

УДК 541.128+641.57

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. А. ЧИГРИНА, академик Г. К. БОРЕСКОВ, Т. М. ЮРЬЕВА,
Т. Х. ШОХИРЕВА, В. Ф. АНУФРИЕНКО, Н. Г. МАКСИМОВ

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКИСНЫХ ЖЕЛЕЗОМАГНИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В ОТНОШЕНИИ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ВОДОРОДА

В данной работе исследованы каталитические свойства системы железомagneйных окисных катализаторов в широком интервале концентраций в отношении реакции окисления водорода.

Методика эксперимента. Катализаторы готовили прогреванием в токе воздуха при 400, 500, 700° С совместно осажденных гидроокисей магния и трехвалентного железа. Осаждение проводили из раствора азотнокислых солей раствором аммиака при pH $11,3 \pm 0,3$. В образцах, прокаленных при 500°, контролировали содержание Fe^{2+} и Fe^{3+} колориметрически (1). Двухвалентное железо в образцах обнаружено не было. Содержание трехвалентного железа составляло 0,015; 0,036; 0,15; 0,29; 0,70; 2,7; 8,2 ат.%. Поверхность измеряли низкотемпературной адсорбцией аргона и вычисляли по методу БЭТ. Рентгеновские исследования проводили на аппарате ДРОН-1 с использованием медного излучения. Параметр решетки рассчитывали по положению линии (222)*. Спектры э.п.р. снимали на спектрометре JES-3BQ. Значения g -факторов определяли с использованием эталонаДФПГ. Магнитную восприимчивость измеряли на магнитных весах Фарадея при нескольких значениях напряжения поля для 77 и 293° К.

Каталитическую активность определяли в проточно-циркуляционной установке при атмосферном давлении с вымораживанием воды (2). Начальную концентрацию водорода в кислороде варьировали от 4 до 0,5 об.%. Использовали образцы, прокаленные при 500° С, зернением 0,5–1,0 мм.

Атомную каталитическую активность (а.к.а.) рассчитывали при допущении равенства концентрации железа в объеме и на поверхности. Количество катионов на 1 м² принималось равным $1,28 \cdot 10^{19}$. Для образцов до 0,15 ат.% из скорости реакции твердого раствора вычитали скорость реакции для окиси магния с учетом ее доли в твердом растворе.

1. Фазовый состав образцов и распределение ионов железа. В спектрах э.п.р. для железомagneйных катализаторов, прогретых при 500° С, наблюдается сигнал, представляющий симметричную линию с $g=2,00$ с боковыми спутниками (рис. 1). Он обусловлен изолированными ионами Fe^{3+} в полях октаэдрической симметрии, т.е. ионами Fe^{3+} в твердом растворе замещения на основе окиси магния (3). В образцах, содержащих 0,29–0,7 ат.% железа, по мере увеличения содержания железа наблюдается постепенное нарастание неоднородности сигнала за счет уширения (4) на крыльях до 1300–1500 э. Это уширение может быть вызвано как искажением октаэдрического окружения ионов Fe^{3+} , которое связано с катионными вакансиями, появившимися благодаря разному валентному состоянию ионов железа и магния, так и появлением обменных взаимодействий между магнитно-неэквивалентными ионами Fe^{3+} . Неэквивалентность ионов Fe^{3+} определяется наличием катионных вакансий. Од-

* Авторы благодарны Л. М. Плясовой за проведение рентгеновских исследований и А. Головину за помощь в определении магнитной восприимчивости.

нако искажение октаэдрического окружения ионов Fe^{3+} должно было привести к расщеплению S -состояния Fe^{3+} в этом искаженном кристаллическом поле (появлению значительных термов D и E), чего на опыте не наблюдается. Поэтому уширение можно рассматривать как наложение широкого сигнала, являющегося результатом наличия магнитных взаимодействий между неэквивалентными ионами Fe^{3+} , расположенными во второй координационной сфере по отношению друг к другу.

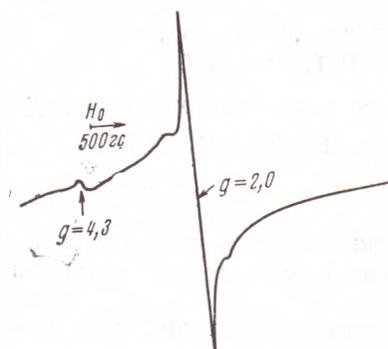


Рис. 1. Спектр э.п.р. ионов Fe^{3+} в окиси магния

С увеличением концентрации железа, начиная с 0,7 ат.%, становится заметным уширение спектра э.п.р. на крыльях на расстоянии 2000 э от центра линии. Появление широкого сигнала объясняется обменным взаимодействием между соседними близко расположенными неэквивалентными ионами Fe^{3+} . При увеличении содержания железа до 8 ат.% интенсивность широкого сигнала возрастает, а при дальнейшем росте концентрации железа сигнал сужается. Последнее можно объяснить появлением эквивалентных ионов в ассоциатах.

Образцы, прогретые при $500^\circ C$, не содержат примесей антиферромагнитной окиси

железа, поскольку константа Вейса была определена для всех изученных образцов равной $0 \pm 15^\circ K$.

Исследованные выше, прогретые при $500^\circ C$, образцы рентгеноаморфны, поэтому для рентгенографического анализа образцы чистой окиси магния и содержащие 0,7; 2,7 и 8,2 ат.% железа были прогреты при $700^\circ C$. В рентгенограммах образцов, содержащих 0,7 и 2,7 ат.% железа, наблюдается только фаза окиси магния. Параметр решетки уменьшается с увеличением концентрации железа ($a=4,2181 \text{ \AA}$ для окиси магния, $a=4,2100 \text{ \AA}$ для образца, содержащего 0,7 ат.% железа, $a=4,2085 \text{ \AA}$ для образца, содержащего 2,7 ат.% железа). Для образца, содержащего 8,2 ат.% железа, кроме фазы окиси магния с $a=4,2080 \text{ \AA}$, наблюдается фаза феррита магния, что находится в соответствии с данными э.п.р., согласно которым для образца, содержащего 8,2 ат.% железа, прогретого при 500° , появляются области с ионами Fe^{3+} , имеющими сильное обменное взаимодействие.

Таблица 1

Образец	молек. O_2 см ² ·сек при $400^\circ C$, 1 об.% H_2	А.к.а., (молек. O_2) (ион Fe -сек) при $400^\circ C$ · 10^2	E , ккал моль	Предэкспоненциальный множитель	Порядок реакции	Т-ра, $^\circ C$
MgO (5)	$3,0 \cdot 10^9$		31	$3,8 \cdot 10^{19}$		
Содержание железа, ат. %						
0,015	$3,9 \cdot 10^9$	2,0	22	$5,6 \cdot 10^{16}$	0,7	400—480
0,036	$2,2 \cdot 10^{10}$	4,7	22—24	$2,3 \cdot 10^{17}$	0,8	370—440
0,15	$2,1 \cdot 10^{10}$	1,1	19—20	$4,8 \cdot 10^{16}$	0,7	340—450
0,29	$8,7 \cdot 10^{10}$	2,4	17—19	$6,5 \cdot 10^{16}$	0,9	290—480
			10—11			
0,51	$1,1 \cdot 10^{11}$	1,6	18—19	$1,2 \cdot 10^{17}$	0,8	280—480
			10—11			
0,70	$3,3 \cdot 10^{11}$	3,7	18—19	$3,6 \cdot 10^{17}$	0,8	270—470
			10—11			
2,7	$4,2 \cdot 10^{11}$	1,2	19—20	$9,3 \cdot 10^{17}$	—	300—430
8,2	$1,35 \cdot 10^{12}$	1,3	21	$9,5 \cdot 10^{18}$	0,9	290—470
$MgFe_2O_4$ (4)	$1,6 \cdot 10^{12}$	0,2	19	$2,5 \cdot 10^{18}$	0,6	
Fe_2O_3	$8,6 \cdot 10^{12}$	0,7	21	$6,0 \cdot 10^{19}$	0,8	260—460

Таким образом, в изученных окисных железомagneзиевых катализаторах, прогретых при 500° , образуются твердые растворы замещения ионов Mg^{2+} на ионы Fe^{3+} в MgO . Железо в двухвалентном состоянии в исследованных образцах не обнаружено. В образцах с концентрацией железа не более 0,15 ат. % ионы Fe^{3+} изолированы настолько, что обменное взаимодействие между ними отсутствует. В образцах с концентрацией более 0,29 до 0,7 ат. % между ионами железа имеет место слабое обменное взаимодействие. Для более концентрированных образцов взаимодействие становится близким к взаимодействию в окиси железа.

2. Каталитические свойства. Экспериментальные результаты приведены в табл. 1 и на рис. 2. Скорость реакции при введении 0,015 ат. % железа возрастает по сравнению с окисью магния примерно в 2 раза. При дальнейшем увеличении содержания железа скорость реакции возрастает пропорционально концентрации железа, т.е. во всей изученной области концентраций железа атомная каталитическая активность сохраняет приблизительно постоянное значение, однако большее, чем а.к.а. для $MgFe_2O_4$ и Fe_2O_3 . Равномерность распределения ионов Fe^{3+} в объеме и на поверхности нами не изучалась, оценку атомной активности проводили, предполагая равномерное распределение. Поэтому вполне возможно, что различие в значениях а.к.а. для твердых растворов и для феррита магния и окиси железа является следствием некоторого обогащения поверхности ионами железа по сравнению с объемом.

Энергия активации реакции при введении в MgO всего 0,015 ат. % железа становится равной энергии активации для окиси железа и составляет 22 ккал/моль. При увеличении содержания железа энергия активации в области температур выше $370^\circ C$ сохраняется равной 18–20 ккал/моль. В области температур ниже 370° наблюдается уменьшение энергии активации до 10–11 ккал/моль для образцов, содержащих 0,29–0,7 ат. % железа.

Существенное изменение скорости реакции и энергии активации при введении всего 0,015 ат. % железа в окись магния позволяет считать, что каталитические свойства твердых растворов определяются свойствами введенного железа. Как обсуждалось выше, в изученных образцах ионы железа находятся в трех различных состояниях: изолированные, в которых отсутствует магнитное взаимодействие, ионы со слабым взаимодействием и ионы, имеющие в ближайшем окружении ионы железа и обладающие сильным обменным взаимодействием. Каталитические свойства ионов в этих состояниях в области температур выше 370° одинаковы. При малых содержаниях железо стабилизировано в виде изолированных ионов Fe^{3+} . Следовательно, свойства реагирующего кислорода, в частности прочность связи кислорода, определяются ионом железа. Очевидно, картина существенно не меняется, когда появляется один или несколько соседних ионов железа, между которыми имеет место сильное магнитное взаимодействие. Появление ионов железа, магнитное взаимодействие между которыми есть, но слабое, приводит, по-видимому, к появлению слабосвязанного кис-

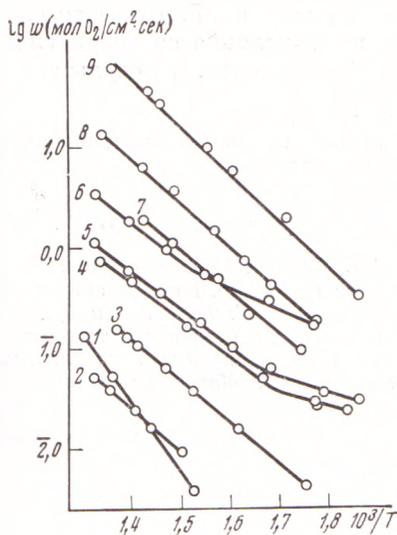


Рис. 2. Зависимость удельной скорости реакции от температуры для железомagneзиевых катализаторов. 1 — MgO ; 2–8 — содержание Fe^{3+} в MgO (в ат. %): 2 — 0,015, 3 — 0,15, 4 — 0,29, 5 — 0,51, 6 — 0,70, 7 — 2,7, 8 — 8,2; 9 — Fe_2O_3

лорода, осуществляющего окисление с низкой энергией активации. Поскольку этих ионов мало, в области высоких температур вклад их в общую активность незначителен.

Таким образом, в твердых растворах окиси железа и окиси магния стабилизируются ионы Fe^{3+} , магнитное взаимодействие между которыми возрастает с увеличением концентрации железа. Каталитические свойства ионов железа в твердом растворе близки для изолированного и ассоциированного состояний. Ионы со слабым магнитным взаимодействием обеспечивают окисление со значительно более низкой энергией активации, по всей вероятности, в результате появления слабосвязанного кислорода.

Институт катализа
Сибирского отделения Академии наук СССР
Новосибирск

Поступило
14 XII 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ *Е. Сендел*, Колориметрические методы определения следов металлов, М., 1964, стр. 483; *Г. Шарло*, Методы аналитической химии, М.-Л., 1965, стр. 625. ² *Т. В. Андрушкевич, Г. К. Боресков и др.*, Кинетика и катализ, т. 9, 595 (1968). ³ *В. Лоу*, Параманитный резонанс в твердых телах, ИЛ, 1961. ⁴ *В. В. Поповский, Г. К. Боресков и др.*, Кинетика и катализ, т. 12, 979 (1971). ⁵ *Л. П. Давыдова, В. В. Поповский и др.*, Сообщения по кинетике и катализу, т. 1, 1973.