

А. В. ФЕСЕНКО, Г. П. КОРНЕЙЧУК

**ПРИМЕНЕНИЕ ИМПУЛЬСНОГО МИКРОКАТАЛИТИЧЕСКОГО
И ИЗОТОПНОГО МЕТОДОВ ДЛЯ ВЫЯСНЕНИЯ МЕХАНИЗМА
КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ ОКСИ УГЛЕРОДА НА ОКСИ
МЕДИ**

(Представлено академиком Г. К. Боресковым 20 VII 1971)

Выяснению роли кислорода окисных контактов в процессе каталитического окисления окиси углерода посвящен ряд исследований с привлечением кинетических и адсорбционных методов. Для этой же цели применялся также метод «меченых» атомов (¹⁻⁶). Однако из-за изотопного обмена кислородом между окислом и реагентами, а также несовершенства методики экспериментов и анализа изменения изотопного состава контакта авторы не смогли установить степень участия кислорода поверхности контакта в каталитическом процессе окисления СО на изученных окислах металлов. Исследования механизма реакции окисления окиси углерода на CuO и MnO_2 , обогащенных O^{18} , в работах (^{1, 2}) проводились в условиях стационарного протекания процесса катализа. Тот факт, что в этих работах не обнаружено изменения объемного изотопного состава катализатора можно объяснить тем, что в процессе катализа это изменение, возможно, затрагивает лишь поверхностный слой кислорода контакта.

С появлением импульсного микрокаталитического метода были изучены некоторые процессы в условиях минимального изменения состава катализатора за счет взаимодействия его с реакционной средой (⁷⁻⁹). При изучении этим методом процесса каталитического окисления СО в наших работах (^{3, 9}) было установлено, что на CuO скорости катализа и восстановления катализатора окисью углерода в широком интервале температур близки между собой. При этом было также показано, что в контакт вводится снятое с поверхности катализатора в процессе восстановления определенное количество кислорода. Результаты этих исследований указывают на то, что процесс окисления СО на CuO протекает с вовлечением кислорода катализатора.

Более однозначная информация о механизме окислительного катализа на окисных контактах может быть получена при применении импульсного микрокаталитического и изотопного методов. Это позволит непосредственно контролировать участие кислорода поверхности окисла в каталитическом процессе. Именно таким образом мы исследовали процесс окисления СО на CuO^* .

Методика экспериментов. Окись меди с изотопом O^{18} готовилась так же, как и в работе (²). Концентрация O^{18} в тяжелоокислородной воде составляла 9,8%. Полученный осадок, состоящий из CuO^* и NaCl , тщательно отмывался от NaCl при комнатной температуре. Затем CuO^* сушилась в вакууме при 10^{-2} тор, 60°C и после этого прогревалась в реакторе в токе тщательно очищенного от кислорода гелия при ступенчатом (с интервалом в 20°) подъеме температуры вплоть до 360° . Такая сушка проводилась для того, чтобы избежать изотопного обмена кислорода окисла с кислородом воды, которой проводилась промывка катализатора.

Удельная поверхность CuO^* составляла $10,4 \text{ м}^2/\text{г}$. Исследования проводились на микрокаталитической установке, описанной в работе (8). Импульс реакционной смеси после прохождения через контакт анализировался хроматографически и затем проводился изотопный анализ этого импульса на масс-спектрометре МХ 1302.

При анализе CO_2 измерялась высота пиков масс $\text{C}^{12}\text{O}^{16}\text{O}^{18}$ и $\text{C}^{12}\text{O}^{16}\text{O}^{16}$, соответственно равных 44 и 46, а при анализе O_2 — $\text{O}^{16}\text{O}^{16}$ и $\text{O}^{16}\text{O}^{18}$, соответственно равных 32 и 34.

Атомный процент тяжелого изотопа кислорода O^{18} в O_2 и в CO_2 рассчитывали по формуле

$$U = R \cdot 100 / (2 + 1,18R), \text{ ат.}\%$$

где R — отношение найденных высот пиков масс h_{34}/h_{32} для O_2 и h_{46}/h_{44} — для CO_2 . Суммарная ошибка масс-спектрометрических измерений пробы $\pm 5\%$.

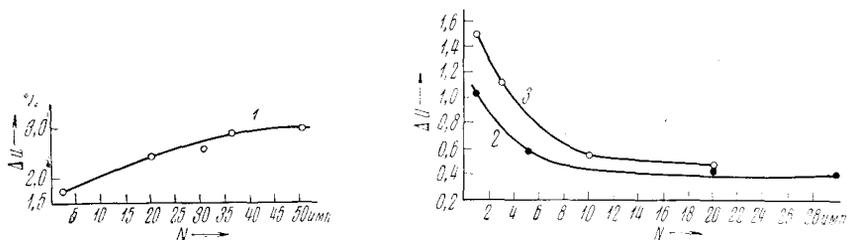


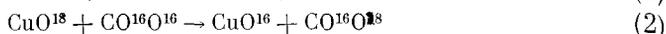
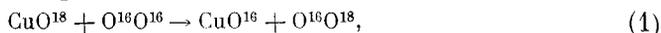
Рис. 1. Зависимость ΔU от номера подаваемой на контакт импульсами порции смеси 3% + He (1) и смесей 3% CO + воздух (2), чередование порций 3% CO + He и воздуха (3)

Все исследования проводились в одинаковых условиях: температура опыта 350° , объем импульса $5,53 \text{ см}^3$; навеска CuO^* в каждом опыте составляла $0,5 \text{ г}$.

Результаты опытов и их обсуждение. Для установления изотопного состава кислорода в CuO^* на образец подавались импульсами порции смеси CO с гелием. В условиях проведения экспериментов окись углерода из импульса со смесью такого состава полностью превращалась в CO_2 . На рис. 1, 1 представлена зависимость ΔU (изменение, соответствующее содержанию O^{18} (в ат.%) сверх природного, которое равно $0,2\%$) от номера импульса. Из рис. 1 видно, что изотопный состав кислорода при постепенном снятии его с поверхности катализатора меняется. Принимая, что на 1 м^2 поверхности окиси меди находится 10^{19} атомов кислорода, из данных рис. 1 можно приблизительно оценить, что содержание «тяжелого» кислорода в 4-м монослое выше чем в 1-м (на 65%).

Изменение изотопного состава кислорода окиси меди, по мере снятия нескольких монослоев с поверхности контакта, а также тот факт, что содержание тяжелого кислорода в окисле не соответствует его концентрации в исходной тяжелокислородной воде, можно объяснить тем, что при приготовлении катализатора несмотря на все предосторожности все же произошел некоторый изотопный обмен с «легким» кислородом (очевидно, при сушке отмытого от NaCl образца), причем наиболее обедненными «тяжелым» кислородом оказались верхние слои кислорода окисла.

Для оценки возможности изотопного обмена между кислородом контакта и реагентами по уравнению



были поставлены следующие опыты: через образец CuO^* ($m = 0,5 \text{ г}$) при 350° пропускали импульсами порции воздуха. При этом было установлено, что наблюдается незначительный гетерообмен по уравнению (1). Из пяти опытов $\Delta U_{\text{средн}}$ составляет лишь $0,029\%$.

Для проверки возможности обмена по (2) были поставлены опыты с подачей на CuO^* импульсами порций смеси 3% CO и гелия. И в этом случае из пяти опытов $\Delta U_{\text{средн}}$ составляло 0,029%. Таким образом, установлено, что изотопный обмен по уравнениям (1) и (2) был незначительным.

При стадийном протекании процесса каталитического окисления окиси углерода на окиси меди, обогащенной изотопом O^{18} , при прохождении через катализатор импульсов со смесью 3% $\text{CO} + \text{воздух}$ следовало ожидать наличия в продукте реакции $\text{CO}^{18}\text{O}^{18}$.

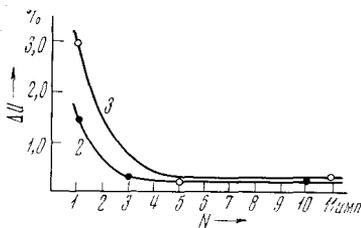
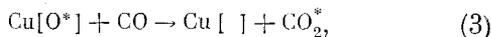


Рис. 2. Зависимость ΔU от номера подаваемой на контакт (состава, соответствующего 50 имп. на рис. 1) импульсами порции смесей. Обозначения те же, что на рис. 1

Учитывая, что в процессе катализа может принимать участие в основном кислород поверхностного слоя катализатора, по мере прохождения импульсов со смесью состава 3% $\text{CO} + \text{воздух}$ содержание $\text{CO}^{18}\text{O}^{18}$ в контактных газах должно уменьшаться. Из кривой 2 рис. 1 ясно видно, что кислород поверхности катализатора принимает участие в каталитическом процессе окиси углерода на окиси меди.

Стадийная схема этого процесса может быть представлена уравнениями:



Разделив опытным путем исследуемую реакцию на стадии (3) и (4), попеременно подавая на катализатор импульсы со смесью 3% $\text{CO} + \text{He}$ и импульс воздуха (с минимально возможным интервалом времени между ними), можно было ожидать изменения изотопного состава CO_2 в зависимости от числа прошедших импульсов. Эта зависимость наблюдается и показана на рис. 1, 3. На рис. 2 представлены те же зависимости на образцах катализатора, с которого предварительно было удалено приблизительно 4 монослоя кислорода, т. е. на тех образцах, изотопный состав поверхностного кислорода которых соответствовал точке a' на рис. 1.

Резкое уменьшение количества O^{18} на поверхности контакта (рис. 1, 2, 3 и 2) при подаче на него реакционной смеси подтверждает ранее высказанное предположение, что процесс катализа идет главным образом на поверхности контакта. Глубоко расположенные в кристаллической решетке окиси меди O^{18} практически не вовлекаются в процесс катализа.

Из приведенных данных следует, что процесс каталитического окисления окиси углерода на окиси меди протекает с участием кислорода поверхности катализатора, т. е. может быть описан стадийной схемой катализа.

Выражаем благодарность Е. И. Слензак за проведение масс-спектрометрических измерений.

Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского
Академии наук УССР
Киев

Поступило
12 VII 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ф. М. Вайнштейн, Г. Я. Туровский, ДАН, **72**, 297 (1950). ² Г. Я. Туровский, Ф. М. Вайнштейн, ДАН, **78**, 1173 (1951). ³ S. Nakata, J. Chem. Soc. Japan, **63**, 41 (1942). ⁴ T. Titani, S. Nakata, A. Konome, Bull. Chem. Soc. Japan, **17**, 288 (1942). ⁵ K. Hirota, J. Kera, S. Teratani, J. Phys. Chem., **72**, 3133 (1968). ⁶ Э. Винтер, Катализ. Исследования поверхности катализаторов, ИЛ, 1960. ⁷ P. Ieru, V. Wichterlova, I. Tichy, Proc. 3-rd Congress on Catalysis, **1**, Amsterdam, 1965, p. 199. ⁸ А. В. Фесенко, Г. П. Корнейчук, В. Г. Высоченко, Сборн. Катализ и катализаторы, **8**, Киев, 1971, стр. 7. ⁹ А. В. Фесенко, Г. П. Корнейчук, В. Г. Высоченко, Кинетика и катализ, **13**, 237 (1972).