суммарного каталитического процесса. При исследовании реакции окисления СО на окиси хрома нами было показано, что лимитирующей стадией при протекании реакции по ассоциативному механизму является разложение поверхностных карбонатных структур в присутствии газообразного кислорода ⁽³⁾.

В данной работе сделана попытка выяснить причины более низкой энергии активации ассоциативного механизма по сравнению со стадийным на примере реакции окисления СО на окиси цинка.

В работе использовались окись цинка трех сортов, ZnO I и ZnO II получали соответственно разложением оксалата и карбоната цинка марки ч.д.а. на воздухе при 400°С. ZnO III представлял собой реактивный препарат марки о.ч. Все образцы прокаливались затем в кислороде при 420°. Удельные поверхности составляли соответственно 40, 15,7 и 5,4 м²/г. Кислород получали нагреванием перманганата калия, окись углерода — разложением муравьиной кислоты ⁽²⁾. Скорость каталитической реакции измерялась в вакуумной циркуляционно-статической установке манометрическим методом. Перед измерениями катализатор подвергался тренировке при 420° в вакууме (2 часа, $P_{\text{ост}} \leq 10^{-4}$ тор) и затем в кислороде (1 час, $P_{\text{O}_2} = 10$ тор). Аналогичная обработка проводилась перед измерением спектров э.п.р. и и.-к. спектров. И.-к. спектры снимались в высокотемпературной вакуумной кювете на спектрометре UR-10. Методика приготовления образцов и условия съемки описаны в ⁽³⁾. Образцы для изучения спектров э.п.р. готовились сериями в отдельных ампулах. Спектры снимались при температуре жидкого азота на радиоспектрометре JES-3BX.

Результаты и обсуждение. На ZnO I были исследованы и.-к. спектры адсорбированной окиси углерода, определены скорости разложения поверхностных карбонатов в вакууме и в кислороде, а также измерены скорости каталитической реакции и стадии восстановления катализатора окисью углерода при 150° и давлениях СО — 6,7 тор, кислорода 3,3 тор. Адсорбция СО на окиси цинка при 150° приводит к появлению в спектре полос поглощения 1335 и 1525 см⁻¹, которые могут быть приписаны поверхностному карбонат-

ному комплексу (⁴). На рис. 1 показан спектр адсорбированной окиси углерода, там же приведено изменение интенсивности полосы 1335 см^{-1} со временем в вакууме и в кислороде. Вычисленная по этим данным скорость разложения карбонатов в кислороде при начальном покрытии поверхности $1,5 \cdot 10^{13}$ молекул CO на 1 см^2 оказалась равной $1,4 \cdot 10^{10}$ $[\text{CO}_2]/\text{см}^2 \cdot \text{сек}$, скорость разложения карбонатов в вакууме на порядок ниже. В то же время

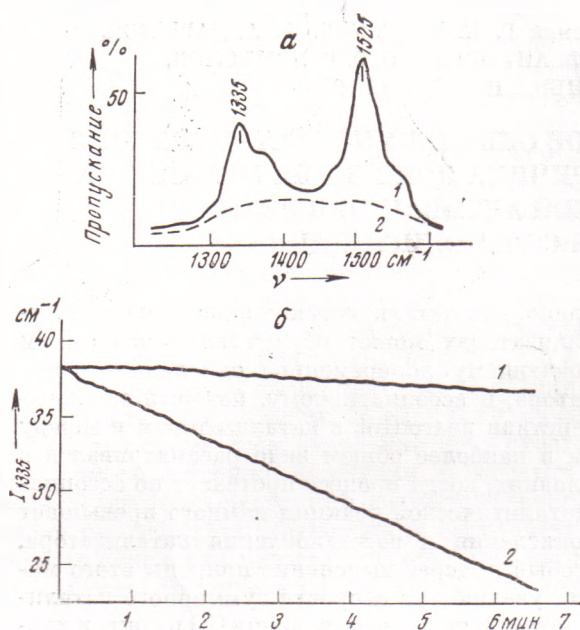


Рис. 1. И.-к. спектр CO адсорбированной при 150°C на ZnO I (а), десорбция поверхностных соединений (б) в кислороде (1) и в вакууме (2)

скорости катализа и восстановления оказались равны, соответственно, $1 \cdot 10^{10}$ и $0,7 \cdot 10^9$ молекул $\text{CO}/\text{см}^2 \cdot \text{сек}$. Таким образом, на окиси цинка, как и ранее на окиси хрома (³), в области ассоциативного механизма скорость восстановления лимитируется термической диссоциацией поверхностных карбонатов, а скорость катализа — разложением этих структур под действием молекулярного кислорода. Остается, однако, неясным, каким образом взаимодействие кислорода с поверхностными карбонатами способствует их разложению, что увеличивает, в конечном счете, общую скорость реакции.

Для выяснения этого вопроса на ZnO II были исследованы спектры э.п.р.

катализатора и адсорбированного кислорода и определены скорости превращения поверхностных форм кислорода, которые были сопоставлены со скоростью каталитической реакции. Во всех экспериментах давление кислорода составляло 5 тор, окиси углерода 10 тор. Как было показано ранее (⁵), адсорбция окиси углерода на окисленной окиси цинка при 80° приводит к образованию на поверхности катализатора карбонатов и одновременному появлению сигнала ионов Zn^+ (рис. 2). Отметим, что в этих условиях разложения карбонатов не происходит. Последующая адсорбция кислорода на таком образце при комнатной температуре приводит к значительному уменьшению сигнала от Zn^+ и образованию ион-радикалов кислорода O_2^- с $g_1=2,04$; $g_2=2,09$; $g_3=2,003$ (рис. 2).

После адсорбции кислорода при комнатной температуре и образования ион-радикалов O_2^- была измерена скорость исчезновения этих радикалов при 100° . Изменение интенсивности сигнала O_2^- от времени выдержки образца при 100° представлено на рис. 2. Существенно, что исчезновение ион-радикалов O_2^- не сопровождалось ростом Zn^+ , что исключает уменьшение интенсивности сигнала за счет десорбции кислорода. Скорость исчезновения O_2^- , рассчитанная по данным рис. 2, и скорость каталитической реакции, измеренная на этом образце при 100° , приведены в табл. 1. Как видно, эти скорости близки между собой.

На образце ZnO II из-за сильного фонового поглощения не удалось измерить скорость разложения поверхностных карбонатов. Одновременное измерение скоростей катализа, разложения поверхностных карбонатов и исчезновения ион-радикалов O_2^- было проведено на ZnO III. Методика

экспериментов была такой же, как и на образцах ZnO I и ZnO II. Измерения проводились при 100° и давлениях кислорода 5 и CO — 10 тор. Результаты опытов, приведенные в табл. 1, показывают, что и на этом образце наблюдается хорошее соответствие между скоростями катализа, распада поверхностных карбонатов и исчезновения ион-радикалов O_2^- .

Полученные результаты позволяют представить механизм окисления окиси углерода и сделать некоторые выводы о причине низкой энергии активации ассоциативного механизма реакции.

Предполагаемый механизм реакции изображен на схеме (рис. 3)*. Первой стадией реакции является образование поверхностного карбоната, которое в исследованных условиях протекает достаточно быстро, очевидно, вследствие энергетической выгоды этого процесса, так как частичный разрыв связей кислород — катализатор компенсируется энергией образования карбоната. Далее в случае восстановления происходит термическое разложение поверхностных карбонатов, которое является относительно менее выгодным процессом и может быть даже эндотермическим, если прочность связи углерода с поверхностным кислородом достаточно велика. Вследствие этого энергия активации реакции будет достаточно большой, а скорость, соответственно, низкой. Энергия, выделяемая в заключительной стадии реокисления катализатора, не используется в трудной стадии реакции и будет рассеиваться в виде тепла.

Однако в ассоциативном механизме картина меняется. Разложение карбонатов становится энергетически более выгодным, так как разрыв связей

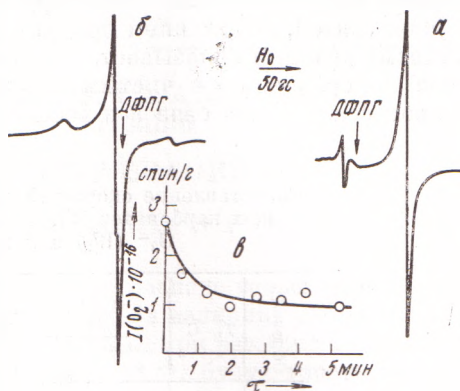


Рис. 2. Спектры э.п.р. ZnO II после адсорбции CO при 80° (а) и последующей адсорбции кислорода при 25° (б), исчезновение ион-радикалов O_2^- при 100° С (в)

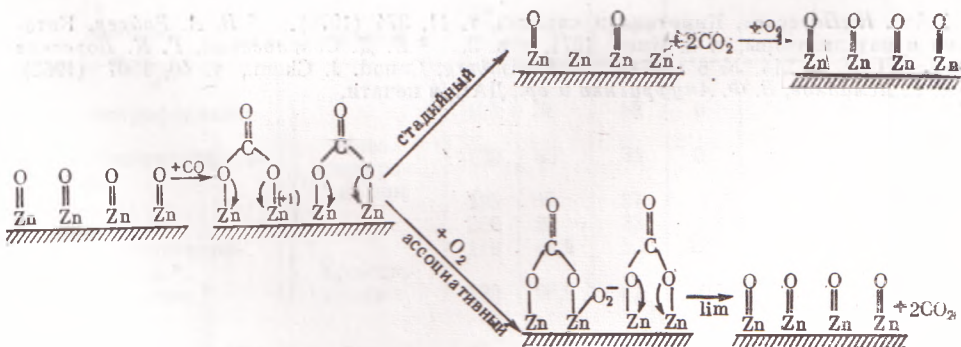


Рис. 3. Схема протекания реакции по стадийному и ассоциативному механизмам

металл — кислород карбоната компенсируется одновременным образованием новых связей металл — кислород, при окислении поверхностных восстановленных ионов металла. Лимитирующей стадией с разложением карбонатов

* Для простоты на схеме карбонаты изображены только в виде бидентатных структур. Круглыми стрелками показан сдвиг электронной плотности. Первой стадией образования карбонатов может предшествовать, как показано ранее (5), стадия комплексообразования, однако здесь мы этот вопрос рассматривать не будем.

и окислением поверхностных ионов предшествует перенос электрона на молекулу кислорода, который является достаточно быстрым процессом. Выше упоминалось, что перенос электрона происходит уже при комнатной температуре и даже при температуре жидкого азота (⁵).

Далее идет собственно лимитирующая стадия реакции с полной перестройкой связей, выделением продукта и окислением поверхности. Анализ механизма реакции показывает, что ускорение реакции в присутствии кислорода по сравнению с чистым восстановлением происходит потому, что для процесса разрыва связей и восстановления катализатора используется

Таблица 1

Сопоставление скоростей разложения поверхностных карбонатов W_1 , исчезновения радикалов O_2^- (W_2) и катализа (W_3)

Образец	$T_1, ^\circ C$	$\frac{1/2 W_1}{CO_3}$ см ² ·сек	$W_2, \frac{O_2^-}{\text{см}^2 \cdot \text{сек}}$	$W_3, \frac{\text{молек. } O_2}{\text{см}^2 \cdot \text{сек}}$
I	150	$0,7 \cdot 10^{10}$	—	$0,5 \cdot 10^{10}$
II	100	—	$1,6 \cdot 10^9$	$1,2 \cdot 10^9$
III	100	$0,8 \cdot 10^9$	$0,5 \cdot 10^9$	$0,7 \cdot 10^9$

свободная энергия процесса окисления катализатора, т. е. происходит своеобразное сопряжение процессов окисления-восстановления катализатора, приводящее к резкому увеличению скорости образования продукта реакции.

В заключение отметим, что подобного типа механизмы представляются вероятными в каталитических реакциях ферментов окислительно-восстановительного действия.

Институт катализа
Сибирского отделения Академии наук СССР
Новосибирск

Поступило
27 XI 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. К. Боресков, Кинетика и катализ, т. 11, 374 (1970). ² В. А. Ройтер, Катализ и катализаторы, т. 8, Киев, 1971, стр. 3. ³ В. Д. Соколовский, Г. К. Боресков и др., ДАН, т. 214, № 6 (1974). ⁴ L. Amberg, Canad. J. Chem., v. 40, 1997 (1962). ⁵ Э. Г. Исмаилов, В. Ф. Ануфриенко и др., ДАН, в печати.