

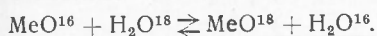
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

С. М. КАРПАЧЕВА и А. М. РОЗЕН

КИСЛОРОДНЫЙ ОБМЕН МЕЖДУ ОКИСНЫМИ КОНТАКТАМИ  
И ВОДЯНЫМ ПАРОМ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 5 IX 1950)

В нашей работе <sup>(1)</sup> с помощью  $O^{18}$  было показано, что катализатор непосредственно участвует в некоторых окислительных реакциях, образуя промежуточные соединения с реагентами. В частности, важную роль играет образование и распад нестойких гидратов — механизм, по которому идет и реакция



Таким образом, изучая кислородный изотопный обмен между окисными контактами и водой или водяным паром, можно установить способность этих контактов к образованию нестойких промежуточных соединений, в данном случае гидратов, которая в известной мере характеризует каталитическую активность окислов и состояние их поверхности.

Методика исследования кратко описана в <sup>(1)</sup>; о результатах обмена мы судили по изменению содержания  $O^{18}$  в исходной и прореагировавшей порциях воды, для чего флотационным методом измерялась ее избыточная плотность. Далее рассчитывалась средняя избыточная концентрация  $c$   $O^{18}$  в кислороде контакта (в  $\gamma$  на 1 г кислорода), средняя скорость обмена  $v$  (в  $\gamma$  на 1 г кислорода в мин.) и глубина обмена  $A = c/c_0$ , где  $c_0$  — равновесная концентрация  $O^{18}$ , т. е. концентрация  $O^{18}$  в воде (обычно  $\approx 500 \gamma$ ).

Кислородный обмен с водяным паром изучался на следующих контактах: 1) хромо-алюминиевый контакт, содержащий 10%  $Cr_2O_3$  и 90%  $Al_2O_3$  (в виде шариков,  $d = 8$  мм); 2) активная окись алюминия; 3) гранулированная окись меди (для анализа), отечественная и Кальбаума; 4) активная двуокись марганца, приготовленная из  $MnCl_2$ ; 5) пятиокись ванадия; 6) четырехокись ванадия; 7) окись титана; 8) каолин; 9) силикагель и 10) контакты для поверхностного горения — шамот, дунит, кварц. Изучался как прямой обмен ( $MeO^{16} + H_2O^{18}$ ), так и обратный ( $MeO^{18} + H_2O^{16}$ ).

Наиболее подробно был изучен обмен с первыми тремя контактами. Результаты показаны на рис. 1, 2, а и 3, а. Как видно из графиков,

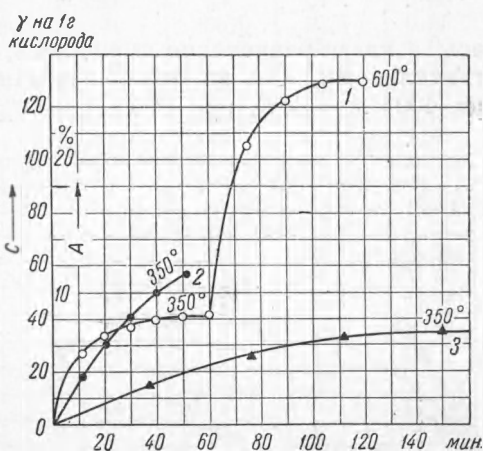


Рис. 1. Обмен паров воды с хромо-алюминиевым контактом. 1 и 3 — образец № 1, прямой и обратный обмен; 2 — образец № 2, прямой обмен

особенностью кинетики обмена является резкое замедление реакции по мере насыщения контакта с выходом на характерное для каждой температуры и образца квази-равновесие, когда скорость обмена становится весьма малой, несмотря на значительный концентрационный напор. При подъеме температуры скорость обмена резко увеличива-

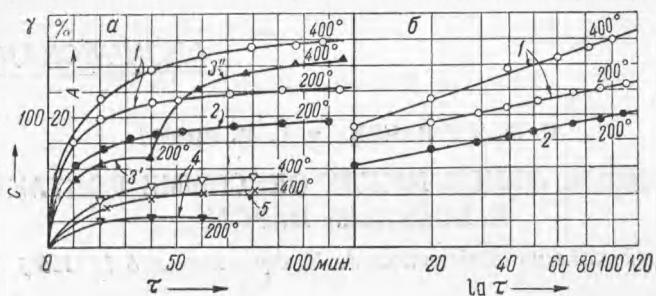


Рис. 2. Обмен паров воды с активной окисью алюминия. 1 — прямой обмен; 2 — обратный обмен; 3 — ступенчатый обратный обмен; 4 — прямой обмен прокаленного контакта; 5 — обратный обмен

лась, а квази-равновесие смещалось, постепенно приближаясь к действительному. Так, на окиси алюминия мы имели при 200°  $A = 20\%$ , при 400°  $A = 30\%$ , при 600°  $A = 50\%$ . В опыте при 900°, длившемся

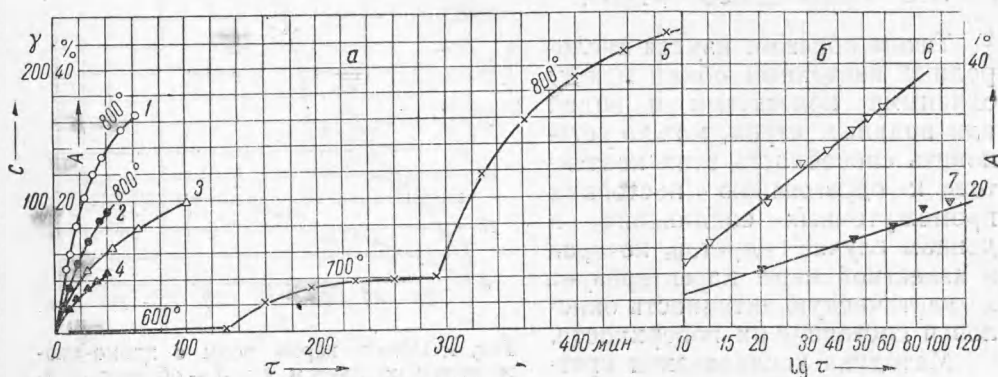


Рис. 3. Обмен паров воды с окисью меди. 1 и 2 — прямой обмен двух образцов кальбаумовской окиси меди; 3 и 4 — обратный обмен; 5 — ступенчатый обмен образца № 3; 6 и 7 — кривые 1 и 3 в координатах  $A - \lg \tau$

80 мин., катализатор был практически доведен до насыщения ( $c_k = 523 \gamma$ ,  $A = 97\%$ ). Двухокись марганца удалось полностью насытить  $O^{18}$  при 700° (за 70 мин.). Таким образом, обмен шел количественно по всей массе. На менее активном контакте (окиси меди) при 800° удалось достигнуть  $A = 45\%$ .

На хромо-алюминиевом контакте был проведен ряд опытов для выяснения роли диффузии. Оказалось, что изменение линейной скорости в 3 раза (время соприкосновения пара с контактом менялось от 0,76 до 2,3 сек.) и измельчение шариков на 8 частей не сказываются на скорости и глубине обмена. Таким образом, внешняя и внутренняя газовая диффузия, повидимому, не лимитируют реакции.

Практическое прекращение обмена при наличии значительного концентрационного напора (рассчитанного на всю массу) и смещение квази-равновесия с температурой могут быть объяснены кинетической неоднородностью контакта; в обмене участвует лишь часть кислорода контакта, реакционноспособная при данной температуре. Это предпо-

Таблица 1  
Обмен водяного пара с различными контактами

№ опыта	Контакт	Т-ра опыта $t$ в °C	Время обработки $\tau$ в мин.	Изменение концентр. $H_2O^{18}$ $\Delta\gamma$	Средн. концентр. $O^{18}$ в контакте, $\gamma/\gamma$ O		Конечн. глубина обмена в %	Средн. скорость обмена в $\gamma/\gamma$ O мин.
					$c_H$	$c_K$		
284*	MnO <sub>2</sub>	700	6,5	126	0	46,5	18,6	7,15
285*	"	700	7,5	98	46,5	82	32,7	4,8
286*	"	700	6,5	68		25	43	3,84
287*	"	700	6,5	45	107	124	49,6	2,56
288*	"	700	6,0	40	124	139	55,6	2,46
298**	"	700	13	78	139	83	40	4,30
299**	"	700	12	38	83	56	60	2,25
300**	"	700	12	23,0	56	40	71	1,37
301**	"	700	12	22,0	40	24	83	1,3
302**	"	700	13,5	11	24	16	89	0,58
364*	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	450	90	71	0	56	11,2	0,62
365*	"	450	90	16,0	56	70,6	14,1	0,162
366*	"	450	90	9	70,6	79	15,8	0,0915
424***	"	450	120	21	50	90	18	0,33
374**	"	350	15	6,90	79	66,0	16,4	0,85
375**	"	450	15	8	66	51,5	35	1,0
482*	VO <sub>2</sub>	350	50	89	0	57	11,4	1,14
483*	"	350	70	113	57	130	26	1,04
484*	"	400	53	415	130	398	79,6	5,05
485*	"	450	47	104	398	465	93	1,42
493**	"	350	14	9,5	465	459	1,3	0,436
494**	"	450	18	31	459	439	5,6	1,11
612*	"	450	60	84	0	57	11,4	0,95
613*	"	450	60	19	57	69	13,8	0,202
428*	Каолин	400	35	18,5	0	50	10	1,43
181**	"	350	63	8,4	25	13,5	46	0,18
73***	Шамот	800	17	23	0	10,4	2,01	0,61
104***	"	800	50	9,5	0	12,9	2,58	0,26
251***	"	800	33	37	0	35	7,0	1,06
252***	"	800	32	29	0	27	5,4	0,84
253***	"	800	32	35	0	30	6	0,94
74**	"	800	17	20	10,4	1,3	79	0,53
254**	"	800	41	34	30	6	80	0,585
109*	Кварц	900	40	6,5	0	6,7	1,34	0,167
110*	"	800	32	2,8	6,7	5,7	1,14	0,06
426*	TiO <sub>2</sub>	200	120	185	0	252	50	2,1

\* — прямой обмен, \*\* — обратный обмен, \*\*\* — прямой обмен с различными образцами контакта.

ложение подтверждается прямым расчетом энергий активации и опытами по обратному обмену. Последний шел при значительно меньших концентрационных напорах, чем прямой, и практически до конца, а не до квази-равновесия, снимался почти весь введенный  $O^{18}$  (рис. 1, кривая 3; рис. 2, а, кривые 2 и 3"). Однако при обратном обмене удавалось снять только то количество  $O^{18}$ , которое вводилось прямым обменом при той же (или более низкой) температуре (рис. 2, кривая 3'). Тяжелый кислород, введенный при более высокой температуре (при 400°), в обмене при 200° не участвовал и был снят лишь при повышении температуры до 400° (кривая 3").

Энергию активации мы приближенно рассчитали по обратным временам достижения заданной глубины обмена ( $1/\tau \sim \exp(-E/RT)$ ). Оказалось, что для  $Al_2O_3$   $E_{5\%} = 1750$ ,  $E_{21\%} = 5100$ ,  $E_{30\%} = 7500$  кал/моль; для прокаленной  $Al_2O_3$   $E_{2\%} = 2900$ ,  $E_{4\%} = 4800$ ; для контакта № 1  $E_{4\%} = 2300$ ,  $E_{10\%} = 9000$  кал/моль.

Рост энергии активации с заполнением был примерно линейным. Аналогичное явление имеет место для адсорбции на равномерно-неод-

нородных поверхностях, скорость которой описывается уравнением  $dA/d\tau = c \exp(-\beta A)$ , где  $\tau$  — время обработки. Это уравнение хорошо передает и кинетику обмена; при средних заполнениях оно приводит к соотношению  $A \sim \ln \tau$ , которое, как видно из рис. 2, б и 3, б, хорошо выполняется (лучше, чем уравнения  $A \sim \tau^n$  или  $A \sim (1 - e^{-k\tau})$ ). Полученные данные недостаточно точны, чтобы установить характер неоднородности. Можно лишь прийти к выводу, что обмен контакта с водяным паром, представляющий собой объемный процесс, протекает по тем же законам, что и поверхностная реакция — адсорбция на неоднородной поверхности.

Одной из причин этого весьма интересного факта является то обстоятельство, что при удельной поверхности  $F = 100 \div 300 \text{ м}^2/\text{г}$  значительная часть (20 — 70%) атомов кислорода находится на поверхности контакта; если схематизировать контакт пленкой с поверхностью  $F$  и толщиной  $\delta$ , то, полагая  $F\delta/2 = v \approx 1 \text{ см}^3$ , получим  $\delta \approx 10^{-6} \text{ мм}$ . Время диффузии через пленку такой толщины (из соотношения  $\delta^2 = D\tau$ , при  $D \approx 10^{-9} \text{ см}^2/\text{сек}$ ) составит  $10^{-3} \text{ сек}$ , тогда как длительность опытов составляла  $\sim 100 \text{ мин}$ . Отсюда следует, что при столь развитой поверхности (вплоть до  $F = 1 \text{ м}^2/\text{г}$ ) объемный процесс — диффузия в решетку контакта — повидимому, не должен лимитировать обмен и решающей должна быть реакция на поверхности.

Таблица 2

№ образца	Средняя скорость обмена $\gamma/\text{г} \cdot \text{мин}$	Колич. адсорбир. кислорода $\frac{\text{см}^3}{\text{г}} \cdot 10^3$
1	0,62	1,15
2	0,085	0,75
3	0,038	0,5

С другой стороны, кинетика так называемой активированной адсорбции, помимо поверхностного процесса, в действительности включает в себя и объемный — растворение газа в адсорбенте, хотя относительное значение последнего при достаточно развитой поверхности и может быть невелико.

Таким образом, в нашем случае, глубина обмена  $A$  является аналогом степени заполнения при адсорбции; изменение энергии активации с глубиной обмена характеризует поверхность контакта. Возможно, что активированная адсорбция паров воды и является лимитирующей стадией обменной реакции, если только имеет смысл разделять обменные и адсорбционные процессы. Во всяком случае наблюдается параллелизм между активированной адсорбцией и обменом.

Это подтверждается также данными табл. 2, где сопоставлены данные по скорости обмена и адсорбционной активности образцов  $V_2O_5$ ; последние получены Л. Я. Марголис (Институт физической химии Академии наук СССР).

Представляется весьма вероятным, что подбор контактов для проведения реакций, связанных с гидратным механизмом, можно будет осуществлять по данным об обмене с паром и ( $E_{\text{акт}} - W_{\text{ср}}$ ).

Контакты, имеющие оптимальную величину поверхности и энергии активации обмена, должны быть наиболее активны. Так например, окись алюминия катализирует процесс дегидратации значительно более энергично, чем хромо-алюминиевый контакт.

Представляло бы значительный интерес сопоставление характеристик поверхности, полученных адсорбционным методом и методом обмена, а также систематическое сравнение каталитической и обменной активности контактов.

Поступило  
31 VII 1950

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> С. Карпачева и А. Розен, ДАН, 68, 1057 (1949).