

Ф. М. ВАЙНШТЕЙН и Г. Я. ТУРОВСКИЙ

## ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА ОКИСЛЕНИЯ СО НА $MnO_2$ ИЗОТОПНЫМ МЕТОДОМ

(Представлено академиком С. И. Вольфовичем 11 II 1950)

Реакция окисления окиси углерода на активной двуокиси марганца подробно изучалась кинетическими и адсорбционными методами (<sup>1-4</sup>), однако механизм этого процесса нельзя считать окончательно установленным.

Настоящая работа имела целью с помощью  $O^{18}$  выяснить, происходит ли при каталитическом окислении окиси углерода попеременное восстановление — окисление  $MnO_2$ , как стадии катализа в смысле теории промежуточных соединений. В этом случае нужно было бы ожидать, что катализ не может осуществиться без обмена изотопами кислорода между газовой фазой и катализатором. Постановка нашей работы заключалась в следующем:

1) готовилась активная двуокись марганца, в которую вводился тяжелый кислород;

2) исследовалась возможность обмена  $MnO_2^{18}$  с изолированными исходными веществами и продуктами реакции в отсутствие катализа;

3) исследовался обмен  $MnO_2^{18}$  с газовой фазой во время катализа.

Тяжелая двуокись готовилась двумя методами: а) обменом продажной двуокиси марганца с тяжелой водой при кипячении и энергичном перемешивании; б) окислением тяжелой гидроокиси марганца хлором. Пользование последним методом исключало возможность неравномерного распределения  $O^{18}$  по всей массе катализатора в зависимости от доступности участков  $MnO_2$  обмену.

Изотопный состав катализатора определяется до и после опыта. Содержание  $O^{18}$  находили по плотности воды, выделяющейся при восстановлении водородом навесок катализатора. Плотность воды измерялась флотационным методом с точностью 2—3 γ. Опыты проводились в динамических условиях.

Результаты опытов, проведенных на катализаторах, высушенных в вакууме при температуре 160°, представлены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, обмен с кислородом воздуха во всех случаях отсутствовал, обмен же во время катализа имел место, но его величина оказалась не больше, чем при пропускании смеси  $CO_2$  с воздухом, т. е. в отсутствие реакции.

Последнее обстоятельство лишало нас возможности сделать однозначные выводы о связи обмена между кислородом катализатора и кислородом воздуха с самим каталитическим процессом. Необходимо было исключить обмен катализатора с  $CO_2$ . Мы предположили, что и в нашем случае может иметь место обмен  $CO_2$  с водой, которая могла содержаться в катализаторе, несмотря на его сушку при 160°.

Таблица 1

№ катализатора	Т-ра в °C	Состав смеси	Начальн. содержание $O^{18}$ в катализаторе в $\gamma$ *	Содержание $O^{18}$ после опытов в катализаторе в $\gamma$	$\Delta\gamma$	Примечание
1	96	Воздух + CO . . .	74	58	16	Катализатор готовился обменом $MnO_2^{16}$ с $H_2O^{18}$
		Воздух + CO <sub>2</sub> . . .	74	56	18	
2	97	Воздух . . . . .	58	56	2	
		Воздух + CO . . .	58	42	16	
		Воздух + CO <sub>2</sub> . . .	58	43	15	Катализатор готовился окислением тяжелой гидроокиси марганца хлором
3	90	Воздух . . . . .	80	78	2	
		Воздух + CO . . .	80	66	14	
4	97	Воздух . . . . .	41	38	3	
		Воздух + CO . . .	41	30	11	
		Воздух + CO <sub>2</sub> . . .	41	31	10	

\*  $\gamma$  — плотность воды, образующейся при восстановлении водородом.

В связи с этим опыты были повторены на катализаторе (приготовленном окислением тяжелой гидроокиси марганца хлором), из которого полностью была удалена вода длительным нагреванием в вакууме при ступенчатом повышении температуры до 550°. Действительно, на таком тщательно освобожденном от следов воды катализаторе обмен с CO<sub>2</sub> при 178° не происходил. На этом катализаторе не происходил обмен и при катализе, хотя он протекал достаточно интенсивно и длительно. Результаты этих опытов приведены в табл. 2.

Таблица 2

№ опыта	Т-ра в °C	Колич. катализатора в г	Количество $O_2$ в г на 2 г $MnO_2$	Образовалось CO <sub>2</sub> в г	Связалось $O_2$ в г	Начальное содержание $O^{18}$ в катализаторе в $\gamma$	Содержание $O^{18}$ после опытов в катализаторе в $\gamma$
1	178	2	0,73	1,492	0,542	99	98
2	178	2	0,73	1,442	0,536	99	104
3	178	2	0,73	3,220	1,170	99	97
4*	178	2	0,73	1,973	0,776	99	96

Примечание. Процент превращения был равен 26.

\* Опыт велся при недостатке кислорода.

Рассматривая данные табл. 2, можно сделать вывод, что процесс каталитического окисления CO на  $MnO_2$  протекает не по окислительно-восстановительному механизму, хотя для этой системы он казался довольно правдоподобным. Очевидно, при катализе, происходящем в адсорбционном слое на поверхности катализатора,  $MnO_2$  не является донором кислорода для процесса окисления CO.

Возражение против однозначности нашего вывода могло бы быть сделано с точки зрения представления о неоднородности поверхности катализатора. Действительно, если допустить, что катализ идет лишь на очень ограниченном количестве локализованных активных центров, то обмен невозможно наблюдать, даже если он и осуществляется на этом небольшом количестве участков.

Чтобы проверить, насколько такое возражение серьезно, мы провели опыт, в котором воздух был заменен азотом с небольшой примесью кислорода, т. е. реакционная смесь содержала в избытке окись углерода (опыт 4, табл. 2). И в этих условиях катализ шел достаточно энергично, но уже наблюдалось частичное восстановление катализатора, что было видно на глаз, по изменению окраски отдельных зерен  $MnO_2$ . Обмена в этом случае также не было.

Очевидно, в условиях наших опытов восстанавливаться способно не только какое-то очень ограниченное количество центров, но и значительная масса катализатора.

Отсутствие восстановления катализатора в обычных условиях катализа (опыты 1—3, табл. 2) не может быть объяснено последующим окислением восстановленных участков, так как тогда должен был бы наблюдаться обмен. Очевидно, подавляющее действие кислорода на процесс восстановления имеет другой механизм.

Таким образом, нам кажется, что упомянутое возможное возражение отпадает и можно считать установленным отсутствие попеременного восстановления — окисления, как стадии окислительного катализа на  $MnO_2$ . Напротив, наши данные подтверждают, что катализ происходит в адсорбционном слое и делают вероятным первый вариант предсорбционной схемы Рогинского — Зельдовича.

В работе, опубликованной после окончания наших опытов, С. М. Карпачева и А. М. Розен<sup>(5)</sup> получили результат, противоположный нашему. Они нашли довольно энергичный обмен  $O^{18}$  между  $MnO_2^{18}$  и кислородом воздуха при  $200^\circ$ , а также переход  $O^{18}$  в продукты окисления CO на этом катализаторе. Отсюда они сделали заключение о восстановительно-окислительном механизме рассматриваемого процесса. Вероятно, это противоречие объясняется недостаточным удалением воды из их катализаторов, что, как выше было показано, ведет к обмену и ошибочным выводам.

Работа выполнена в Институте физической химии АН УССР под руководством проф. А. И. Бродского и проф. В. А. Ройтера, за что приносим им глубокую благодарность. Считаем своим приятным долгом выразить благодарность Г. П. Миклухину и И. П. Грагерову за помощь в работе.

Поступило  
7 II 1950

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> С. З. Рогинский и Я. Б. Зельдович, *Acta Physicochim. URSS*, **1**, 595 (1934). <sup>2</sup> С. Ю. Елович и С. З. Рогинский, *Бюлл. ГИА*, **14** (1938). <sup>3</sup> С. Ю. Елович и Л. А. Качур, *ЖОХ*, **9**, 714 (1939). <sup>4</sup> Б. П. Брунс, *ЖФХ*, **21**, 1011 (1947). <sup>5</sup> С. М. Карпачева и А. М. Розен, *ДАН*, **68**, 1057 (1949).