

УДК 541.128

КАТАЛИЗ ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА В МОЛЕКУЛЯРНОМ КИСЛОРОДЕ И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ

Г. К. Боресков и Л. А. Касаткина

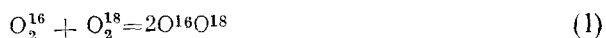
В обзоре обсуждаются вопросы кинетики и механизма изотопного обмена в молекулярном кислороде на твердых катализаторах. Приведены экспериментальные данные по гомомолекулярному обмену кислорода на окислах и металлах. Рассмотрена связь каталитической активности окислов в отношении обмена кислорода с их активностью в отношении других реакций окисления. Высказано мнение, что исследование реакции изотопного обмена молекулярного кислорода является полезным методом выяснения природы промежуточных форм взаимодействия кислорода с поверхностью катализатора. Активность в отношении обмена может служить характеристикой общей реакционной способности кислорода и быть использована для раскрытия закономерностей подбора катализаторов реакций окисления.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1462
II. Кинетика изотопного обмена в молекулярном кислороде	1463
III. Экспериментальные данные по изотопному обмену в молекулярном кислороде на твердых катализаторах	1466
IV. Связь каталитической активности окислов в отношении обмена кислорода с активностью в отношении других реакций окисления	1482
V. Участие кислорода окисных катализаторов в реакциях окисления	1486

I. ВВЕДЕНИЕ

Обмен атомами между молекулами кислорода (гомомолекулярный изотопный обмен)



является простейшей химической реакцией с участием кислорода. Она очень удобна в качестве модельной реакции при изучении закономерностей подбора катализаторов, так как ее протекание не сопровождается изменением химического состава реакционной смеси. Закономерности протекания реакции гомомолекулярного изотопного обмена позволяют судить о характере связи кислорода на поверхности катализаторов и могут быть полезны для выяснения механизма реакций каталитического окисления. Как известно, аналогичная реакция изотопного обмена в молекулярном водороде явилась предметом очень большого числа экспериментальных работ и сыграла важную роль в выяснении механизма реакций гидрогенизационного катализа.

Изучение гомомолекулярного обмена в кислороде началось сравнительно недавно. Только в 1954 г. Винтером были опубликованы первые результаты изучения этой реакции на окислах магния и цинка¹, а в дальнейшем и на некоторых других окислах². Результаты первых работ обсуждены в обзоре Винтера³. Там же дано сопоставление полученных данных со скоростью изотопного обмена молекулярного кислорода с кислородом этих окислов, скоростью адсорбции и каталитической

активностью в отношении реакций окисления CO и разложения N_2O . В последующие годы ряд работ по изучению гомомолекулярного обмена в кислороде был опубликован советскими исследователями⁴⁻³². Ведутся исследования и за рубежом³³⁻³⁷.

В настоящем обзоре сделана попытка обобщить полученные до сих пор данные и рассмотреть различные возможности связи между активностью различных катализаторов в отношении реакции гомомолекулярного обмена кислорода и в отношении других реакций окисления, включающих переход атомов кислорода между молекулами реагирующих веществ.

II. КИНЕТИКА ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА В МОЛЕКУЛЯРНОМ КИСЛОРОДЕ

1. Методика исследования

Наблюдение за протеканием реакции (1) осуществляется с помощью масс-спектрометра по изменению соотношения интенсивности пиков, отвечающих массам 32 (O_2^{16}), 34 ($O^{16}O^{18}$) и 36 (O_2^{18}). Винтер³ работал в статической системе с непрерывным отбором очень малой части реакционной смеси через тонкий капилляр в ионизационную камеру масс-спектрометра. В ряде исследований отбор проб газа на изотопный анализ производили периодически с помощью ампул, отделяемых от установки и переносимых к масс-спектрометру. Для надежного исключения диффузионных торможений, возможных при большой скорости обмена, целесообразно проводить исследование в циркуляционной системе⁶.

Изотопный обмен в молекулярном кислороде был исследован главным образом на окислах^{1-4, 6-10, 33, 34}, в меньшей степени — на металлах^{4, 5, 11, 20-22, 35, 36}. В случае окислов наряду с гомомолекулярным обменом возможен обмен молекулярного кислорода с кислородом окисла. В большинстве работ изотопный обмен в молекулярном кислороде на окислах исследовали в условиях равенства концентраций O^{18} в окисле (α_T) и газе (α). В работах^{9, 19, 28, 34} обмен в молекулярном кислороде исследовали в условиях одновременного протекания изотопного обмена между кислородом окисла и газовой фазы.

2. Кинетика изотопного обмена в молекулярном кислороде в отсутствие изотопного обмена с катализатором

Кинетика гомомолекулярного обмена кислорода в этом случае ($\alpha = \alpha_T$) описывается уравнением первого порядка. Например изменение концентрации молекул $O^{16}O^{18}$

$$\frac{dC_{34}}{d\tau} = Z \frac{S}{N_T} (C_{34}^* - C_{34}) - k(C_{34}^* - C_{34}) \quad (2)$$

где Z — общее число молекул кислорода любого изотопного состава, обменивавшихся атомами в единицу времени на единице поверхности катализатора; молекулы/см² сек; N_T — общее число молекул кислорода в газовой фазе; S — поверхность катализатора, см²; τ — время, сек.; C_{34}^* и C_{34} — доли молекул $O^{16}O^{18}$ при равновесии и в момент времени τ , соответственно. Интегрирование уравнения (2) дает

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_{34}^* - C_{34}^0}{C_{34}^* - C_{34}} \quad (2a)$$

Здесь C_{34}^0 — доля молекул $O^{16}O^{18}$ в начальный момент времени.

Уравнение (2) остается справедливым при любом механизме обмена³⁸. Природа механизма проявляется лишь в зависимости общего числа обменов Z от давления кислорода P_{O_2} и температуры T .

3. Кинетика обмена в молекулярном кислороде при одновременном изотопном обмене с кислородом катализатора

Для выяснения деталей механизма обмена во многих случаях полезно одновременное измерение скоростей обмена в молекулярном кислороде и изотопного обмена с кислородом катализатора. В этом случае $\alpha \neq \alpha_T$, и кинетика обмена усложняется.

Изотопный обмен с кислородом катализатора (например окисла) включает диссоциативную адсорбцию с образованием адсорбированных атомов или атомарных ионов, обмен этих адсорбированных атомов или ионов с ионами кислорода окисла и десорбцию в виде молекул⁷.

Изменение содержания O^{18} в газовой фазе за счет обмена с кислородом катализатора описывается уравнением

$$-\frac{d\alpha}{d\tau} = R \frac{S}{N_T} (\alpha - \alpha_T) = R' (\alpha - \alpha_T) \quad (3)$$

или в интегральной форме

$$R' = \frac{N_T}{N_T + N_T} \frac{1}{\tau} \ln \frac{\alpha^0 - \alpha^*}{\alpha - \alpha^*} \quad (3a)$$

Здесь R — общее число обменов между кислородом окисла и газовой фазы, *молекулы/см²·сек*; N_T — количество равнодоступного кислорода в окисле (молекул) α^0 , α^* , α — доли O^{18} в начальный момент времени, при равновесии и в момент времени τ .

Кинетика обмена в молекулярном кислороде при одновременно протекающем изотопном обмене с кислородом катализатора подробно рассмотрена в работе Музыкантова, Поповского и Борескова¹⁸. Возможны три кинетически различных варианта обмена.

1. Изотопный обмен в молекулярном кислороде (реакция 1) осуществляется без участия кислорода катализатора. В этом случае $\frac{d\alpha}{d\tau} = 0$,

а изменение концентрации молекул $O^{16}O^{18}$ описывается уравнением (2).

2. Обмен в молекулярном кислороде протекает с участием одного атома кислорода катализатора. Тогда

$$-\frac{d\alpha}{d\tau} = \frac{1}{2} k_2 (\alpha - \alpha_T) \quad (4)$$

и

$$\frac{dC_{34}}{d\tau} = k_2 [\alpha (1 - \alpha_T) + \alpha_T (1 - \alpha) - C_{34}] \quad (5)$$

3. Обмен в молекулярном кислороде протекает с участием двух атомов кислорода катализатора. При этом

$$-\frac{d\alpha}{d\tau} = k_3 (\alpha - \alpha_T) \quad (6)$$

и

$$\frac{dC_{34}}{d\tau} = k_3 [2\alpha_T (1 - \alpha_T) - C_{34}] \quad (7)$$

Если обмен может осуществляться одновременно по всем трем механизмам, то

$$-\frac{d\alpha}{d\tau} = \left(\frac{k_2}{2} + k_3 \right) (\alpha - \alpha_T) = R' (\alpha - \alpha_T) \quad (8)$$

$$\frac{dC_{34}}{d\tau} = k_1 [2\alpha(1-\alpha) - C_{34}] + k_2 [\alpha(1-\alpha_T) + \alpha_T(1-\alpha) - C_{34}] + k_3 [2\alpha_T(1-\alpha_T) - C_{34}] \quad (9)$$

$k_1 = \frac{Z_1 S}{N_r}$, $k_2 = \frac{Z_2 S}{N_r}$ и $k_3 = \frac{Z_3 S}{N_r}$, где Z_1 , Z_2 и Z_3 — количества молекул кислорода, молекулы/см²·сек, обменивающихся атомами по соответствующим механизмам.

Уравнение (9) можно преобразовать¹⁸, подставив в него значение α_T из (8) и введя новую переменную

$$y = 2\alpha(1-\alpha) - C_{34} = C_{34}^* - C_{34}$$

Эта переменная имеет физический смысл движущей силы изотопного обмена между молекулами кислорода. В отсутствие изотопного обмена с кислородом катализатора изменение доли молекул было бы пропорционально y .

Осуществив эту подстановку, уравнение (9) можно записать как

$$\frac{dy}{d\tau} = -ky + \varphi \left(\frac{d\alpha}{d\tau} \right)^2 \quad (10)$$

где

и

$$\varphi = \frac{8k_3}{(k_2 + 2k_3)^2} \text{ и } k = k_1 + k_2 + k_3$$

Для решения полученной системы дифференциальных уравнений нужно знать зависимость α_T от времени обмена. Эта зависимость может быть весьма сложной, так как определяется не только скоростью обмена поверхностных атомов кислорода катализатора, но и скоростью диффузии обменивавшихся атомов внутрь объема кристаллов катализатора. В общем виде задача решается лишь в некоторых частных случаях¹⁸.

Вообще говоря, постоянные обмена k_1 , k_2 и k_3 могут быть вычислены с помощью дифференциальных уравнений (8) и (10) по экспериментально найденным значениям $\frac{d\alpha}{d\tau}$ и $\frac{dC_{34}}{d\tau}$ при различных временах обмена. Надежные результаты таким путем могут быть получены лишь при большом числе измерений и их высокой точности.

Для выяснения роли отдельных механизмов удобно проводить исследование с образцами катализатора, содержащими минимальное количество O^{18} при высоком молярном содержании его в молекулярном кислороде. На рис. 1 представлены кривые изменения изотопного состава молекулярного кислорода при различных механизмах обмена в случае $\alpha_T \ll \alpha$. Если содержание изотопа O^{18} в обогащенном кислороде,

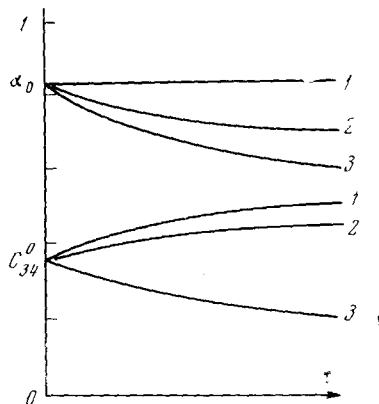


Рис. 1. Изменение изотопного состава молекулярного кислорода при различных механизмах обмена. Цифры при кривых указывают номер механизма обмена

из которого путем разбавления природным кислородом была приготовлена реакционная смесь, больше 50%, то в начальный момент $\alpha^0 > C_{34}^0$. Отсюда вытекает возможность выявления преобладающего механизма обмена по следующим качественным признакам:

- а) если $\left(\frac{d\alpha}{d\tau}\right)_{\tau=0} = 0$, а $\left(\frac{dC_{34}}{d\tau}\right)_{\tau=0} > 0$, обмен протекает по механизму 1;
- б) если $\left(\frac{d\alpha}{d\tau}\right)_{\tau=0} < 0$, а $\left(\frac{dC_{34}}{d\tau}\right)_{\tau=0} > 0$, преобладает механизм 2;
- в) если $\left(\frac{d\alpha}{d\tau}\right)_{\tau=0} < 0$ и $\left(\frac{dC_{34}}{d\tau}\right)_{\tau=0} < 0$, обмен идет по механизму 3;

Указанием о протекании обмена по третьему механизму служит также изменение соотношения между изотопными молекулами кислорода (находившимися первоначально в гомомолекулярном равновесии) в процессе обмена с кислородом окисла. Если обмен осуществляется только по второму механизму ($k_3=0$), то равновесие гомомолекулярного обмена

$$\beta = \frac{C_{34}^2}{C_{32} \cdot C_{36}} = 4$$

не будет нарушаться. Действительно, если $k_3=0$, то $\varphi=0$ и, согласно (10), при гомомолекулярном равновесии ($y=0$), $\frac{dy}{d\tau}=0$.

Изменение β в процессе обмена свидетельствует о протекании обмена по третьему механизму.

Все изложенные выводы сделаны в предположении об однородности поверхности катализатора в отношении изотопного обмена. Если поверхность неоднородна, то постоянные обмена k_1 , k_2 и k_3 , а также α_τ будут различны для разных участков поверхности. Учитывая, однако, что изотопный обмен будет в этом случае осуществляться преимущественно на наиболее активных участках поверхности, можно приблизительно оценить значение постоянных обмена для этих участков из экспериментальных данных при очень малых τ и $\alpha_\tau \ll \alpha$.

III. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ ПО ИЗОТОПНОМУ ОБМЕНУ В МОЛЕКУЛЯРНОМ КИСЛОРОДЕ НА ТВЕРДЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

1. Каталитическая активность окислов

Уже в обзоре Винтера³ было отмечено влияние условий предварительной обработки окислов на их каталитическую активность в отношении реакции гомомолекулярного обмена кислорода. Более поздние исследования^{14, 16, 24, 29, 31, 33} показали, что в отдельных случаях предварительная тренировка в вакууме при высокой температуре приводит к очень большому увеличению активности, обработка же кислородом при повышенной температуре резко снижает активность. Различия в активности некоторых окислов, подвергнутых различной обработке, достигают нескольких порядков. Поскольку изменение активности, в зависимости от условий предварительной обработки, по-видимому, связано с изменением содержания кислорода, целесообразно сопоставлять каталитическую активность различных окислов отдельно: для образцов, под-

вергнутых обработке в кислороде при температуре, достаточно высокой для достижения равновесного состава приповерхностного слоя, и для образцов с содержанием кислорода в приповерхностном слое, отличным от равновесного.

2. Окислы с равновесным содержанием кислорода в приповерхностном слое

Основные, опубликованные после 1958 г., данные о каталитической активности окислов равновесного состава в отношении реакции изотопного обмена в молекулярном кислороде приведены в табл. 1. Для сравнения в таблице приведена также активность платины.

ТАБЛИЦА 1

Кинетические характеристики реакции гомомолекулярного изотопного обмена O_2 на различных катализаторах

Катализатор	Интервал вариации		Поверхность, m^2/g	Скорость обмена * молекулы $cm^2 \cdot сек$	Энергия активации $kкал/моль$	Предэкспоненциальный множитель, молекулы $cm^2 \cdot сек$	Порядок реакции по кислороду	Ссылка на литературу
	температуры, $^{\circ}C$	давления кислорода, торр						
Pt	200—250	0,15—0,5	0,4; 1,6	$6,7 \cdot 10^{13}$	16,5	$1,0 \cdot 10^{20}$	0,5	11
MgO	400—500	10	26	$1,8 \cdot 10^7$	40	$1,8 \cdot 10^{22}$	—	10
$\gamma-Al_2O_3$	400—500	10	190	$3 \cdot 10^7$	(32)	$3 \cdot 10^{19}$	—	10
TiO ₂	530—600	40	67	$2 \cdot 10^6$	(39)	—	—	8
V ₂ O ₅	450—550	5—240	2,7	$1 \cdot 10^7$	46	$1,9 \cdot 10^{24}$	0,7—0,8	6
Cr ₂ O ₃	450—550	5—240	2,9	$6,1 \cdot 10^7$	42	$4,9 \cdot 10^{23}$	0,6—0,7	8
MnO ₂	225—325	6—240	55	$2,1 \cdot 10^{12}$	22	$4,0 \cdot 10^{20}$	0,4	8
Fe ₂ O ₃	350—450	6—240	27	$9,4 \cdot 10^9$	33	$2,7 \cdot 10^{22}$	0,6	8
Co ₃ O ₄	125—250	4—240	7,7	$5,2 \cdot 10^{13}$	16	$5,2 \cdot 10^{19}$	0,4	8
NiO	225—300	5—120	7,7	$6,7 \cdot 10^{11}$	24	$6,7 \cdot 10^{20}$	0,4	8
CuO	250—350	4—240	18	$7,0 \cdot 10^{11}$	26	$3,9 \cdot 10^{21}$	0,4	8
ZnO	425—525	13—120	1,0	$3,7 \cdot 10^8$	40	$3,7 \cdot 10^{23}$	0,9	8
MoO ₃	550—600	11—38	0,78	$2,6 \cdot 10^8$	69	$2,1 \cdot 10^{29}$	1,0	10
La ₂ O ₃	400—450	20—40	28	$2,2 \cdot 10^{11}$	25	$7,0 \cdot 10^{19}$	1,1	28
CeO ₂	320—420	14—80	29	$3,5 \cdot 10^{11}$	31	$1,2 \cdot 10^{22}$	1,0	28
Pr ₆ O ₁₁	200—290	20—74	32	$4,4 \cdot 10^{13}$	20	$2,8 \cdot 10^{20}$	0,9	28
Nd ₂ O ₃	200—300	6—80	26	$9,5 \cdot 10^{12}$	14	$5,6 \cdot 10^{17}$	1,1	28
Sm ₂ O ₃	325—420	20—80	42	$1,1 \cdot 10^{12}$	14	$6,7 \cdot 10^{16}$	0,8	28
Cd ₂ O ₃	300—370	20—80	31	$1,4 \cdot 10^{12}$	15	$1,8 \cdot 10^{17}$	1,1	28
Tb ₄ O ₇	300—370	20—80	49	$2,8 \cdot 10^{12}$	24	$4,1 \cdot 10^{20}$	0,6	28
Dy ₂ O ₃	326—420	20—84	49	$4,5 \cdot 10^{11}$	20	$2,9 \cdot 10^{17}$	0,9	28
Ho ₂ O ₃	320—420	20—80	46	$3,8 \cdot 10^{11}$	25	$1,2 \cdot 10^{19}$	1,0	28
Er ₂ O ₃	200—300	12—98	21	$3,1 \cdot 10^{12}$	18	$4,1 \cdot 10^{18}$	1,0	28
Tu ₂ O ₃	300—420	20—80	22	$2,6 \cdot 10^{12}$	17	$1,5 \cdot 10^{18}$	1,0	28
Yb ₂ O ₃	300—420	20—58	34	$2,6 \cdot 10^{11}$	20	$1,7 \cdot 10^{18}$	1,2	28
Lu ₂ O ₃	300—420	20—80	20	$1,9 \cdot 10^{12}$	15	$2,5 \cdot 10^{17}$	1,1	28

* Для MgO и $\gamma-Al_2O_3$ при 300° и 10 торр, для окислов РЗЭ при 370° и 20 торр, для остальных катализаторов при 300° и 40 торр.

Исследованные окислы, как правило, обладали устойчивой активностью в отношении гомомолекулярного обмена кислорода. Исключение составляли NiO и CuO, активность которых медленно падала, достигая через 1—2 дня постоянной величины⁸. По-видимому, принятые условия обработки не обеспечивали равновесного содержания кислорода на поверхности данных окислов, и процесс достижения фазового равновесия продолжался в ходе исследования гомомолекулярного обмена кислорода. В табл. 1 приведены значения стабильной активности. Зависимость

скорости обмена от температуры для ряда окислов IV периода системы Менделеева показана на рис. 2.

В ряде случаев данные, приведенные в табл. 1, расходятся с данными других исследователей. Так, наблюдаемая Винтером² скорость обмена на NiO (из карбоната) была примерно в 100 раз меньше, а энергия активации выше (35 ккал/моль). Эти расхождения можно объяснить разным содержанием избыточного кислорода в исследуемых образцах.

Скорость обмена на Fe_2O_3 , по данным Винтера², близка к приведенной в табл. 1, но энергия активации (19,2 ккал/моль) и порядок по кислороду (~ 1) существенно различаются. По данным Сазонова, Соколовского и Борескова³¹, активность CeO_2 примерно в 40 раз меньше, а Gd_2O_3 в 4—8 раз больше (энергии активации соответственно равны 31 и 10 ккал/моль), чем полученная в работе²⁸.

Возможно, что эти различия связаны с условиями приготовления и тренировки окислов. Сазонов, Ратов и Ратова²⁷ исследовали обмен в молекулярном кислороде на окиси неодима и нашли, что в зависимости от условий приготовления и обработки катализатора его активность меняется примерно на порядок $E = 30$ ккал/моль. Влияние условий тренировки, связанное с изменением содержания кислорода в окисле, на каталитическую активность в отношении гомомолекулярного обмена кислорода обнаружено и в случае двуокиси марганца²³.

Изотопный обмен в молекулярном кислороде на окислах с равновесным содержанием кислорода в приповерхностном слое протекает в области температур, при которых кислород поверхности обладает достаточной подвижностью и способен к обмену с газовой фазой.

По отношению к изотопному обмену с газовой фазой исследованные окислы можно разделить на следующие группы.

1. Окислы, весь кислород которых равноценен, подвижность кислорода в решетке больше скорости обмена с газовой фазой. К этой группе относятся V_2O_5 ^{39, 40}, CeO_2 ⁴¹ (диффузия кислорода в решетке CeO_2 начинает влиять на скорость обмена только выше 440°³¹) и MoO_3 .

2. Окислы, у которых поверхностный кислород равноценен по своей подвижности, обмен глубинных слоев кислорода решетки лимитируется диффузией. В эту группу входят Fe_2O_3 ^{8, 42}; ZnO , Cr_2O_3 ⁸, Al_2O_3 ²⁴, окислы редкоземельных элементов⁴¹.

3. Окислы, поверхностный кислород которых неоднороден в отношении изотопного обмена с газовой фазой. Это MnO_2 ^{42, 43}, Co_3O_4 , NiO , CuO ^{8, 42}.

На рис. 3 в качестве примера показано изменение скорости обмена с увеличением доли обменивавшегося кислорода поверхности MnO_2 ²³. Интересно, что увеличение температуры тренировки, приводящее к увеличению активности двуокиси марганца в отношении изотопного обмена кислорода, уменьшает степень неоднородности поверхностного кислоро-

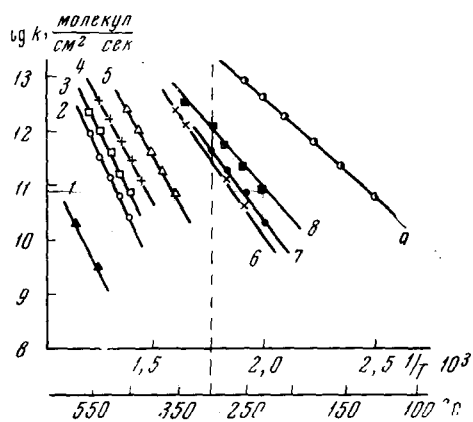


Рис. 2. Зависимость скорости обмена молекулярного кислорода на окислах металлов IV периода от температуры. 1 — TiO_2 , 2 — V_2O_5 , 3 — Cr_2O_3 , 4 — ZnO , 5 — Fe_2O_3 , 6 — CuO , 7 — NiO , 8 — MnO_2 , 9 — Co_3O_4 .

да. С увеличением температуры обмена неоднородность поверхностного кислорода уменьшается.

В противоположность данным^{8, 42} препарат NiO, исследованный Кейер⁴⁴, отличался однородностью поверхностного кислорода.

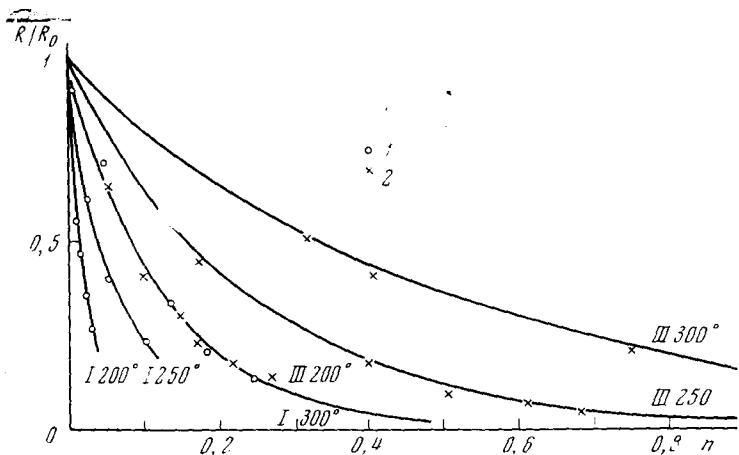


Рис. 3. Уменьшение скорости обмена между O_2 и двуокисью марганца с увеличением доли обменивавшегося кислорода поверхности. Температура тренировки для препарата I 350° (I) и для препарата III 550° (2)

Еще Винтер³ нашел, что на Cr_2O_3 , NiO и Fe_2O_3 наблюдается близкое совпадение скоростей обмена в молекулярном кислороде (Z) и изотопного обмена с кислородом окисла (R). Последующие исследования⁸ показали, что это характерно для всех изученных окислов с равновесным содержанием кислорода. В табл. 2 приведены данные, полученные на окислах переходных металлов IV периода⁸. Совпадение скоростей рассматриваемых процессов особенно отчетливо проявляется для окислов, кислород поверхности которых однороден в отношении изотопного обмена с газовой фазой (V_2O_5 , Cr_2O_3 , ZnO, Fe_2O_3). Для этих окислов экспериментальные значения скоростей гетеро- и гомомолекулярного обмена совпадают в пределах следующего неравенства $R \leq Z \leq 2R$.

Труднее сравнивать скорости процессов обмена в случае окислов, у которых кислород поверхности неоднороден и скорость изотопного обмена снижается при проведении процесса в пределах монослоя. В этом случае скорость обмена в молекулярном кислороде должна совпадать с максимальной начальной скоростью изотопного обмена с кислородом поверхности катализатора. На рис. 4 показаны экспериментальные данные, полученные на MnO_2 ²³, подтверждающие это

ТАБЛИЦА 2

Сопоставление скоростей обмена в молекулярном кислороде и скоростей изотопного обмена с кислородом окисла

Окисел	Температура, $^\circ C$	Скорость обмена, $\frac{\text{молекулы}}{\text{см}^2 \cdot \text{сек}} \cdot 10^{-11}$	
		в молекулярном кислороде	с кислородом окисла
V_2O_5	550	13,6	13,1
	550	2,4	1,7
Cr_2O_3	525	16,7	16,7
	400	0,31	0,63
ZnO	500	29,0	15,0
Fe_2O_3	400	6,8	4,7
NiO	300	6,8	6,8
CuO	300	5,7	4,7
MnO_2	300	21,0	25,0
	250	3,2	3,1

положение. Для Co_3O_4 надежно определить начальную скорость гетерообмена не удалось.

Хорошее совпадение скоростей гетеро- и гомомолекулярного обмена было получено также для окислов CeO_2 , Cd_2O_3 и Nd_2O_3 ^{27, 31}.

В ряде работ было исследовано влияние различных добавок, изменяющих полупроводниковые свойства окислов, на скорость изотопного обмена кислорода. Винтер² исследовал обмен кислорода на образцах NiO , содержащих окислы лития, серебра и вольфрама, и обнаружил весьма слабую зависимость между природой введенного окисла и вызываемой добавкой изменением скорости, что, возможно, было связано с неполнотой растворения добавки вследствие низкой температуры прокаливания (650°). По данным Кейер⁴⁴, введение в NiO 0,8 ат. % Li повысило

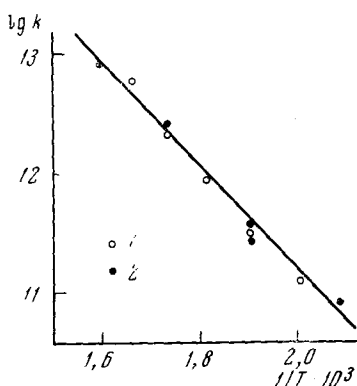


Рис. 4. Сопоставление скоростей обмена в молекулярном кислороде с начальными скоростями обмена между O_2 и MnO_2 : 1 — обмен в молекулярном кислороде, 2 — обмен с кислородом окисла

скорость обмена в 7—8 раз, при этом на 5 порядков возросла электропроводность. Влияние температуры введения добавок в NiO исследовали Горгораки, Боресков и Касаткина²⁹. Было найдено, что добавки Li и In , введенные в NiO при 800° , почти не оказывают влияния на величину энергии активации, — в случае добавки лития скорость реакции возрастает, а в случае добавки индия она почти не меняется. Для препарата, содержащего добавку индия, увеличение температуры прокаливания с 800 до 1200° приводит к резкому снижению скорости реакции, возможно, связанному с большей полнотой растворения добавки. Увеличение температуры прокаливания чистой NiO с 800 до 1200° приводит к некоторому уменьшению скорости и увеличению кажущейся энергии активации реакции обмена.

Горгораки, Касаткина и Левин^{12, 13, 45} изучали влияние добавок Li , Ga и In на активность ZnO . Обнаружено, что добавки лития повышают активность, а добавки индия и галлия снижают ее.

Марголис и Киселев⁵ исследовали влияние добавок окислов Cr_2O_3 , V_2O_3 и Li_2O к окиси меди.

Известно, что добавки сульфатов щелочных металлов используются в качестве промоторов в ряде промышленных ванадиевых катализаторов⁴⁶. Исследование влияния солей щелочных металлов на активность V_2O_5 в отношении изотопного обмена кислорода показало, что соединения щелочных металлов существенно увеличивают подвижность кислорода в пятиокиси ванадия^{6, 34, 47—49}. Как и в случае V_2O_5 , внутренняя диффузия кислорода в объеме промотированных образцов протекает много быстрее поверхностного обмена. Интересно отметить, что в промотированных образцах с большой скоростью обменивается кислород не только пятиокиси ванадия, но и добавки, в то время как кислород солей щелочных металлов в аналогичных условиях совершенно не обменивается с молекулярным кислородом. Скорости гетеро- и гомомолекулярного обмена кислорода на промотированных образцах пятиокиси ванадия оказались очень близкими⁶.

Касаткина и Антошин¹⁵ исследовали на двуокиси марганца оттренированной в вакууме при 350° , изотопный обмен между O_2 и CO_2 в молекулах CO_2 и гетерообмен MnO_2 с O_2 и CO_2 . Было найдено, что реакция обмена атомами кислорода между молекулами CO_2 протекает на поверхности двуокиси марганца гораздо быстрее, чем реакция (1). Кислород

MnO_2 в отношении обмена с CO_2 оказался очень неоднородным, первые экспериментальные точки были получены при степенях обмена 8—16% монофлюа, при которых скорость обмена во много раз меньше максимальной. Позднее²³ было обнаружено, что скорость обмена CO_2 с MnO_2 , как и скорость обмена O_2 в пределах монофлюа, падает экспоненциально с увеличением степени обмена. Рассчитанные по экспоненциальной зависимости начальные скорости обмена кислородом между CO_2 и MnO_2 совпали со скоростями изотопного обмена в молекулах CO_2 . Скорость изотопного обмена между O_2 и CO_2 оказалась много меньше скорости изотопного обмена между CO_2 и MnO_2 и несколько меньше, но того же порядка, что и скорость обмена между O_2 и MnO_2 . Полученные результаты позволяют предположить, что обмен между O_2 и CO_2 осуществляется через обмен этих газов с кислородом поверхности двуокиси марганца, и лимитирующим этапом является обмен молекулярного кислорода.

Позднее к тем же выводам пришел Кийоура⁵⁰, исследовавший обмен между O_2 и CO_2 на окислах TiO_2 , V_2O_5 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , NiO , MnO_2 и Co_3O_4 при 150—600°. На всех окислах скорости обмена убывали в ряду: CO_2 — окисел > O_2 — окисел > O_2 — CO_2 на окисле.

Обмен между CO_2 и O_2 наблюдался только тогда, когда происходил обмен между молекулярным кислородом и окислом.

3. Основные закономерности обмена в молекулярном кислороде на окисных катализаторах с равновесным содержанием кислорода

а. Механизм обмена

Близость скоростей гомомолекулярного обмена кислорода и изотопного обмена с кислородом окислов позволяет заключить, что на окислах с равновесным содержанием кислорода простейшая каталитическая реакция, какой является изотопный обмен в молекулярном кислороде, протекает с участием кислорода окисла. На окислах с однородной поверхностью в реакции принимает участие весь поверхностный кислород, на окислах с неоднородной поверхностью только наиболее активный «подвижный» кислород. Отсюда вытекает, что из рассмотренных выше возможных механизмов обмена для окислов с равновесным содержанием

ТАБЛИЦА 3

Гомомолекулярный обмен кислорода при одновременном протекании гетеромолекулярного обмена между O_2 и V_2O_5

Температура, °C	p_{O_2} , торр	$y_{\text{макс.}}$, %	$\tau_{\text{макс.}}$, мин.	R , $\frac{\text{молекула}}{\text{см}^2 \cdot \text{сек}}$	Z_3 , $\frac{\text{молекула}}{\text{см}^2 \cdot \text{сек}}$	$\frac{Z_3}{Z}$
450	11	—	—	$4,6 \cdot 10^8$	$4,6 \cdot 10^8$	—
462	11	—	—	$1,1 \cdot 10^9$	$1,1 \cdot 10^9$	—
475	11	5,5	620 ± 40	$1,9 \cdot 10^9$	$1,9 \cdot 10^9$	0,9—1,0
483	11	5,3	400 ± 30	$2,5 \cdot 10^9$	$2,4 \cdot 10^9$	0,7—0,8
500	11	5,5	200 ± 20	$5,1 \cdot 10^9$	$5,1 \cdot 10^9$	0,9—1,0
500	31	5,5	400 ± 30	$7,8 \cdot 10^9$	$7,8 \cdot 10^9$	0,9—1,0
500	46	5,4	470 ± 30	$9,6 \cdot 10^9$	$9,6 \cdot 10^9$	0,9—1,0

кислорода механизм 1 исключается. Труднее установить протекает ли изотопный обмен в молекулярном кислороде на этих окислах по 2 или 3 механизму, т. е. с участием одного или двух атомов кислорода катализатора. Решить этот вопрос можно на основе приведенного выше

(стр. 1464) анализа кинетических закономерностей обмена, отвечающих различным механизмам.

В работе⁸ на основании изменения величины C_{34}/C_{36} со временем было качественно установлено, что обмен на V_2O_5 и V_2O_5 с добавками сульфатов щелочных металлов протекает в основном с участием двух атомов кислорода катализатора. К аналогичному выводу для тех же катализаторов пришли Йиру и Новакова³⁴.

Количественную оценку скоростей обмена по различным механизмам на V_2O_5 произвели Музыкантов, Поповский, Боресков и Микичур¹⁹, исследуя обмен между V_2O_5 и кислородом с равновесным содержанием изотопных молекул ($y_0=0$); при этом они наблюдали изменение величины y со временем обмена (рис. 5, а). Зависимость y от τ , как видно из рис. 5, а, проходит через максимум. Определяя из экспериментальных кривых $\frac{dy}{d\tau}$ при $\tau=0$ и $y_{\text{макс.}}$, можно найти величины k_3 и k ¹⁸. Действи-

тельно, подставляя в уравнение (10) значение $\frac{d\alpha}{d\tau}$ из уравнения (3) и принимая $y_0=0$, получим

$$k_3 = \frac{\left(\frac{dy}{d\tau}\right)_{\tau=0}}{2(\alpha^0 - \alpha^*)^2} \left(\frac{N_\tau}{N_r + N_\tau}\right)^2$$

В точке максимума $\frac{dy}{d\tau} = 0$ и

$$k = \frac{\left(\frac{dy}{d\tau}\right)_{\tau=0}}{y_{\text{макс.}} \cdot e^{2r\tau}}, \text{ где } r = \frac{N_r + N_\tau}{N_r N_\tau} SR$$

Результаты исследования приведены в табл. 3. Из табл. 3 видно, что $Z_3=R=Z$, т. е. $Z_2=0$ и $Z_1=0$, следовательно, обмен между молекулярным

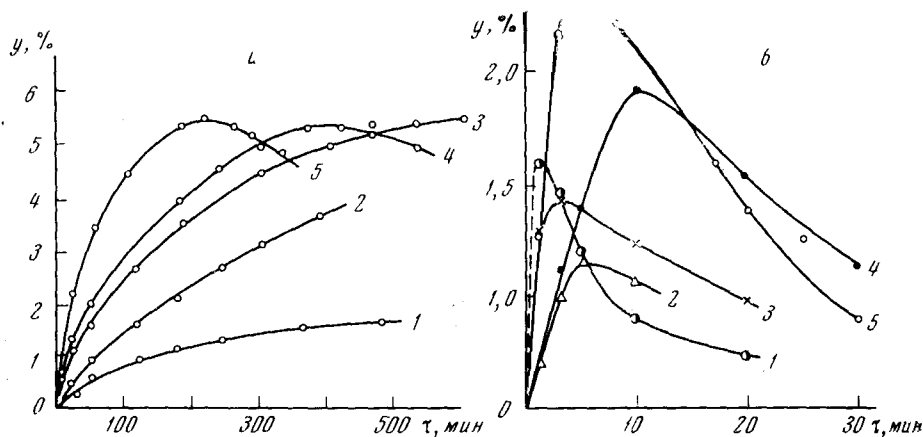


Рис. 5. Зависимость величины y от времени обмена. а — на V_2O_5 при давлении кислорода 11 торр; температура: 1 — 450, 2 — 463, 3 — 475, 4 — 483, 5 — 500°, б — на окислах редкоземельных элементов при 370° и 40 торр: 1 — Nd_2O_3 , 2 — Ho_2O_3 , 3 — Dy_2O_3 , 4 — CeO_2 , 5 — CeO_2 (420°)

кислородом и кислородом пятиоксида ванадия состоит в замене двух атомов обменивающейся молекулы газовой фазы на два атома поверхностного слоя окисла; наблюдаемая скорость обмена равна скорости об-

ратимой поверхностной диссоциации окисла с образованием молекулярного кислорода.

В работе²⁸ для всех окислов редкоземельных элементов, за исключением окислов туллия и лютеция, также наблюдалось отклонение от равновесия в газовой фазе при обмене с кислородом равновесного изотопного состава, следовательно, и на этих окислах обмен в молекулярном кислороде осуществляется, в основном, с участием двух атомов кислорода окисла в элементарном акте обмена. Величины R , рассчитанные для некоторых окислов из зависимости α — t и k_3 —из данных о зависимости y — t в ходе обмена тех же окислов (рис. 5, б), близки.

Пока нет достаточно точных данных для однозначного выбора между механизмами 2 и 3 для большинства окислов. Но независимость от этого, близость скоростей обмена в молекулярном кислороде и изотопного обмена с кислородом окисла показывает, что обмен в случае окислов с равновесным содержанием кислорода протекает с участием кислорода окисла, и скорость его должна, поэтому, зависеть от энергии и характера связи кислорода в поверхностном слое окисла.

б. Связь каталитической активности в отношении обмена в молекулярном кислороде с другими свойствами окислов

Энергия связи кислорода в поверхностном слое окисла однозначно определяется электронной структурой атома металла, образующего окисел. К сожалению, мы пока не располагаем ни расчетными, ни экспериментальными методами определения этой энергии. Если с целью самой грубой оценки воспользоваться энергией образования, рассчитанной по термохимическим данным и отнесенной к одному атому кислорода, то, как видно из рис. 6, в случае окислов металлов IV периода энергия активации реакции обмена закономерно изменяется с ростом этой величины. Оптимальная величина энергии связи отвечает закиси окиси кобальта, в окиси меди энергия связи, по-видимому, ниже оптимальной.

На этой основе исследованные окислы металлов IV периода можно разбить на две группы. Окислы первой группы, включающей TiO_2 , V_2O_5 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , ZnO , отличаются высокой энергией связи кислорода и характеризуются сравнительно малой активностью и высокой энергией активации реакции обмена. Порядок реакции по кислороду составляет 0,6—0,8; поверхностный кислород однороден. Все эти окислы, кроме Cr_2O_3 , являются слабыми полупроводниками n -типа. Менее ясен вопрос о характере проводимости окиси хрома; по некоторым данным, этот окисел после прогрева в кислороде приобретает свойства полупроводника p -типа. Для большинства окислов этой группы число электронов в $3d$ -оболочке катионов отвечает

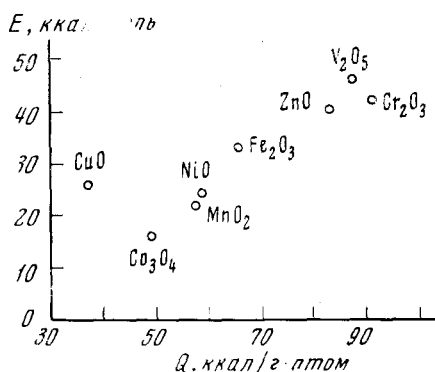


Рис. 6. Связь между энергией активации обмена кислорода на окислах металлов IV периода, E и теплотой образования окисла Q , отнесенной к 1 г-атому кислорода

наиболее устойчивым конфигурациям: 0 — для TiO_2 и V_2O_5 , 5 — для Fe_2O_3 и 10 — для ZnO .

Вторую группу образуют окислы с меньшей энергией связи кислорода: Co_3O_4 , NiO , CuO и MnO_2 . На этих окислах обмен протекает с большой скоростью и характеризуется малой энергией активации и малым значением предэкспоненциального множителя. Порядок реакции равен 0,3—0,4. Поверхностный кислород неравноценен. Окислы второй группы, в основном, являются полупроводниками p -типа со сравнительно высокой проводимостью. Число электронов в $3d$ -оболочке катионов составляет: 3 — для MnO_2 , 7 и 8 — для Co_3O_4 , 8 — для NiO и 9 — для CuO .

Чем активнее окисел, тем меньше наблюдаемая энергия активации и предэкспоненциальный множитель. При переходе от наиболее активного катализатора Co_3O_4 к мало активной V_2O_5 энергия активации возрастает на 30 ккал/моль и более чем на 4 порядка возрастает предэкспоненциальный множитель.

Винтер обнаружил изломы прямых Аррениуса для изотопного обмена кислорода с MgO ⁵¹, ZnO ⁵² и гомомолекулярного обмена кислорода на Cr_2O_3 ² и NiO из $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ³. Эти изломы отвечают значительному снижению энергии активации обмена при высоких температурах. В наших исследованиях⁸ не удалось установить снижения энергии активации в области высоких температур. Возможно, что наблюдавшееся Винтером снижение энергии активации при высоких скоростях обмена связано с наложением диффузионного торможения, отсутствовавшего в работе⁸, благодаря принудительной циркуляции реакционной смеси.

Если предположить, что лимитирующей стадией обмена является сорбция кислорода, протекающая на всей поверхности окисла, и активный комплекс сорбции не локализован, то, согласно теории абсолютных скоростей реакций⁵³, предэкспоненциальный множитель

$$k_0 = C_g \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}}$$

Здесь C_g — концентрация сорбируемых молекул, молекул/см³; k — постоянная Больцмана; m — масса одной молекулы, г.

Максимально возможное значение k_0 для условий, соответствующих данным табл. 1, составляет 10²² молекул/см²·сек. При локализации активированного комплекса на поверхности теоретическое значение предэкспоненциального множителя уменьшается. Исключение степеней свободы поступательного движения вдоль поверхности и вращения активного комплекса уменьшает теоретическое значение k_0 почти на пять порядков.

Если лимитирует десорбция, осуществляемая также со всей поверхности, то максимальное теоретическое значение предэкспоненциального множителя достигает 10²⁸ молекул/см²·сек.

Экспериментальные данные, приведенные в табл. 1, показывают, что для окислов первой группы предэкспоненциальный множитель значительно превосходит максимально возможное значение для скорости адсорбции. В соответствии с этим надо предположить, что наблюдаемая энергия активации обмена значительно превосходит энергию активации адсорбции и ближе к энергии активации десорбции. Так, для V_2O_5 истинная энергия активации адсорбции должна быть меньше наблюдаемой энергии активации обмена по крайней мере на 10 ккал/моль, для того чтобы величина k_0 не превышала теоретически возможного значения. Это означает, что поверхность этих окислов в основном заполнена кислородом и лимитирующим этапом является отщепление кислорода.

Подтверждением этого может быть тот факт, что на V_2O_5 скорость обмена оказалась примерно равна экспериментально полученной скорости десорбции кислорода.

Для окислов второй группы поверхность, по-видимому, в значительной степени свободна для сорбции кислорода, и наблюдаемая энергия активации обмена близка к истинной энергии активации сорбции. Пониженное значение предэкспоненциального множителя по сравнению с теоретическим значением скорее всего связано с неравноценностью кислорода поверхности этих окислов. Степень неоднородности кислорода поверхности возрастает в следующей последовательности: $CuO < NiO < MnO_2 < Co_3O_4$. В соответствии с этим надо полагать, что обмен в молекулярном кислороде протекает лишь на части поверхности этих окислов и при том тем меньшей, чем больше степень неоднородности. Этим объясняется снижение значений предэкспоненциального множителя при переходе от CuO к Co_3O_4 . Понижение значений k_0 может быть также связано с локализацией активного комплекса сорбции кислорода.

На основе представления о зависимости скорости обмена в молеку-

лярном кислороде от величины энергии связи кислорода на поверхности окисла можно объяснить и действие промотирующих добавок к пятиокиси ванадия. Добавление к V_2O_5 сульфатов щелочных металлов приводит к образованию соединений, близких по составу к $V_2O_5 \cdot Me_2SO_4$ и растворимых в избытке пятиокиси ванадия. В образующихся твердых растворах энергия связи кислорода снижается, благодаря этому уменьшается энергия активации и возрастает скорость обмена в молекулярном кислороде. Подвижность кислорода возрастает, в зависимости от природы щелочного металла, от лития к цезию, т. е. в ряду промотированных препаратов наблюдается монотонное изменение энергии связи кислорода с ростом порядкового номера щелочного металла. Как видно из рис. 7, скорость и энергия активации обмена для пятиокиси ванадия, промотированной сульфатами щелочных металлов, изменяются симбатно с изменением электроотрицательности⁵⁴ атома щелочного металла.

По данным работы²⁸, характер изменения подвижности кислорода в семействе окислов редкоземельных элементов соответствует характеру изменения энергии связи кислорода с окислами. Как видно из табл. 1,

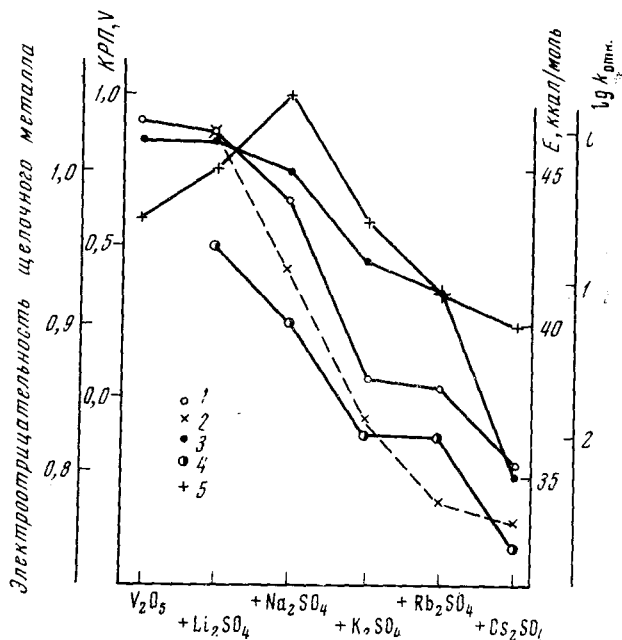


Рис. 7. Активность пятиокиси ванадия, промотированной сульфатами щелочных металлов. 1 — логарифм относительной скорости обмена в молекулярном кислороде ($\lg k_{отн}$), 2 — логарифм относительной скорости окисления SO_2 ($\lg k_{отн}$), 3 — энергия активации обмена (E), 4 — электроотрицательность атома щелочного металла, 5 — работа выхода электрона (КРП)

предэкспоненциальные множители для этих окислов, за исключением CeO_2 меньше 10^{22} . В случае CeO_2 лимитирующей стадией обмена, по-видимому, является сорбция кислорода, протекающая на всей поверхности окисла. Наиболее активны нестехиометрические окислы празеодима и тербия, характеризующиеся большим количеством кислородных дефектов в решетке. В условиях обмена все исследованные окислы, за исключением CeO_2 являются p -полупроводниками.

в. Активность в отношении изотопного обмена кислорода
и полупроводниковые свойства окислов

При изотопном обмене на окислах с равновесным содержанием кислорода происходят взаимные превращения молекулярного кислорода и атомарных ионов кислорода, связанные с электронными переходами.

ТАБЛИЦА 4

Каталитическая активность и работа выхода электрона окислов металлов
IV периода

Окисел	Контактная разность потенциалов в контакте в золотом, V	Скорость обмена при 300°, молекул $\cdot 10^{-10}$ $\text{см}^2 \cdot \text{сек}$
TiO_2	-1,36	0,0002
V_2O_5	-0,75	0,001
Cr_2O_3	-0,10	0,0061
Fe_2O_3	-0,74	0,94
Co_3O_4	-0,13	5200
NiO	+1,02	68
CuO	-0,03	70
ZnO	0,0	0,037

Следовательно, одним из слагаемых в величину энергии активации реакции обмена может входить работа выхода электрона. Интересно поэтому проверить, существует ли связь каталитической активности в отношении изотопного обмена в кислороде с величиной работы выхода электронов. Экспериментальные данные⁹ для ряда окислов переходных металлов приведены в табл. 4.

Активность характеризовалась скоростью обмена при 300°, а работа выхода — величиной контактной разности потенциалов между окислом и золотом⁵⁵. Данные табл. 4 свидетельствуют об отсутствии простой связи между каталитической активностью и работой

выхода. При одинаковой величине работы выхода каталитическая активность некоторых окислов различается на пять порядков, а при одинаковой активности работа выхода в отдельных случаях отличается более, чем на 1 eV. Отсюда можно сделать вывод, что при переходе от одного окисла к другому изменение работы выхода является не единственным и не основным фактором, определяющим изменение каталитической активности.

Отсутствует простая связь между работой выхода электрона и каталитической активностью в отношении обмена кислорода и для промотированных окислов. Так, добавление к окиси цинка 0,5 ат. % лития или галлия, приводит к одинаковому эффекту — к снижению работы выхода электрона, каталитическая же активность окиси цинка от добавки лития возрастает в 4 раза, а от добавки галлия снижается в 5 раз¹².

При добавлении к пятиокиси ванадия сульфатов щелочных металлов возрастает как каталитическая активность, так и электропроводность⁴⁸. При промотировании сульфатами различных щелочных металлов не наблюдается зависимости от изменения работы выхода электрона (рис. 7). Добавление к пятиокиси ванадия 0,1 моля сульфата калия повышает скорость изотопного обмена в кислороде в 50 раз, работа же выхода электрона при этом заметно не меняется.

4. Каталитическая активность окислов с неравновесным содержанием кислорода

Результаты ряда работ^{14, 16, 24, 29–31, 33} показали, что предварительная тренировка окислов в вакууме при высокой температуре приводит к очень большому увеличению активности в отношении гомомолекулярного обмена кислорода. Впервые это было замечено на окиси цинка. Образцы окиси цинка, перед испытанием каталитической активности прогретые в кислороде, обладают заметной активностью только при температурах выше 400°. При 450° и давлении кислорода 40 торр $Z=4,8 \cdot 10^{11}$ молекул/см²·сек.

Винтер¹ исследовал активность ZnO после тренировки в вакууме в течение 16 час. при 630° с введением кислорода после охлаждения препарата до температуры опыта. В этих условиях заметный обмен в молекулярном кислороде обнаруживался уже при 120°, а при 215° скорость обмена достигала $8 \cdot 10^9$ молекул/см²·сек. Еще более эффективный результат получили Бэрри и Стоун³³. Один из исследованных ими препаратов окиси цинка обладал активностью $8,1 \cdot 10^{11}$ молекул/см²·сек при —193°.

Детальное исследование низкотемпературной активности окиси цинка¹⁶ показало, что на свежотренированном препарате обмен при 25 и —194° практически мгновенно протекал до равновесия, но уже через 2–2,5 мин. скорость обмена снижалась до измеримых величин ($5,7 \cdot 10^{13}$ при 25° и $4,34 \cdot 10^{10}$ молекул/см²·сек при —194°). Через 5–8 час. работы в кислороде при комнатной температуре скорость обмена становится неизмеримо малой.

С большими начальными скоростями, измерить которые с достаточной точностью не удастся, протекает обмен при 0÷—78° на оттренированной в вакууме при 400° окиси меди. В широком диапазоне температур от —196 до +200° активна по отношению к изотопному обмену в молекулярном кислороде закись меди, подвергнутая предварительной тренировке в вакууме при 400°, причем при всех температурах скорость обмена падает со временем, достигая через 20–60 мин. постоянного значения. Начальная скорость обмена при 25° $1,5 \cdot 10^{12}$ молекул/см²·сек.

Скорость обмена при 25° на NiO^{14, 29} сразу после тренировки составила $1,2 \cdot 10^{13}$ молекул/см²·сек и за 27 час. уменьшилась примерно в 3 раза.

Устойчивой в течение достаточно длительного времени активностью в области температур от —78 до +50° обладает оттренированная в вакууме при 350° двуокись марганца³⁰. Скорость обмена при 25° на MnO₂ равна $2,1 \cdot 10^{12}$ молекул/см²·сек. Энергия активации в этой области температур 3,7 ккал/моль, порядок по кислороду 0,64. Начиная с 50° скорость обмена заметно падает со временем, достигая величин, соответствующих активности двуокиси марганца, выдержанной в кислороде. Это уменьшение скорости обмена происходит тем быстрее, чем выше температура. Температурная зависимость скорости обмена на MnO₂ показана на рис. 8, а.

Деактивация исследованных окислов в кислороде при низких температурах обратима, повторная тренировка в вакууме при высоких температурах полностью восстанавливает низкотемпературную активность. Обмен при высоких температурах на ZnO приводит к необратимой деактивации катализатора¹⁶ в отношении обмена при низких температурах. Низкотемпературная активность MnO₂ полностью восстанавливается тренировкой в вакууме, независимо от температуры деактивации³⁰. В случае CuO повторная тренировка после высокотемпературного обмена приводит к уменьшению скорости обмена при низких температурах, т. е. активность восстанавливается не полностью.

Полученные данные говорят о возможности протекания обмена по двум различным механизмам, в зависимости от прочности связи адсорбированного кислорода с поверхностью окисла. Обмен при низких температурах протекает только на катализаторе, оттренированном в вакууме, т. е. в условиях, когда поверхность окисла сильно обеднена кислородом.

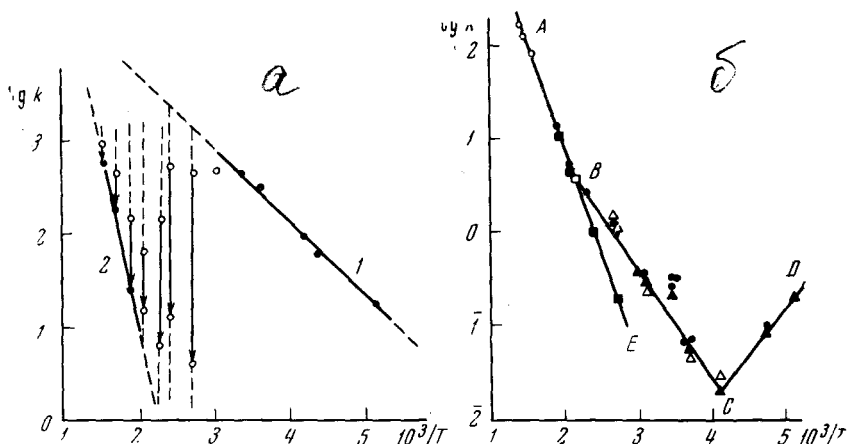


Рис. 8. Зависимость скорости обмена в молекулярном кислороде от температуры. *а* — на MnO_2 , *1* — с неравновесным содержанием кислорода, *2* — с \circ — равновесным содержанием кислорода; \bullet — устойчивая активность; неустойчивая активность, зависящая от времени нахождения катализатора в кислороде. *б* — на Gd_2O_3 , *AE* — высокотемпературный обмен на окисле, прокаленном в кислороде, *BC* и *CD* — низкотемпературный обмен на окисле, прокаленном в вакууме

Этот обмен протекает без участия кислорода окисла (изотопный обмен кислорода между окислом и газом в условиях низких температур не происходит) и, по-видимому, связан со слабо адсорбированным кислородом. Скорости обмена при этом велики, а энергия активации мала. Слабо адсорбированный кислород со временем более прочно связывается с поверхностью оттренированного в вакууме катализатора. По мере связывания кислорода активность по отношению к обмену по низкотемпературному механизму падает. При низких температурах процесс дезактивации протекает медленно, при высоких — быстро. Поэтому при высоких температурах, даже непосредственно после тренировки, наблюдаемая активность соответствует окислу, на поверхности которого состав кислорода, если и не отвечает равновесному, то близок к нему. При этом одновременно с гомомолекулярным обменом протекает изотопный обмен между кислородом окисла и газа. Скорости этих процессов близки, т. е. в этом случае обмен в молекулярном кислороде идет через обмен с решеткой окисла. В переходной области температур, в зависимости от времени пребывания катализатора в кислороде, по-видимому, можно наблюдать протекание гомомолекулярного обмена со скоростями, близкими к скоростям, характерным для низкотемпературного механизма, или же со скоростями, близкими к скоростям, характерным для высокотемпературного механизма.

Низкотемпературной активностью обладают и окислы редкоземельных элементов³¹. Интересно, что при температурах ниже 200° каталитическая активность окиси гадолиния, прогретой в вакууме при 700° в течение 4 час. и резко охлажденной до комнатной температуры, является стабильной даже после длительной выдержки (100 час.) в кислороде

при 20°. Достаточно хорошая воспроизводимость была получена во всем температурном интервале от -78 до $+200^\circ$ как при переходе от низких температур к высоким, так и в обратном направлении. Только прогрев катализатора в кислороде выше 200° , где уже начинается изотопный обмен газовой фазы с кислородом окисла, приводил к изменению каталитической активности окисла при низких температурах. Температурная зависимость активности окиси гадолиния в отношении изотопного обмена кислорода показана на рис. 8, б. Наличие точки излома на Аррениусовской прямой свидетельствует, что обмен протекает по разным механизмам, а «отрицательная» энергия активации, по-видимому, является следствием того, что в области CD скорость обмена зависит от количества адсорбированного кислорода, которое возрастает при снижении температуры.

Интересные данные были получены для $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ^{17, 24}. Образец готовили термическим разложением гидроокиси и прокаливали в течение 10 час. на воздухе при 700° . На свежеприготовленном таким образом препарате обмен в молекулах кислорода начинался с 350° . Обработка в вакууме приводила к активации катализатора, тем большей, чем выше температура. При этом обмен наблюдался уже при -78° . Ниже приводятся начальные скорости обмена при 25° и давлении кислорода 10 торр в зависимости от температуры активации.

$t, ^\circ\text{C}$	300	350	400	450	500	600
$Z_0 \frac{\text{молекула}}{\text{см}^2 \cdot \text{сек}}$	0	$2 \cdot 10^{10}$	$3,5 \cdot 10^{10}$	$\sim 10^{11}$	$5 \cdot 10^{11}$	$> 10^{12}$

В атмосфере кислорода низкотемпературная активность образца, обработанного в вакууме при высокой температуре, уменьшается, сначала быстро, затем медленно, принимая через 2—3 суток некоторое стабильное значение; величина скорости при этом на 2—3 порядка меньше начальной. Исследование влияния температуры обработки и отравляющего действия паров воды на активность $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ позволяет заключить, что в состав активных центров входят места, остающиеся на поверхности после удаления ОН-групп ²⁴.

Изотопный обмен молекулярного кислорода с кислородом окисла в данном случае становится заметным при температуре $\sim 350^\circ$, совпадающей с минимальной температурой активации $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ для низкотемпературного обмена в молекулах кислорода, причем скорость гетерообмена примерно на два порядка меньше скорости гомомолекулярного обмена. В гетерообмене участвует весь кислород поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, в то время как активные для гомомолекулярного обмена участки занимают лишь малую часть поверхности. Эти локализованные участки отличаются от атомов поверхностного кислорода, участвующих в обмене, что подтверждается различной зависимостью скоростей гетеро- и гомомолекулярного обмена от условий предварительной обработки. Так, увеличение степени дегидратации $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ увеличивает скорость гомомолекулярного обмена в гораздо большей степени, чем скорость гетерообмена, в то время как обработка кислородом уменьшает скорость гомомолекулярного обмена, но увеличивает скорость гетерообмена ⁵⁶.

Отсутствие отклонения от гомомолекулярного равновесия при изотопном обмене молекулярного кислорода с кислородом $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($y_0 = 0$) показывает, что гетерообмен в данном случае осуществляется путем замены одного атома адсорбированной молекулы кислорода атомом кислорода из поверхностного слоя окисла. Количественная обработка экспериментальных данных для изотопного обмена при 450° дает следующее

соотношение между различными типами обмена: $k_1=0,95$, $k_2=0,05$, $k_3=0$ ²⁴.

Во всех рассмотренных случаях большая активность окислов при низких температурах возникает в результате образования химических дефектов на поверхности окислов. В большинстве случаев эти дефекты возникают вследствие потери кислорода и исчезают после обработки кислородом при повышенных температурах. На $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ активные участки могут быть, по крайней мере, двух типов⁵⁶: первые образуются в результате удаления кислорода из поверхностного слоя решетки в результате высокотемпературной обработки в вакууме и отравляются кислородом; вторые, образующиеся при значительной дегидратации поверхности в результате высокотемпературной обработки как в вакууме, так и в кислороде, устойчивы к обработке кислородом, но быстро отравляются парами воды.

Изотопный обмен молекулярного кислорода на окислах, активных при низких температурах, не сопровождается изотопным обменом с кислородом окисла. Это значит, что обмен осуществляется в этих условиях без участия кислорода поверхности окисла, т. е. только по первому механизму. Он может включать диссоциативную адсорбцию и десорбцию, или же образование на поверхности трех- или четырехатомного активированного комплекса из одной или двух молекул кислорода. Пока нет данных для выбора между этими вариантами.

5. Каталитическая активность металлов в отношении реакции обмена молекулярного кислорода

Изотопный обмен кислорода на металлах впервые исследовала Марголис⁴. На платине, предварительно обработанной длительное время кислородом при 300—400°, обмен был замечен при 320°, на серебре при 220°.

Марголис и Киселев⁵ исследовали влияние добавок к серебру хлорида и иодида. При увеличении содержания хлора с 0,0015 до 0,015%, т. е. в 10 раз, скорость обмена упала в 3 раза. При добавлении иода скорость обмена молекулярного кислорода возросла.

Хасин и Боресков¹¹ исследовали изотопный обмен в кислороде на платиновых пленках, полученных испарением платины в вакууме. На свежеприготовленных пленках первоначально измеряли адсорбцию кислорода, состоявшую из быстрой и очень медленной стадий. При 20° быстрая адсорбция достигала покрытия $0,6 \cdot 10^{15}$ атомов/см², т. е. около половины монослоя, при 250° величина быстрой адсорбции превышала величину монослоя. Медленная сорбция кислорода продолжалась в течение всего опыта. Общее количество сорбированного кислорода перед опытами по обмену составляло от 2 до 4 монослоев.

Уже при 200° гомомолекулярный обмен кислорода на платиновой пленке протекает с заметной скоростью. Энергия активации обмена составляет $16,5 \pm 1,5$ ккал/моль. Порядок реакции обмена по кислороду близок к 0,5.

На тех же пленках был исследован обмен адсорбированного кислорода с молекулярным. Первоначально адсорбировали кислород, обогащенный тяжелым изотопом (38% O^{18}) и, после заполнения реакционного сосуда природным кислородом, измеряли повышение в нем концентрации O^{18} . Результаты измерений приведены на рис. 9. Разрыв кривых связан с добавлением природного кислорода для поддержания требуемого давления, которое снижалось в результате отбора проб для анализа. Форма кривых указывает на резкое снижение скорости обмена при

малых степенях обмена (меньше 0,1 монослоя), что свидетельствует о неоднородности адсорбированного кислорода.

Скорость обмена в молекулярном кислороде совпадает с максимальной скоростью обмена с адсорбированным кислородом. Энергия активации обмена адсорбированного кислорода при глубине обмена, равной 0,15 монослоя, составляет 28 ± 3 ккал/моль. Предполагая значительную неоднородность адсорбированного кислорода, можно вычислить изменение энергии активации обмена ΔE со временем обмена τ по уравнению^{57, 58}

$$\Delta E = 2,3RT \Delta \lg \tau$$

На рис. 10 показана зависимость найденного указанным способом изменения энергии активации обмена от степени обмена x , определяемой как доля монослоя адсорбированного кислорода, пришедшего в изотопное равновесие с газовой фазой. Пунктирная часть кривой отвечает экстраполяции к $x=0$. Полученные результаты позволяют заключить, что кислород, адсорбированный на поверхности платиновой пленки, неоднороден, и энергия активации реакции его обмена в пределах 25% монослоя возрастает на 6 ккал/моль. На участках протекания гомомолекулярного обмена теплота адсорбции кислорода составляет ~ 13 ккал/моль и в пределах 25% монослоя возрастает до 28 ккал/моль.

Реакция обмена в молекулярном кислороде преимущественно протекает на участках, составляющих $\sim 3\%$ от всей поверхности платиновой пленки. Большая скорость обмена молекулярного кислорода, обнаруженная в рассматриваемой работе по сравнению с данными Марголис⁴, вероятно объясняется большей чистотой поверхности платиновой пленки.

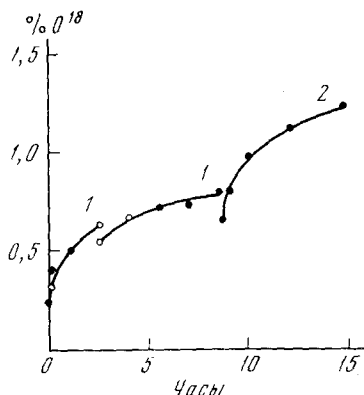


Рис. 9. Изотопный обмен молекулярного кислорода с кислородом, адсорбированным на платине. 1 — 200°, 2 — 250°

ТАБЛИЦА 5

Сравнительные характеристики состояния кислорода на пленках платины, палладия и серебра

Металл	Скорость обмена при 250° Z^* , молекул/см ² ·сек	Доля поверхности, на которой протекает обмен, x	$\frac{Z}{x}$	Теплота адсорбции кислорода, ккал/моль	Энергия активации обмена, ккал/моль	Порядок реакции по кислороду
Pt	$7,83 \cdot 10^{12}$	$\sim 0,03$	$\sim 1,96 \cdot 10^{14}$	13	16 ± 2	0,5
Pd	$4,22 \cdot 10^{11}$	$< 0,02$	$> 2,11 \cdot 10^{13}$	—	27—33	0,3
Ag	$2,41 \cdot 10^{12}$	~ 1	$\sim 2,41 \cdot 10^{12}$	13	29—34	0,3

* Величины Z получены на Pt при давлении кислорода 0,5; на Pd и Ag 0,1 торр.

В дальнейшем²⁰⁻²² было проведено исследование гомомолекулярного обмена кислорода на пленках серебра палладия и золота. Было показано, что скорость изотопного обмена на пленках палладия существенно уменьшается при окислении металла, что свидетельствует об упрочнении связи адсорбированного кислорода с поверхностью. Кислород, адсорбированный на палладиевых пленках, неоднороден в энергетическом отно-

шении. Основная его часть при 250° мало подвижна и связана с поверхностью более прочно, чем в случае серебра. Однако очень небольшая доля кислорода поверхности ($<2\%$ монослоя) очень реакционноспособна в отношении обмена и принимает главное участие в реакции гомомолекулярного изотопного обмена.

В отношении обмена с газообразным кислородом, кислород, поглощенный пленкой серебра при температурах $\leq 200^\circ$ и не подвергавшийся действию более высоких температур, при 200° равноценен, что свидетель-

ствует об его энергетической однородности и высокой подвижности. При 250° часть этого кислорода переходит в состояние, когда он не принимает участия в обмене при 200° ; этому состоянию соответствует более прочная связь с серебром.

На пленке золота при 350 и 400° заметный гомомолекулярный обмен в кислороде не наблюдался²².

Сравнительные характеристики платины, палладия и серебра приведены в табл. 5. Различие в характере взаимодействия кислорода с поверхностью платины и палладия, с одной стороны, и серебра, с другой, по-видимому, обусловлено наличием у первых двух металлов d -орбит, способных принимать участие в образовании связи с кислородом, и отсутствием таких орбит у серебра²².

Сэндлер и Дюриджон³⁵ изучали гомомолекулярный обмен и адсорбцию кислорода на губчатом серебре. Они нашли, что при 160 — 180° хемосорбция кислорода частично обратима, причем скорость десорбции равна скорости обмена. По их мнению, существуют две формы связи хемосорбированного кислорода с поверхностью серебра. Увеличение количества прочно связанного кислорода уменьшает скорость десорбции, но не

изменяет энергии активации десорбции ($32,5$ ккал/моль). Быстрая диффузия и обмен происходят на всей поверхности, но десорбируется только кислород, менее прочно связанный с поверхностью.

IV. СВЯЗЬ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ОКИСЛОВ В ОТНОШЕНИИ ОБМЕНА КИСЛОРОДА С АКТИВНОСТЬЮ В ОТНОШЕНИИ ДРУГИХ РЕАКЦИЙ ОКИСЛЕНИЯ

В предыдущих разделах было показано, что каталитическая активность окислов и насыщенных кислородом металлов в отношении изотопного обмена молекулярного кислорода, в основном, определяется энергией связи кислорода в поверхностном слое катализатора. Естественно предположить, что энергия связи кислорода может быть существенной и для протекания на этих катализаторах других реакций окисления, идущих с участием кислорода.

Представляет поэтому интерес сравнить каталитическую активность окислов в отношении этих процессов. При отборе приводимых ниже данных мы ограничились лишь окислами с равновесным содержанием кислорода. В соответствии с этим для сравнения были взяты данные по реакциям окисления, осуществляемым в окислительной среде (при избытке кислорода в реакционной смеси). Было бы очень интересно уста-

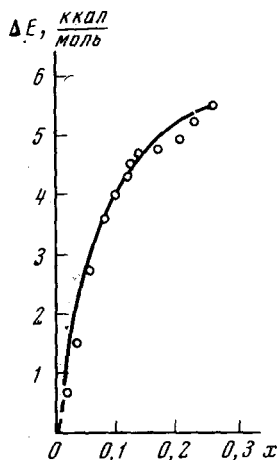


Рис. 10. Изменение энергии активации обмена адсорбированного на платиновой пленке кислорода E с ростом глубины обмена x

новить, в какой мере окислы с неравновесным содержанием кислорода, активные в отношении обмена кислорода при низких температурах, способны ускорять другие реакции окисления, но для этого нет достаточного экспериментального материала.

1. Каталитическое окисление водорода

Эта реакция была изучена Поповским и Боресковым⁵⁹ на тех же образцах окислов, на которых исследовали изотопный обмен в молекулярном кислороде в работе⁸. Исследование проведено стационарно-циркуляционным методом⁶⁰, позволяющим непосредственно измерять скорость реакции при большом избытке кислорода. Данные для двуокиси марганца заимствованы из работы Брунса⁶¹. Установлена полная симбатность изменения активности окислов переходных металлов IV периода в отношении реакций гомомолекулярного обмена кислорода и окисления водорода (рис. 11, кривые 1 и 2). Симбатность в отношении изменения каталитической активности в реакции обмена кислорода и окисления водорода проявляется и для ванадиевых катализаторов, промотированных сульфатами щелочных металлов⁴⁸.

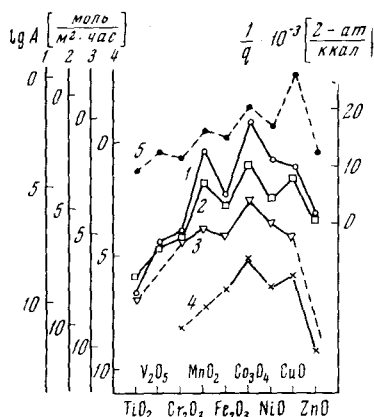


Рис. 11. Удельная каталитическая активность окислов металлов IV периода в отношении реакций окисления: 1 — гомомолекулярный изотопный обмен кислорода, 2 — окисление водорода, 3 — окисление метана, 4 — разложение окиси азота, 5 — обратные теплоты образования окислов, отнесенные к 1 г-атому кислорода

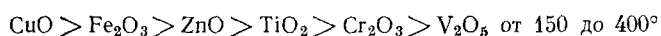
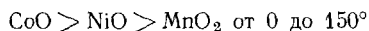
2. Окисление окиси углерода

Обширный литературный материал по активности различных окислов в отношении окисления СО был проанализирован Крыловым⁶². При статистической обработке была сделана попытка учесть достоверность данных различных авторов путем введения соответствующих коэффициентов. Относительные активности окислов IV периода в результате оказались следующими:

MnO ₂	Co ₃ O ₄	NiO	CuO	ZnO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	V ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃
310	200	100	83	22	18	16	11	11

Последовательность изменения активности в отношении окисления СО весьма близка к найденной для изотопного обмена кислорода.

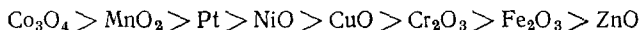
Стоун⁶³ на основе анализа литературных данных по окислению СО приводит следующую последовательность изменения каталитической активности окислов:



Наиболее активными в этом ряду также являются окислы кобальта, никеля, марганца и меди.

3. Полное окисление углеводов

Результаты исследования активности различных катализаторов в отношении окисления метана в проточно-циркуляционной установке⁶⁴ представлены кривой 3 на рис. 11. Характер изменения удельной каталитической активности в ряду окислов IV периода близок к найденному для гомомолекулярного обмена кислорода. К тому же выводу приводит и сопоставление с данными Геральда и Хорватиша⁶⁵, установивших следующую последовательность изменения активности различных катализаторов:

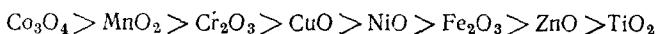


Штейн с сотр.⁶⁶ провели систематическое исследование активности большого числа окислов в отношении полного окисления углеводов с пятью и шестью атомами углерода. Наиболее активной оказалась Co_3O_4 высокая активность была обнаружена в большинстве случаев у окислов марганца и никеля, наименьшую активность показали окись цинка и пятиокись ванадия.

Миначев, Кондратьев и Антошин⁶⁷ исследовали активность окислов редкоземельных элементов в отношении полного окисления пропилена. Они указывают, что активность этих окислов проявляется в том же интервале температур, при котором кислород поверхности обладает значительной подвижностью⁴¹. Сопоставление степеней превращения пропилена в CO_2 и скоростей обмена O_2 с кислородом окислов редкоземельных элементов показывает, что между этими характеристиками существует определенная симбатность. При этом характер изменения активности в зависимости от порядкового номера металла как при изотопном обмене, так и при окислении пропилена, соответствует делению этих окислов на цериевую и иттриевую подгруппы.

4. Окисление аммиака

Курин и Захаров⁶⁸ нашли, что в отношении реакции окисления аммиака при повышенных давлениях активность окислов металлов IV периода снижается в следующей последовательности:



За исключением положения окиси хрома эта последовательность очень близка к найденной для реакции изотопного обмена в кислороде.

5. Разложение окиси азота

На рис. 11 (кривая 4) представлены удельные каталитические активности окислов элементов IV периода в отношении реакции разложения NO , полученные в статической циркуляционной установке⁶⁹ MnO_2 и CuO оказались неустойчивыми в условиях реакции. Активность остальных окислов изменяется симбатно с активностью в отношении гомомолекулярного обмена кислорода.

6. Окисление двуокиси серы

В отношении этой реакции сравнение активности различных окислов не может быть проведено, так как большинство из них в условиях реакции переходит в неактивные сульфаты. Исключением является пятиокись ванадия, активность которой значительно возрастает при промотировании сульфатами щелочных металлов.

Как видно из рис. 7, каталитическая активность ванадиевых катализаторов при добавлении сульфатов щелочных металлов изменяется симбатно для реакций изотопного обмена в молекулярном кислороде и окислении двуокиси серы.

* * *

Приведенные примеры, несмотря на отдельные отклонения, естественные вследствие различия методов подготовки образцов, степени чистоты и условий испытаний, с несомненностью указывают, что активность окислов в отношении обмена молекулярного кислорода является характерной и для активности в отношении ряда других реакций окисления. Во многих случаях, как, например, при окислении водорода, симбатность в изменении удельной каталитической активности в отношении обмена кислорода и реакции окисления при переходе от одного окисла к другому проявляется настолько отчетливо, что можно предположить в рассматриваемых реакциях общий лимитирующий этап. В случае реакций окисления водорода и обмена в молекулярном кислороде таким общим лимитирующим этапом могла бы быть хемосорбция кислорода. Однако энергии активации и порядок по кислороду^{9, 59, 70}, реакции обмена кислорода и окисления водорода существенно различаются. Это заставляет отбросить предположение об общности лимитирующего этапа. Остается заключить, что хотя лимитирующие этапы этих реакций различны, каталитическая активность зависит от одного и того же свойства окислов, изменяющегося в ряду рассмотренных катализаторов. Естественным предположить, что таким свойством является энергия связи кислорода в поверхностном слое окисла. При изотопном обмене эта величина определяет энергию активации адсорбции и десорбции кислорода, а при окислении водорода — энергию активации взаимодействия водорода с кислородом на поверхности окисла. Аналогично и для других реакций окисления энергия активации взаимодействия окисляемого вещества с кислородом поверхности окисла может зависеть от энергии связи кислорода в поверхностном слое окисла.

Энергия связи кислорода является, таким образом, одним из существенных факторов, определяющих активность окислов в отношении реакций окисления. Скорость же изотопного обмена в молекулярном кислороде, легко определяемая экспериментально, может служить удобной количественной характеристикой реакционной способности кислорода поверхности окислов.

Задача предвидения каталитического действия в отношении реакции окисления остается тем не менее достаточно сложной, так как на простую зависимость от реакционной способности поверхностного кислорода может накладываться влияние большого числа других факторов. Так, каталитическая активность может ограничиваться устойчивостью фазы окисла в условиях каталитической реакции; примером может служить уже рассматривавшаяся реакция окисления SO_2 , в условиях которой активность большинства окислов очень мала вследствие превращения их в сульфаты. Если бы Co_3O_4 была бы в условиях реакции более устойчивой фазой, чем сульфат кобальта, то кобальтовые катализаторы, вероятно, были бы значительно активнее ванадиевых в отношении окисления SO_2 .

Сложную зависимость от реакционной способности поверхностного кислорода надо ожидать и для процессов частичного окисления, когда выход желаемого продукта определяется соотношением скоростей ряда параллельных и последовательных реакций.

В некоторых случаях лимитирующим этапом реакции окисления может быть взаимодействие окисляемого вещества с катализатором (хемосорбция), а не последующая реакция с кислородом поверхности катализатора. Не исключено, что некоторые реакции окисления осуществляются путем взаимодействия окисляемого вещества с молекулярным кислородом. Эту возможность подробно рассмотрела Марголис⁷¹. В последующих двух случаях зависимость от реакционной способности кислорода поверхности окисла может отсутствовать или быть очень слабой.

Наконец, даже в том случае, когда взаимодействие с кислородом поверхности окисла является лимитирующим этапом, простая связь с реакционной способностью может быть осложнена тем обстоятельством, что протекание реакции уменьшает концентрацию кислорода в поверхностном слое окисла, а это может существенно влиять на свойства кислорода поверхности. В большей или меньшей степени это осложнение должно проявляться во всех случаях. Его можно, однако, исключить путем определения реакционной способности кислорода на поверхности окисла в процессе осуществления реакций окисления.

Несмотря на многочисленность указанных выше осложняющих факторов, энергия связи кислорода в поверхностном слое окисла может служить основой при обобщении экспериментальных данных и разработке катализаторов для реакций, включающих переходы атомов кислорода между молекулами реагирующих веществ.

V. УЧАСТИЕ КИСЛОРОДА ОКИСНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В РЕАКЦИЯХ ОКИСЛЕНИЯ

Окислы переходных металлов получили широкое распространение в качестве активных компонентов катализаторов окисления. Для выяснения механизма реакций окисления, связанных с переходом кислорода между молекулами реагирующих веществ, весьма важно установить принимает ли кислород катализатора непосредственное участие в этих переходах.

Можно предположить, что кислород, присоединяемый к окисляемому веществу, заимствуется из поверхностного слоя кристаллической решетки катализатора, а убыль в ней кислорода непрерывно компенсируется за счет второго реагирующего соединения, отдающего кислород. Следует подчеркнуть, что эти элементарные процессы отдачи и присоединения кислорода не связаны с фазовыми превращениями катализатора.

Второй вариант механизма основывается на предположении, что переход кислорода от окисляющего реагента к окисляемому совершается без промежуточного превращения кислорода в анион поверхностного слоя кристаллической решетки катализатора. Форма промежуточного взаимодействия кислорода с катализатором в этом случае по энергии и природе связи существенно отличается от формы связи кислорода в окисле.

При сопоставлении этих вариантов не следует стремиться к общему решению; справедливость того или другого из сделанных предположений зависит от свойств катализатора, природы реагирующих веществ и условий осуществления реакции окисления. Хорошей иллюстрацией этого положения могут служить приведенные в настоящей статье сведения о простейшей реакции окисления — изотопном обмене в молекулярном кислороде. Для окислов, обработанных кислородом при высокой температуре (благодаря чему поверхностный слой имеет состав, равновесный по отношению к давлению кислорода), скорость обмена в молекулярном кислороде во всех случаях совпадает со скоростью изотопного обмена

с кислородом поверхности окисла. Это свидетельствует о справедливости для данной реакции первого из приведенных вариантов механизма. Форма промежуточного взаимодействия кислорода с катализатором в этом случае совпадает с формой связи кислорода в поверхностном слое окисла или настолько к ней близка, что переходы между ними могут осуществляться с большой скоростью. Существование других форм атомарно связанного кислорода в этих условиях мало вероятно, во всяком случае скорость образования такой формы должна быть существенно меньше скорости связывания кислорода в поверхностном слое окисла; в противном случае обмен молекулярного кислорода осуществлялся бы через эту форму и его скорость была бы выше скорости обмена с кислородом.

В противоположность этому для окислов с неравновесным содержанием кислорода в поверхностном слое, получаемых в результате специальной тренировки и активных в отношении обмена при сравнительно низких температурах, скорость обмена в молекулярном кислороде значительно превосходит скорость обмена с кислородом окисла, что однозначно доказывает справедливость второго варианта механизма.

Эти результаты могут быть полезны и для решения вопроса о механизме более сложных реакций окисления. Скорость обмена молекулярного кислорода характеризует скорость связывания кислорода катализатором. Если реакция окисления протекает через ту же форму промежуточного взаимодействия кислорода с катализатором, то эта стадия является общей для обеих реакций. Простое сопоставление скоростей недостаточно, однако, для суждения о механизме реакции окисления.

В результате взаимодействия с окисляемым веществом концентрация кислорода в поверхностном слое окисла в условиях реакции окисления может быть ниже, а скорость связывания кислорода соответственно значительно выше, чем в условиях обмена молекулярного кислорода на окислах с равновесным содержанием кислорода. Более высокая скорость реакции окисления, по сравнению со скоростью обмена при одинаковых температурах и давлении кислорода, не исключает, поэтому, возможность протекания реакции окисления через взаимодействие с кислородом окисла. Необходимы прямые измерения скорости перехода кислорода окисла в продукты реакции. Такие измерения могут быть выполнены путем введения в состав катализатора тяжелого изотопа кислорода, но наложение осложняющих факторов не всегда позволяет прийти к однозначным выводам.

Наибольшее число исследований было посвящено реакции окисления окиси углерода на двуокиси марганца, окиси меди и некоторых других окислах. Первые исследования^{72, 73} пришли к выводу, что кислород окисных катализаторов участвует в этой реакции. В противоположность этому Вайнштейн и Туровский^{74, 75}, проводя окисление СО на MnO_2 и CuO , обогащенных O^{18} , не обнаружили заметного изменения изотопного состава катализаторов. Чувствительность метода позволяла обнаружить обмен $\sim 5\%$ кислорода катализатора, что отвечает нескольким монослоям. Авторы полагали, на основании опытов по ступенчатому окислению восстановленных окислов порциями кислорода различного изотопного состава, что подвижность кислорода в исследованных окислах достаточно велика для выравнивания изотопного состава в объеме и на поверхности катализатора в условиях эксперимента. Прямые измерения подвижности кислорода MnO_2 ⁴³ и CuO ⁴² показали, однако, что кислород указанных окислов не обладает заметной подвижностью в условиях опытов окисления СО. Поэтому исследование Вайнштейн и Туровского доказывая, что в реакции окисления СО на MnO_2 и CuO не принимает

участия кислород объема этих окислов, оставляет открытым вопрос об участии в реакции кислорода поверхности катализаторов, а тем более самой активной части этого кислорода.

Винтер⁷⁶, исследуя механизм окисления СО на NiO и Cr₂O₃, пришел к выводу, что реакция протекает с участием лишь небольшой доли кислорода поверхности катализатора, не превышающий 2,5%. В случае же Si₂O в реакции участвует от 10 до 40% кислорода поверхности, причем эта доля возрастает с повышением температуры реакции.

Поповский, Боресков и Музыкантов⁷⁷ при исследовании участия кислорода поверхности Co₃O₄ в реакции окисления водорода при 75° нашли, что на образце, оттренированном при 400°, в реакции участвует от 2 до 20%, а эвакуированном при 75° — от 13 до 39% кислорода поверхности. Малая точность определения количества участвующего кислорода связана с необходимостью введения поправки на обмен изотопами кислорода между катализатором и образующимся в результате реакции водяным паром.

Ройтер с сотр. исследовали с помощью O¹⁸ участие в реакциях окисления кислорода пятиокси ванадия. При окислении нафталина⁷⁸ на пятиокси ванадия, обогащенной O¹⁸, не было обнаружено уменьшение содержания этого изотопа в катализаторе в пределах точности измерений (~10%). Если бы весь кислород, расходуемый на окисление нафталина, снимался с поверхности пятиокси ванадия и перемешивание кислорода внутри катализатора было бы полным, то конечное содержание O¹⁸ в пятиокси ванадия должно было бы снизиться до 10—30% от начального. Авторы заключили отсюда, что кислород пятиокси ванадия не принимает участия в окислении нафталина. Некоторое сомнение в однозначности этого вывода вызывают данные о невысокой подвижности кислорода внутри кристаллов пятиокси ванадия при температуре исследования (340—390°), вытекающие из значительного отклонения кинетики обмена с водяным паром при этих температурах от первого порядка⁴⁰.

При осуществлении реакции окисления двуокиси серы⁷⁹ на пятиокси ванадия, обогащенной O¹⁸, наблюдалось снижение содержания этого изотопа в катализаторе, но не в большей степени, чем при обмене с кислородом в тех же условиях. Если бы окисление SO₂ протекало за счет кислорода поверхности V₂O₅, то извлечение O¹⁸ из катализатора должно было бы значительно ускориться в процессе реакции. В этом случае, вследствие высокой температуры опытов (500—610°) отпадает опасение, что подвижность кислорода катализатора недостаточна. В некотором противоречии с этими результатами находятся данные Касаткиной и Шустова⁸⁰, показавших, что SO₃ обменивается с кислородом пятиокси ванадия со скоростью, значительно превышающей скорость окисления двуокиси серы. Это чрезвычайно усложняет решение вопроса об участии кислорода окисла в реакции.

Ройтер и Юза⁷⁰ измеряли раздельно скорости восстановления пятиокси ванадия водородом и окисления кислородом и из сопоставления полученных результатов со скоростью каталитического окисления водорода на V₂O₅ пришли к выводу, что кислород пятиокси ванадия не участвует в каталитической реакции.

Изложенные работы позволяют с достаточной уверенностью заключить, что кислород объема окислов не принимает участия в реакции каталитического окисления. Этот вывод находится в соответствии с общим положением, что реакции, связанные с фазовыми превращениями, не могут быть стадиями каталитических процессов. Труднее решить вопрос об участии в каталитическом окислении кислорода поверхности окислов. Для реакций окисления СО и H₂ на NiO, CuO и Co₃O₄ наиболее вероятным нам кажется непосредственное участие в реакции некоторой

наиболее активной части кислорода поверхности окислов. В пользу этого вывода, наряду с прямыми экспериментальными данными, свидетельствует аналогия в соотношениях активностей различных окислов в отношении этих реакций и реакции обмена в молекулярном кислороде; для этой последней реакции установлено участие кислорода поверхности окислов и невозможность сорбции кислорода с заметной скоростью на поверхности этих окислов в атомарной форме, существенно отличающейся от формы связи кислорода в поверхностном слое кристаллической решетки окисла. Последний вывод следует из равенства скоростей обмена в молекулярном кислороде и изотопного обмена с кислородом окисла.

Не исключено, однако, что при более низких температурах или при значительном отклонении содержания кислорода в поверхностном слое окисла от равновесного по отношению к кислороду, реакции окисления могут протекать через какие-либо другие формы хемосорбированного кислорода, как это происходит и в случае обмена молекулярного кислорода на окислах, подвергнутых специальной тренировке.

В случае реакций каталитического окисления на пятиокиси ванадия для однозначного вывода нет достаточных данных. Не исключено, что скорость сорбции кислорода и форма связи его с катализатором существенно изменяются в результате одновременной адсорбции окисляемого вещества. Последнее предположение, выдвинутое Ройтером⁸¹, особенно вероятно, если адсорбция кислорода и окисляемого вещества сопровождаются электронными переходами в противоположных направлениях. Имеются экспериментальные данные о положительном влиянии на скорость адсорбции предварительной сорбции другого вещества^{82, 83}.

Представляет несомненный интерес дальнейшее изучение участия кислорода окислов в реакциях окисления с использованием более широкого круга окисных катализаторов и реакций.

* * *

Изучение катализа изотопного обмена в молекулярном кислороде началось сравнительно недавно и пока охватывает ограниченное число катализаторов и сравнительно узкую область вариации условий проведения реакции. Тем не менее, полученные результаты позволяют надеяться, что эта реакция явится полезным методом изучения механизма реакций окисления, особенно для выяснения природы промежуточных форм взаимодействия кислорода с твердыми катализаторами.

Из полученных до сих пор результатов наиболее существен вывод о равенстве скоростей обмена в молекулярном кислороде и изотопного обмена с кислородом катализатора, обнаруженном для окислов с равновесным содержанием кислорода в поверхностном слое. Это равенство доказывает участие кислорода катализатора в реакции обмена, а также тождественность или близость по энергии связи кислорода, хемосорбируемого окислами, с кислородом поверхностного слоя кристаллической решетки окислов. Скорость обмена молекулярного кислорода может поэтому служить характеристикой общей реакционной способности кислорода и быть полезной для раскрытия закономерностей подбора катализаторов для реакций окисления.

Кислород поверхности каталитически активных окислов неоднороден и степень неоднородности тем больше, чем активнее окисел. Отсутствует простая связь каталитической активности в отношении обмена с работой выхода электрона окислов.

В условиях осуществления изотопного обмена на металлах (Pt, Pd, Ag) наблюдается значительная сорбция кислорода в приповерхностном слое металла, отвечающая нескольким монослоям. В этой форме исследованные металлы ведут себя в отношении катализа обмена молекуляр-

ного кислорода очень сходно с окислами. По величине энергии активации и абсолютной скорости обмена и характеру неоднородности платина очень близка к наиболее активному окислу Co_3O_4 .

Очень интересны явления высокой каталитической активности в отношении обмена кислорода при низких температурах окислов, подвергнутых жесткой тренировке в вакууме. Эта низкотемпературная активность неустойчива, особенно при повышенных температурах, и, по-видимому, связана с нарушением равновесного состава окисла в результате тренировки. Изотопный обмен с кислородом окисла при этом не происходит. На активированных указанным способом окислах гомомолекулярный обмен осуществляется через особые промежуточные формы взаимодействия кислорода с катализатором. Весьма существенно исследовать возможную роль этих форм в катализе реакций окисления.

ЛИТЕРАТУРА

1. E. R. S. Winter, J. Chem. Soc., **1954**, 1522.
2. E. R. S. Winter, Там же, **1955**, 3824.
3. E. R. S. Winter, Adv. in Catalysis, **10**, 196 (1958).
4. Л. Я. Марголис, Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, 225.
5. Л. Я. Марголис, В. А. Киселев, ДАН, **130**, 1071 (1960).
6. А. П. Дзисяк, Г. К. Боресков, Л. А. Касаткина, В. Е. Кочурихин, Кинетика и катализ, **2**, 386, 727 (1961).
7. Г. К. Боресков, В. В. Поповский, Там же, **2**, 657 (1961).
8. А. П. Дзисяк, Г. К. Боресков, Л. А. Касаткина, Там же, **3**, 81 (1962).
9. Г. К. Боресков, А. П. Дзисяк, Л. А. Касаткина, Там же, **4**, 388 (1963).
10. В. В. Поповский, Тр. Ин-та катализа СО АН СССР, 1963.
11. А. В. Хасин, Г. К. Боресков, ДАН, **152**, 1387 (1963).
12. В. И. Горгораки, Л. А. Касаткина, В. Ю. Левин, Кинетика и катализ, **4**, 422 (1963).
13. В. И. Горгораки, Л. А. Касаткина, Там же, **4**, 620 (1963).
14. Г. К. Боресков, В. И. Горгораки, Л. А. Касаткина, ДАН, **150**, 570 (1963).
15. Л. А. Касаткина, Г. В. Антошин, Кинетика и катализ, **4**, 252 (1963).
16. В. И. Горгораки, Г. К. Боресков, Л. А. Касаткина, В. Д. Соколовский, Там же, **5**, 120 (1964).
17. Г. К. Боресков, В. С. Музыкантов, В. В. Поповский, Н. Д. Гольдштейн, ДАН, **159**, 1354 (1964).
18. В. С. Музыкантов, В. В. Поповский, Г. К. Боресков, Кинетика и катализ, **5**, 624 (1964).
19. В. С. Музыкантов, В. В. Поповский, Г. К. Боресков, Н. И. Микичур, Там же, **5**, 745 (1964).
20. Г. К. Боресков, А. В. Хасин, Там же, **5**, 956 (1964).
21. Г. К. Боресков, А. В. Хасин, Т. С. Старостина, ДАН, **164**, 606 (1965).
22. А. В. Хасин, Г. К. Боресков, Т. С. Старостина, Сб. Методы исследования катализаторов и каталитических реакций, т. I, стр. 342, СО АН СССР, Новосибирск, 1965.
23. Л. А. Касаткина, А. П. Зуев, Кинетика и катализ, **6**, 252 (1965).
24. В. С. Музыкантов, В. В. Поповский, Г. К. Боресков, Н. Д. Гольдштейн, С. Г. Шубников, см. ²², стр. 159.
25. Ю. А. Мищенко, Г. К. Боресков, В. И. Горгораки, Там же, стр. 173.
26. В. Д. Соколовский, Л. А. Сазонов, Г. К. Боресков, Там же, стр. 151.
27. Л. А. Сазонов, А. Н. Ратов, Т. Г. Ратова, Кинетика и катализ, **6**, 836 (1965).
28. Х. М. Миначев, Г. В. Антошин, Сб. Глубокий механизм каталитических реакций, «Наука», М., 1968, стр. 159.
29. В. И. Горгораки, Г. К. Боресков, Л. А. Касаткина, Кинетика и катализ, **7**, 266 (1966).
30. Л. А. Касаткина, В. Г. Америков, Там же, **7**, 99 (1966).
31. Л. А. Сазонов, В. Д. Соколовский, Г. К. Боресков, Там же, **7**, 284, 521 (1966).
32. G. K. Boreskov, Adv. in Catalysis, **15**, 285 (1964).
33. F. J. Barry, F. S. Stone, Proc. Roy. Soc., **255**, 124 (1960).
34. P. Jiru, J. Novakova, Coll. Czechosl. Chem. comm., **28**, 1 (1963).
35. Y. L. Sandler, D. D. Durigon, J. Phys. Chem., **69**, 4201 (1965).
36. Y. L. Sandler, S. Z. Beer, D. D. Durigon, J. Phys. Chem., **70**, 3881, (1966).
37. B. Z. Shakhshiri, G. Gordon, J. inorg. nucl. Chem., **28**, 2525 (1966).

38. С. З. Рогинский, Изв. АН СССР, ОХН, **1940**, 601.
39. W. C. Samelson, A. Farkas, L. M. Litz, J. Phys. Chem., **57**, 229 (1953).
40. Л. А. Касаткина, Г. К. Боресков, З. Л. Крылова, В. В. Поповский, Изв. вузов, Химия и хим. технол., **1**, 12 (1958).
41. Х. М. Миначев, Г. В. Антошин, ДАН, **161**, 122 (1965).
42. В. В. Поповский, Г. К. Боресков, Кинетика и катализ, **1**, 556 (1960).
43. Л. А. Касаткина, Г. К. Боресков, ЖФХ, **29**, 3 (1955).
44. Н. П. Кейер, Кинетика и катализ, **1**, 221 (1960).
45. В. И. Горгораци, Л. А. Касаткина, В. Ю. Левин, Там же, **4**, 863 (1963).
46. Г. К. Боресков, Катализ в производстве серной кислоты, Госхимиздат, Москва — Ленинград, 1954.
47. Л. А. Касаткина, Г. К. Боресков, П. Н. Соколов, ЖФХ, **34**, 360, (1960).
48. Г. К. Боресков, Л. А. Касаткина, В. В. Поповский, Ю. А. Баловнев, Кинетика и катализ, **1**, 229 (1960).
49. В. Н. Бибин, Л. А. Касаткина, Там же, **5**, 734 (1964).
50. Tadimitsu Kiyoura, Bull. Chem. Soc. Japan., **39**, 2135 (1966).
51. E. R. S. Winter, J. Chem. Soc., **1954**, 1509.
52. E. R. S. Winter, Там же, **1954**, 1517.
53. С. Глестон, К. Лейдлер, Г. Эйринг, Теория абсолютных скоростей реакций, ИЛ, М., 1948.
54. С. С. Бацанов, Электроотрицательность элементов и химическая связь, Изд. СО АН СССР, Новосибирск, 1962, стр. 65.
55. Н. Д. Морозова, В. В. Поповский, Кинетика и катализ, **3**, 439 (1962).
56. G. K. Boroskov, Disc. Faraday Soc., **41**, 263 (1966).
57. С. З. Рогинский, Адсорбция и катализ на неоднородных поверхностях, М.-Л., Изд. АН СССР, 1948.
58. С. З. Рогинский, ЖФХ, **32**, 737 (1958).
59. В. В. Поповский, Г. К. Боресков, Сб. Проблемы кинетики и катализа, «Наука», М., 1960, т. 10, стр. 67.
60. Г. К. Боресков, М. Г. Слинко, А. Г. Филиппова, ДАН, **92**, 353 (1953).
61. Б. П. Брунс, Докт. диссерт., Физико-химический ин-т им. Карпова, Москва, 1959.
62. О. В. Крылов, Кинетика и катализ, **3**, 502 (1962).
63. F. S. Stone, Chemistry of the Solid State, ed. by Garner, London, 1955.
64. Т. В. Андрушкевич, Г. К. Боресков, В. В. Поповский, Кинетика и катализ, **6**, 860 (1965).
65. N. G. Gerald, H. Horvathisch, Microchim. acta, **1962**, N 2, 7.
66. K. C. Stein, J. J. Feenan, G. P. Thompson, J. F. Shultz, L. J. Hofer, R. S. Anderson, Ind. Eng. Chem., **52**, 113 (1960).
67. Х. М. Миначев, Д. А. Кондратьев, Г. В. Антошин, Кинетика и катализ, **8**, 131 (1967).
68. Н. П. Курин, М. С. Захаров, Катализ в высшей школе, Тр. I Межвузовск. совещ. по катализу, Изд. МГУ, 1962, т. 2, в. 1, 1962.
69. Т. М. Юрьева, В. В. Поповский, Г. К. Боресков, Кинетика и катализ, **6**, 1041 (1965).
70. В. А. Ройтер, В. А. Юза, Там же, **3**, 343 (1963).
71. Л. Я. Марголис, Гетерогенное каталитическое окисление углеводородов, Гостехиздат, М., 1962.
72. T. Titani, S. Nakata, A. Kanome, Bull. Chem. Soc. Japan, **17**, 288 (1942).
73. С. М. Карпачева, А. М. Розен, ДАН, **68**, 1057 (1949).
74. Ф. М. Вайнштейн, Г. Я. Туровский, ДАН, **72**, 297 (1950).
75. Г. Я. Туровский, Ф. М. Вайнштейн, ДАН, **78**, 1173 (1951).
76. E. R. S. Winter, J. Chem. Soc., **1955**, 2726.
77. В. В. Поповский, Г. К. Боресков, В. С. Музыкантов, ЖФХ, **35**, 192 (1961).
78. Н. А. Стукановская, В. А. Ройтер, Сб. Кинетика и катализ, Изд. АН СССР, М., 1960, стр. 216.
79. В. А. Ройтер, Н. А. Стукановская, Н. С. Воликовская, Укр. хим. ж., **24**, 37 (1958).
80. Л. А. Касаткина, В. И. Шустов, Кинетика и катализ, **5**, 945 (1964).
81. В. А. Ройтер, Там же, **1**, 63 (1960).
82. Н. П. Кейер, Докт. диссерт., Ин-т физ. химии АН СССР, Москва, 1959.
83. K. Tamagi, Trans. Faraday Soc., **59**, 979 (1963).

Химико-технологический ин-т им. Д. И. Менделеева,

Москва

Институт катализа СО АН СССР,

Новосибирск