

УДК 541.128:641.57

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Л. И. КУЗНЕЦОВА, академик Г. К. БОРЕСКОВ, Т. М. ЮРЬЕВА,
В. Ф. АНУФРИЕНКО, Н. Г. МАКСИМОВ

**КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКИСНЫХ КОБАЛЬТМАГНИЕВЫХ
КАТАЛИЗАТОРОВ В ОТНОШЕНИИ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ
ВОДОРОДА**

В настоящей работе изучены каталитические свойства твердых растворов закиси кобальта в окиси магния в широком интервале концентраций в отношении реакции окисления водорода. Ранее каталитические свойства этих твердых растворов изучались в отношении реакции разложения закиси азота (1). Авторами показано, что каталитическая активность на ион кобальта увеличивается с разбавлением, наблюдаемая энергия активации изменяется от 17 ккал/моль для более разбавленных твердых растворов, до 29 ккал/моль для более концентрированных и закиси кобальта.

Катализаторы. Кобальтмагниево-окисные катализаторы с содержанием кобальта 0,05; 0,1; 0,5; 1,0; 5,0; 10,0; 25,0; 55,0; 75,0 ат.% были приготовлены разложением смеси нитратов при 500°С в течение 4 час., затем прокалены при 1200° в течение 120 час. на воздухе. Содержание кобальта контролировали спектрофотометрически по методике, описанной в (2).

Удельные поверхности образцов, измеренные по низкотемпературной адсорбции аргона и рассчитанные по методу БЭТ, представлены в табл. 1.

Реакцию каталитического окисления водорода изучали в проточно-циркуляционной установке при атмосферном давлении с вымораживанием продукта реакции (3). Начальную концентрацию водорода в кисло-

Таблица 1

Катализатор Co, Mg, x O, ат. % Co	Площадь, м ² /г	У.к.а. * при 467°	K ₀ при 467°	А.к.а., молек. H ₂ /сек.ион			E, ккал/моль	Порядок ре- акции n _{H₂}	Интервал температур, °C
				при 467°	при 550°	при 350°			
0	9,0	1,1 · 10 ¹¹	7,3 · 10 ¹⁹	—	—	—	30	1	487—583
0,05	8,0	2,7 · 10 ¹¹	1,8 · 10 ²⁰	2,6 · 10 ⁻¹	19,9	7,0 · 10 ⁻³	30	0,7	473—547
0,1	7,0	5,5 · 10 ¹¹	4,7 · 10 ¹⁹	3,5 · 10 ⁻¹	24,0	5,2 · 10 ⁻⁴	27	0,6	436—541
0,5	8,0	3,9 · 10 ¹²	3,9 · 10 ¹⁹	5,4 · 10 ⁻¹	23,0	7,5 · 10 ⁻⁴	24	0,7	317—519
1,0	4,5	4,3 · 10 ¹²	2,5 · 10 ¹⁹	3,4 · 10 ⁻¹	12,5	6,2 · 10 ⁻⁴	23	0,7	387—487
5,0	4,0	1,5 · 10 ¹³	1,1 · 10 ¹⁹	2,4 · 10 ⁻¹	5,5	1,0 · 10 ⁻³	20	0,8	384—494
10,0	1,0	4,2 · 10 ¹³	8,0 · 10 ¹⁸	3,3 · 10 ⁻¹	5,4	2,4 · 10 ⁻³	18	0,9	380—489
25,0	0,7	9,0 · 10 ¹³	2,0 · 10 ¹⁸	5,0 · 10 ⁻¹	5,2	8,2 · 10 ⁻³	15	0,9	312—520
55,0	0,3	2,6 · 10 ¹⁴	9,0 · 10 ¹⁸	3,8 · 10 ⁻¹	4,0	6,1 · 10 ⁻³	15	0,9	289—426
75,0	0,3	9,6 · 10 ¹⁴	1,7 · 10 ²⁰	6,9 · 10 ⁻¹	7,2	1,1 · 10 ⁻³	15	0,8	310—424
MgCo ₂ O ₄	30,0	1,0 · 10 ¹⁶	2,5 · 10 ²⁰	8,0	8,4 · 10 ¹	1,3 · 10 ⁻¹	15	0,9	134—240
Co ₃ O ₄	—	2,9 · 10 ¹⁶	7,3 · 10 ²⁰	22,7	2,4 · 10 ²	3,7 · 10 ⁻¹	15	0,6—1,0	95—150

* У.к.а. выражено в молек. H₂/см²·сек.

те варьировали от 0,5 до 4 об.%. Для испытаний использовали образцы зернением 0,5–1,0 мм. Спектры э.п.р. снимали на спектрометре JES-3BQ при 77° К. Значения g -факторов и констант с.т.с. определяли сопоставлением с эталоном ДФПГ. Рентгенофазовые исследования катализаторов проводили на аппарате ДРОН-1 с использованием отфильтрованного медного излучения. Параметр решетки рассчитывали по положению линии (420)*.

Фазовый состав и распределение ионов кобальта в окиси магния. Для всех исследованных образцов до содержания 10 ат. % в спектрах э.п.р. наблюдается только сигнал с $g=4,278$, $A=97,8 \cdot 10^{-4}$ см⁻¹. Для образцов, содержащих 0,05 и 0,1 ат. % кобальта, в центре линии имеет место перегиб, обусловленный с.т.с. от ядер кобальта ($I=7/2$). С ростом содержания кобальта появляется неоднородное уширение сигнала э.п.р. Наблюдаемый спектр э.п.р. с $g=4,278$ характеризуется изолированными ионами двухвалентного кобальта, находящиеся в октаэдрическом поле, т. е. ионы твердого раствора замещения Mg^{2+} в окиси магния (4, 5).

Если предположить, что распределение ионов Co^{2+} в окиси магния подчиняется статистическому закону, то доля ионов Co^{2+} , не имеющих в ближайшем координационном окружении кобальта, т. е. изолированных ионов, равна $(1-p)^{18}$, где p — доля ионов кобальта в катионной подрешетке окиси магния (рис. 1). Точки соответствуют интенсивности сигнала э.п.р. ионов Co^{2+} твердого раствора замещения, отнесенной к содержанию кобальта. Как видно из рисунка, ионы кобальта распределены достаточно точно по статистическому закону.

Образование твердых растворов подтверждается рентгенофазовыми исследованиями: для всех катализаторов наблюдается только одна фаза окиси магния, параметр решетки линейно возрастает с увеличением концентрации кобальта (рис. 2). Гомогенность образцов сохраняется и после испытания их в реакции окисления водорода.

Каталитическая активность. Экспериментальные результаты приведены в табл. 1. Изменение удельной каталитической активности (у.к.а.) при 467° и энергии активации реакции окисления водорода для окисных кобальтмагниевого катализаторов в зависимости от состава показаны на рис. 3. У.к.а. твердых растворов увеличивается с возрастанием содержания кобальта и для образца с содержанием кобальта 25 ат. % у.к.а. увеличивается в 800 раз по сравнению с у.к.а. окиси магния. Энергия активации реакции по мере увеличения содержания кобальта в катализаторах уменьшается с 30 ккал/моль для образца с 0,05 ат. % до 15 ккал/моль для образца, содержащего 25 ат. %. Дальнейшее увеличение содержания кобальта не приводит к изменению энергии активации. Порядок реакции по водороду составляет 0,7–0,9 для всех составов.

Атомную каталитическую активность (а.к.а.) рассчитывали при допущении равенства концентрации кобальта в объеме и на поверхности. Количество катионов на 1 м² принималось равным $1,28 \cdot 10^{19}$. Для образцов до 0,1 ат. % из скорости реакции твердого раствора вычитали скорость реакции для окиси магния с учетом ее доли в твердом растворе. Для содержаний более 0,1 ат. % эта поправка не учитывалась. Зависимость атомной каталитической активности при 467° (кривая I) и 350° (кривая II) от содержания кобальта приведена на рис. 4. Как видно, а.к.а. твердого раствора при 467° сохраняется постоянной, при 350° возрастает приблизительно на порядок в интервале концентраций от 0,05 до 25 ат. % кобальта. Поскольку закись кобальта в условиях реакции окисляется до закиси-окиси кобальта, то получить значение стационарной

* Авторы благодарят Л. М. Плясову за проведение рентгеновских исследований.

каталитической активности для CoO не удалось. А.к.а. Co_3O_4 и MgCo_2O_4 более чем на порядок выше, чем а.к.а. твердого раствора.

Предэкспоненциальный множитель K_0 , рассчитанный из у.к.а. при 467° и наблюдаемой энергии активации, снижается с увеличением концентрации кобальта в катализаторе (табл. 1).

Обсуждение результатов. При малых содержаниях кобальт с окисью магния образует твердый раствор замещения и находится практически полностью в виде изолированных ионов Co^{2+} . Атомная каталитическая активность этих ионов кобальта ниже атомной активности кобальта в форме кобальтита магния и Co_3O_4 соответственно в 30 и 90 раз, а энергия активации значительно выше 30 вместо 15 ккал/моль. Это, вероятно, вызвано увеличенной энергией связи кислорода в твердых растворах и затруднением протекания на изолированных ионах Co^{2+} стадий

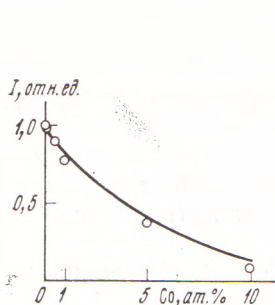


Рис. 1

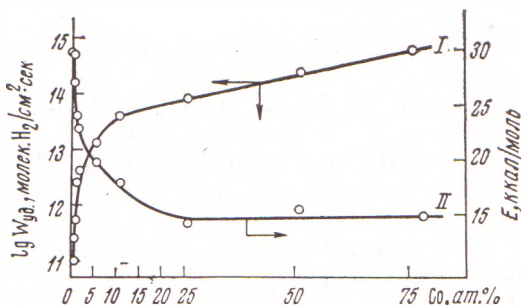


Рис. 3

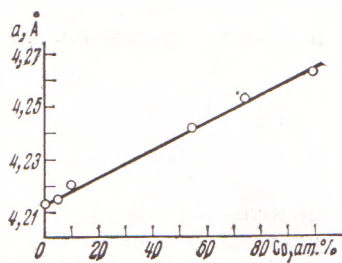


Рис. 2

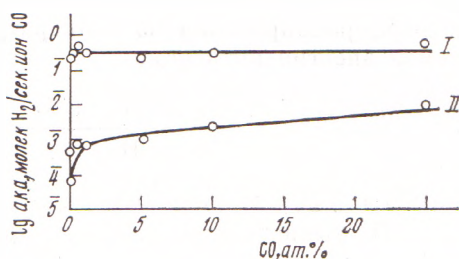


Рис. 4

Рис. 1. Зависимость интенсивности сигнала э.п.р. ионов Co^{2+} , отнесенной к содержанию кобальта, от концентрации твердого раствора. Кривая рассчитана по формуле $(1-p)^{18}$

Рис. 2. Зависимость параметра решетки окиси магния от концентрации введенного кобальта

Рис. 3. Зависимость удельной каталитической активности при 467°C и $C_{\text{H}_2} = 1$ об. % (I) и энергии активации реакции (II) от содержания кобальта

Рис. 4. Атомная каталитическая активность при 467°C (I) и 350°C (II) для кобальтмагниевого катализатора

восстановления и окисления катализатора, связанных с переходом нескольких электронов. С увеличением концентрации кобальта энергия активации снижается и при 25 ат. % достигает 15 ккал/моль. А.к.а. при 467° по мере увеличения содержания кобальта сохраняется приблизительно постоянной, при более высоких температурах снижается, а в области более низких температур возрастает. Можно предположить, что с повышением концентрации кобальта появляются в возрастающем количестве ассоциаты ионов кобальта, обладающие повышенной а.к.а.

Таблица 2

Содержание Co, ат. %	b	W_1	W_2	a_1	a_2
0,05	0	$2,7 \cdot 10^{11}$	0	$1,7 \cdot 10^{20}$	0
0,1	0,25	$4,4 \cdot 10^{11}$	$1,1 \cdot 10^{11}$	$2,8 \cdot 10^{20}$	$2,6 \cdot 10^{15}$
0,5	0,67	$2,1 \cdot 10^{12}$	$1,4 \cdot 10^{12}$	$1,3 \cdot 10^{21}$	$3,3 \cdot 10^{15}$
1,0	0,88	$2,3 \cdot 10^{12}$	$2,0 \cdot 10^{12}$	$1,5 \cdot 10^{21}$	$4,7 \cdot 10^{16}$
5,0	2	$5,0 \cdot 10^{12}$	$1,0 \cdot 10^{13}$	$3,2 \cdot 10^{21}$	$2,3 \cdot 10^{17}$
10,0	4	$8,4 \cdot 10^{12}$	$3,4 \cdot 10^{13}$	$5,3 \cdot 10^{21}$	$8,0 \cdot 10^{17}$
25,0	—	—	$9,0 \cdot 10^{13}$	—	$2,0 \cdot 10^{18}$
55,0	—	—	$2,6 \cdot 10^{14}$	—	$6,7 \cdot 10^{18}$
75,0	—	—	$6,6 \cdot 10^{14}$	—	$1,9 \cdot 10^{19}$
Co ₃ O ₄	—	—	$2,9 \cdot 10^{16}$	—	$7,4 \cdot 10^{20}$

и ведущие окисление водорода с энергией активности около 15 ккал/моль.

Вероятно также, что по мере увеличения концентрации кобальта, появляются ионы Co^{3+} , свойства которых близки к свойствам кобальта в кобальтитах. Их содержание, по-видимому, отвечает квазиравновесному состоянию катализатора и может зависеть от способа получения. Количество этих центров можно приблизительно оценить по изменению значений наблюдаемой энергии активации.

Наблюдаемая скорость реакции W может быть представлена в виде двух слагаемых W_1 и W_2 , определяемых разными центрами:

$$W = a_1 e^{-E_1/RT} + a_2 e^{-E_2/RT}.$$

После дифференцирования по температуре получим выражения для наблюдаемой энергии активации:

$$E = \frac{E_1 W_1 + E_2 W_2}{W_1 + W_2} = \frac{E_1 + b E_2}{1 + b},$$

где $b = W_2/W_1$, $E_1 = 30$ ккал/моль, $E_2 = 15$ ккал/моль, $b = (30 - E)/(E - 15)$. Зная E и W , вычисляем W_1 , W_2 , a_1 , a_2 . Результаты расчета приведены в табл. 2.

Такой весьма приближенный расчет показывает, что содержание активных центров, обладающих энергией активации 15 ккал/моль, незначительно (a_1 больше a_2 в среднем по 4 порядка).

Таким образом, в твердых растворах закиси кобальта в окиси магния, содержащих малые концентрации кобальта, ионы кобальта стабилизируются преимущественно в виде изолированных ионов Co^{2+} . Каталитические свойства этих ионов существенно отличаются от свойств кобальта в кобальтитах.

Институт катализа
Сибирского отделения Академии наук СССР
Новосибирск

Поступило
14 XII 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ A. Cimino, F. Pepe, J. Catalysis, v. 25, 232 (1972). ² С. Ю. Файнберг, Анализ руд цветных металлов, М., 1953, стр. 344. ³ Т. В. Андрушкевич, Г. К. Борсков и др., Кинетика и катализ, т. 9, 595 (1963). ⁴ W. Low, Phys. Rev., v. 109, 256 (1958). ⁵ W. Low, R. S. Rubins, Paramagnetic Resonance, v. 1, № 4, 1963, p. 79.