

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. РОЗЕН и С. КАРПАЧЕВА

**О РОЛИ ДИФфуЗИИ В РЕШЕТКЕ ОКИСЛОВ ПРИ РЕАКЦИЯХ  
С ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫМ МЕХАНИЗМОМ И  
КИСЛОРОДНОМ ОБМЕНЕ**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкинм 1 XI 1952)

Окислительно-восстановительный механизм предполагается для многих каталитических реакций на окислах элементов переменной валентности. Представляется интересным изучение этого механизма при помощи тяжелого кислорода  $O^{18}$ .

В работе (1) мы использовали  $O^{18}$  и установили ряд фактов, подтверждающих предположение о таком механизме при окислении СО кислородом на перекиси марганца (СО восстанавливает поверхность контакта, кислород окисляет:  $[K]O + CO = [K] + CO_2$ ;  $[K] + O = [K]O$ , где  $[K]$  — низший окисел).

Настоящая заметка посвящена окислительно-восстановительному механизму с участием других агентов, в частности водяного пара в качестве окислителя. Подобную роль водяной пар играет во многих реакциях — при получении водорода разложением  $H_2O$  на железе, при конверсии СО на окиси железа и пр.

Выбор воды в качестве окислителя позволяет проверить существование окислительно-восстановительного механизма, используя исследованный нами ранее (1, 3) кислородный обмен окислов с водяными парами и изучая влияние восстановителя на его скорость. Действительно, если интересующий нас механизм существует, то каждый акт восстановления будет приводить к передаче кислорода от контакта в газовую фазу ( $H_2O$ ); другими словами, образуется дополнительный канал для кислородного обмена. Таким образом, доказательством существования окислительно-восстановительного механизма будет ускорение кислородного обмена контакта с водяным паром при введении восстановителя.

Мы провели соответствующие эксперименты с окисью железа, с которой работали М. Темкин и Н. Кулькова\*, и с контактами, которые мы изучали ранее (3) — с хромо-алюминиевым катализатором и с окисью хрома (как известно, хром имеет несколько степеней окисления). В качестве восстановителя мы выбрали не СО, а водород, что упрощало подготовку опытов и представляло интерес ввиду участия водорода во

\* Как показали М. Темкин и Н. Кулькова (2), в этом случае реакция идет в две стадии  $[K]O + CO = [K] + CO_2$ ;  $[K] + H_2O = [K]O + H_2$ . Таким образом, восстановителем поверхности служит (как и в случае реакции на  $MnO_2$ ) СО, а окислителем — водяной пар.

многих реакциях с окислительно-восстановительным механизмом (например, при получении водорода из воды и железа).

Полученные результаты показаны на рис. 1 и 2 (хромовый контакт), где нанесены кинетические кривые обмена контактов с водяными парами в присутствии водорода, в присутствии азота и в отсутствие газов. Как видно из рисунков, присутствие азота не сказывается на скорости обмена. Наоборот, введение водорода сильно ускоряет обмен. Этот

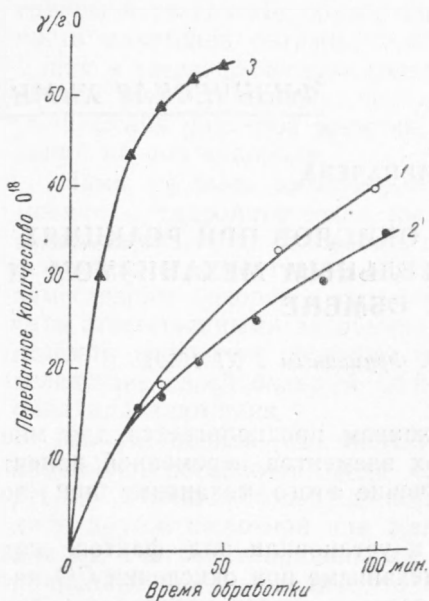


Рис. 1. Влияние водорода на обмен водяного пара с окисью железа при  $400^\circ$ . 1 — обмен с бидистиллатом; 2 — обмен с бидистиллатом в присутствии азота; 3 — обмен с бидистиллатом в присутствии водорода

механизма были: 1) резкое (примерно на порядок) увеличение количества  $O^{18}$ , выводимого из контакта при окислении  $CO$ , по сравнению со случаем раздельного обмена того же контакта с  $CO_2$  или  $O_2$ ; 2) примерное соответствие между количеством образовавшейся  $CO_2$  и количеством  $O^{18}$ , извлеченным из контакта.

Однако соответствие это было неполным, что как раз и послужило аргументом в пользу предположения о лимитирующей роли диффузии в массе окисла. Действительно, и при этой реакции каждый акт окисления-восстановления поверхности контакта (т. е. образования  $CO_2$ ) сопровождается передачей кислорода контакта в газовую фазу ( $CO_2$ ), причем  $O^{18}$  переходит в количестве, пропорциональном его концентрации на поверхности  $n_{18}/n_{16}$ , т. е.  $dn_{81} = dN_{CO_2} \cdot n_{18}/n_{16}$ .

Если бы диффузия успевала выравнивать концентрацию  $O^{18}$  в объ-

факт говорит в пользу предположения о существовании окислительно-восстановительного механизма, однако для полного доказательства необходимо дополнительно проверить и установить отсутствие фазового восстановления.

Нуждается в объяснении происходящее по мере протекания реакции резкое снижение скорости обмена, приводящее практически к совпадению скорости обмена  $dA/dt$  в присутствии водорода и без него. Этот факт хорошо виден на рис. 2. Мы сделали предположение, что, благодаря ускорению обменной реакции водородом, из поверхностного слоя быстро извлекается почти весь  $O^{18}$ , после чего обмен лимитируется диффузией в решетке окисла, не успевающей подводить  $O^{18}$  к поверхности.

Следует отметить, что к аналогичному выводу мы пришли и в случае окисления  $CO$  кислородом на перекиси марганца при  $150-200^\circ$ .

В этом случае аргументами в пользу окислительно-восстановительного

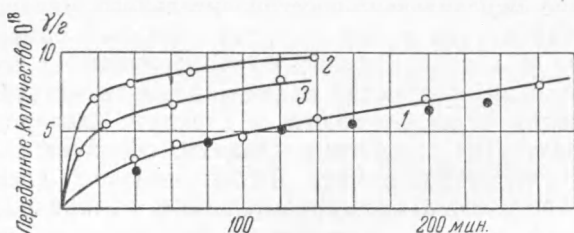


Рис. 2. Кислородный обмен хромового контакта с водяными парами. 1 — в присутствии азота; 2 и 3 — то же в присутствии водорода (2 — введение  $O^{18}$ , 3 — выведение)

еме контакта, то при образовании  $\Delta N$  молей  $\text{CO}_2$  в углекислоту должно было бы перейти с контакта  $\Delta n_{18} \cong N_{\text{O}18} \sim [1 - \exp(-\Delta N_{\text{CO}_2}/N_{\text{O}16})]$ , где  $N_{\text{O}18}$  и  $N_{\text{O}16}$  — соответственно, исходное количество  $\text{O}^{18}$  и  $\text{O}^{16}$  в контакте. В действительности переходило только 20—30% от этого количества (20%  $\text{O}^{18}$  контакта вместо 70—80%, ожидавшихся при  $\Delta N_{\text{CO}_2} = (1,2 \div 1,5) N_{\text{O}16}$ ), т. е. и в этом случае диффузия в массе контакта не успевала подводить кислород к поверхности.

Таким образом, мы пришли к заключению, что в обоих случаях окислительно-восстановительного механизма передача кислорода и, в частности,  $\text{O}^{18}$  лимитируется диффузией в решетке контактов.

Для прямой проверки этого заключения мы изучили влияние «отдыха» контактов на скорость обмена между ними и водяным паром. Мы пропускали пары бидистиллата порциями в  $10 \text{ см}^3$  за 10 мин. над контактами, содержащими  $\text{O}^{18}$ . Опыт проводился с перерывами — «отдыхом», в течение которого контакт выдерживался 1—1,5 часа в атмосфере азота или водорода при температуре опыта. Оказалось, что при возобновлении подачи водяного пара скорость обмена\* резко повышалась (рис. 3 и 4). Это может быть объяснено диффузионным притоком кислорода из массы контакта к поверхности, происходящим во время «отдыха».

Таким образом, предположение о лимитирующей роли диффузии в массе окисла при передаче кислорода окислительно-восстановительным

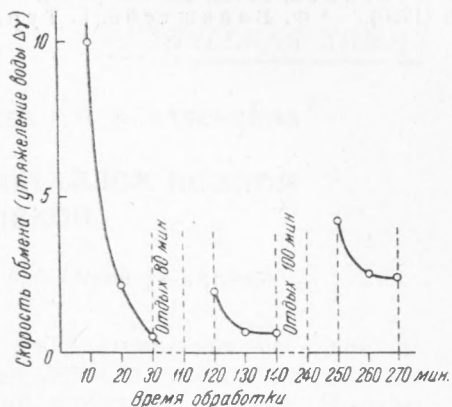


Рис. 3. Влияние отдыха на скорость обмена водяных паров с окисью железа при  $400^\circ$  в присутствии водорода

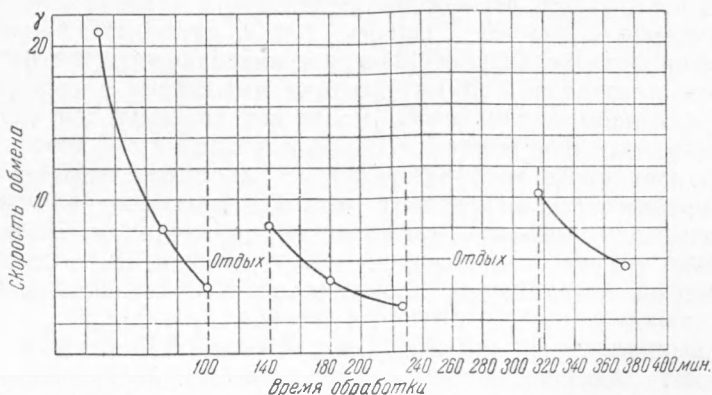


Рис. 4. Влияние отдыха на скорость обмена водяных паров с окисью алюминия

механизмом и в некоторых случаях обмена контактов с водяным паром (во всяком случае, в медленной стадии)\*\* можно считать доказанным.

\* В качестве условной характеристики скорости обмена показано «утяжеление» бидистиллата за время реакции в  $\gamma$  на 1 г воды.

\*\* Начальный участок кинетической кривой обмена может лимитироваться поверхностными процессами.

Авторы выражают благодарность Н. Кульковой за изготовление активной окиси железа.

Поступило  
24 III 1952

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> С. Карпачева, А. Розен, ДАН, 68, 1097 (1949). <sup>2</sup> М. Темкин, Н. Кулькова, ЖФХ, 23, 695 (1949). <sup>3</sup> С. Карпачева, А. Розен, ДАН, 75, 55 (1950). <sup>4</sup> Ф. Вайнштейн, Г. Туровский, ДАН, 72, 297 (1950).