

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Н. В. КУЛЬКОВА, З. Д. КУЗНЕЦ и М. И. ТЕМКИН

**ОБМЕН ИЗОТОПАМИ КИСЛОРОДА МЕЖДУ ОКИСЬЮ УГЛЕРОДА
И УГЛЕКИСЛОТОЙ НА ОКИСНО-ЖЕЛЕЗНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 11 IV 1953)

Были изучены реакции



на катализаторе Fe_3O_4 .

Смесь CO^* (окись углерода с повышенным содержанием O^{18}) и CO_2 или CO и COO^* определенного состава циркулировала через реакционный сосуд с катализатором. Применялся стеклянный электромагнитный циркуляционный насос ⁽¹⁾. После окончания опыта углекислота вымораживалась в ловушках. К оставшейся окиси углерода добавлялся водород, и смесь пропусклась через трубку с никелевым катализатором при 350—400°. Изотопный состав кислорода образовавшейся воды определялся по плотности, измерявшейся поплавковым методом. Аналогично анализировалась углекислота. Точность измерения плотности $\pm 5 \gamma$, исходное содержание O^{18} отвечало $\sim 500 \gamma$.

На том же образце катализатора, какой применялся для изучения реакций (1) и (2), было проведено измерение скорости реакции конверсии окиси углерода



проточным методом, как описано ранее ⁽²⁾.

Катализатор готовился так же, как в работе ⁽²⁾. Поверхность катализатора была равна 30 м²/г (по адсорбции азота при —183° ⁽³⁾). Доля свободного объема катализатора равнялась 0,9, по ней рассчитывалось время контакта.

После окончания опытов по реакциям (1) и (2) был определен изотопный состав кислорода катализатора. Для этого катализатор был восстановлен в токе водорода и была определена плотность полученной воды. Прирост плотности был равен 77γ. Из приведенного выше значения величины поверхности катализатора следует, что на поверхности находилось около 2% всего кислорода катализатора. Таким образом, имел место обмен не только поверхностных, но и более глубоко лежащих атомов кислорода.

Ранее ⁽²⁾ было предположено, что реакция (3) складывается из стадий



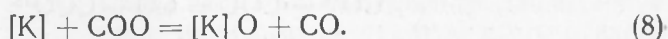
([K] — место на поверхности катализатора). Скорость определяется стадией (4). Промежуточная реакция (5) протекает быстро в прямом и обратном направлениях, так что по отношению к ней в ходе реак-

ции (3) осуществляется равновесие. Из этих представлений было выведено уравнение для скорости реакции (3)

$$\omega' = k_1' P_{\text{CO}} \left(\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}} \right)^\beta - k_2' P_{\text{CO}_2} \left(\frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} \right)^{1-\beta}, \quad (6)$$

согласующееся с опытными данными при $\beta = 0,5$. Метод меченых атомов дает возможность путем измерения скорости реакции (1) или (2) непосредственно определить скорость стадии (4) и сравнить ее со скоростью суммарной реакции (3). Тем самым можно проверить выводы о механизме реакции (3), сделанные при изучении ее кинетики. Изучение кинетики изотопного обмена представляет и самостоятельный интерес.

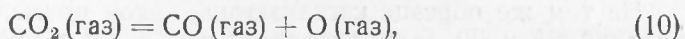
Примем, что реакция (1) идет по механизму, аналогичному предложенному для реакции (3), т. е. протекает через стадии:



Рассмотрим сначала систему, состоящую из смеси CO и CO₂ в соприкосновении с поверхностью Fe₃O₄, в которой осуществляется равновесие между поверхностным кислородом окисла, CO и CO₂ в газовой фазе. В этой системе идут реакции (4) и (8) с одинаковой скоростью. При определенных предположениях о характере неоднородности поверхности и др. скорость реакции (4) ω определяется уравнением:

$$\omega = k' P_{\text{CO}} p^\beta, \quad (9)$$

где P_{CO} — парциальное давление CO, p — летучесть поверхностного кислорода (атомного), k' — постоянная (2). Обозначим через K'_0 константу равновесия



тогда

$$p = K'_0 \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}}; \quad (11)$$

следовательно

$$\omega = k P_{\text{CO}}^\beta P_{\text{CO}}^{1-\beta}, \quad (12)$$

где

$$k = k' (K'_0)^\beta. \quad (13)$$

Переходя теперь к рассмотрению системы, в которой происходит изотопный обмен, обозначим через x долю атомов O¹⁸ в окиси углерода, избыточных сверх нормального изотопного состава, и через y — соответствующую величину для углекислоты. Если пренебречь различием в свойствах изотопов, то можно считать, что скорость перехода O¹⁸ из окиси углерода в углекислоту Ω_1 составляет долю x от величины ω . Обозначим через P_{CO^*} парциальное давление окиси углерода с избыточным O¹⁸, тогда

$$x = \frac{P_{\text{CO}^*}}{P_{\text{CO}} + P_{\text{CO}^*}} \cong \frac{P_{\text{CO}^*}}{P_{\text{CO}}} \quad (14)$$

и, следовательно,

$$\Omega_1 = k P_{\text{CO}^*} \left(\frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}} \right)^\beta. \quad (15)$$

Скорость перехода O^{18} в обратном направлении Ω_2 составляет долю y от ω . Так как

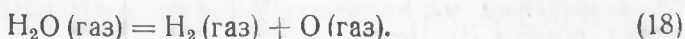
$$y = \frac{P_{COO^*}}{2(P_{COO} + P_{COO^*})} \approx \frac{P_{COO^*}}{2P_{CO_2}}, \quad (16)$$

то

$$\Omega_2 = \frac{1}{2} k P_{COO^*} \left(\frac{P_{CO}}{P_{CO_2}} \right)^{1-\beta}. \quad (17)$$

Наблюдаемая скорость реакции (1) Ω является разностью величин Ω_1 и Ω_2 . Скорость реакции (2) равна $-\Omega$.

Рассмотрим теперь связь констант скорости реакций обмена (1) и конверсии (3). Константа скорости конверсии k_1' выражается через k — константу скорости реакции (4) и K_0 — константу равновесия



следующим образом (2)

$$k_1' = k' K_0^\beta. \quad (19)$$

Из уравнений (19) и (13), замечая, что отношение K_0/K_0' есть константа равновесия реакции (3), которую мы обозначим K , получаем

$$\frac{k}{k_1'} = \frac{1}{K^\beta}. \quad (20)$$

Принимая $\Omega = -dP_{CO^*}/dt$, где t — время контакта газа с катализатором, получаем

$$\frac{dx}{dt} = k(y-x) \left(\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} \right)^\beta. \quad (21)$$

Согласно уравнению (12)

$$\frac{\omega}{P_{CO}} = k \left(\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} \right)^\beta, \quad (22)$$

и, следовательно,

$$\frac{dx}{dt} = \frac{\omega}{P_{CO}} (y-x). \quad (23)$$

Т а б л и ц а 1

Таким образом, скорость реакции (1) в каждом опыте меняется по уравнению обратимой реакции первого порядка, как это всегда имеет место для реакций изотопного обмена (4), причем роль константы скорости первого порядка играет величина ω/P_{CO} .

Уравнение для реакции (2) получается из уравнения (23) заменой x на y и y на x .

В табл. 1 даны результаты опытов с меченой CO , в табл. 2 — с меченой CO_2 .

Данные таблиц относятся к 300° . Через Δd_{CO} и Δd_{CO_2} обозначен избыток плотности

воды, полученной из CO и CO_2 соответственно. Величины k в таблицах вычислены по уравнению (22), принимая $\beta = 0,5$.

Общ. давл., мм рт. ст.	$P_{CO_2} : P_{CO}$	Исходн. Δd_{CO} в γ	t , сек.	Δd_{CO_2} в γ	$\frac{\omega}{P_{CO}}$, сек ⁻¹	k , сек ⁻¹
400	1:1	500	0,56	62	0,51	0,51
400	1:1	500	0,78	63	0,37	0,37
480	1:1	500	1,15	79	0,24	0,24
380	1:1	400	3,14	81	0,17	0,17
550	2:1	433	7,73	69	0,42	0,56
480	3:1	500	4,74	41	0,38	0,65
600	5:1	500	8,28	44	0,23	0,51
600	5:1	433	10,18	57	0,25	0,42
450	1:2	400	1,03	55	0,21	0,17
560	1:3	500	0,77	97	0,64	0,53
400	1:3	433	0,51	119	1,26	0,73
600	1:5	433	0,52	104	1,03	0,42
480	1:7	500	0,36	180	3,53	1,33

Средн. . . . 0,51

Из табл. 1 и 2 видно, что отдельные значения k сильно отклоняются от среднего. Эти отклонения, однако, не имеют систематического характера. Кроме того, степень постоянства констант первого порядка ω/P_{CO} при изменении времени контакта и сохранении постоянного состава и давления газовой смеси не превышает степени постоянства величин k . Между тем, первый порядок при постоянстве состава и давления должен выполняться независимо от механизма обмена (4). Поэтому разброс величин k представляется случайным. Повидимому, он частично обусловлен обменом газовой фазы с кислородом катализатора, который не был учтен при вычислении ω/P_{CO} .

Принимая во внимание широкий интервал изменения переменных, можно считать уравнение (22)

подтвержденным приведенными опытными данными.

Опыты при 350 и 400° дали результаты, аналогичные приведенным в табл. 1 и 2.

Табл. 3 содержит средние значения констант скорости обмена k и скорости конверсии k_1 для различных температур, вычисленные с $\beta = 0,5$ из опытных данных, а также значения констант равновесия конверсии K и вычисленные по уравнению (20) величины k . Как видно из таблицы, вычисленные значения k по порядку величины близки к опытным. При сравнении следует учитывать, что эти два ряда величин получены из измерений скорости двух различных реакций. Если бы эти реакции не имели общей лимитирующей стадии (как мы

предполагаем), то опытные и вычисленные по уравнению (20) значения k отличались бы так, как вообще отличаются константы скорости различных реакций, т. е. весьма сильно. Учитывая вероятные изменения активности катализатора, можно считать достаточным совпадение порядков величин.

Таким образом, скорости реакций изотопного обмена и конверсии находятся в соотношении, вытекающем из принимаемого нами механизма этих реакций.

Поступило
10 VII 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. Кацнельсон, Б. Брунс, Д. Гамбург, Зав. лабор., 12, 379 (1946).
² Н. В. Кулькова, М. И. Темкин, ЖФХ, 23, 695 (1949). ³ S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, J. Am. Chem. Soc., 60, 309 (1938). ⁴ С. З. Рогинский, Изв. АН СССР, ОХН, № 5, 601 (1940).

Таблица 2

Общ. давл., мм рт. ст.	$P_{CO_2} : P_{CO}$	Исходн. Δd_{CO_2} в γ	t , сек.	$d\Delta_{CO_2}$ в γ	Δd_{CO_2} в γ	$\frac{\omega}{P_{CO}}$, сек ⁻¹	k , сек ⁻¹
160	7:1	315	0,06	—	305	0,08	0,65
150	4:1	315	0,13	—	295	0,50	1,00
300	4:1	355	0,13	—	341	0,31	0,62
150	4:1	315	0,25	—	280	0,49	0,98
150	4:1	315	0,63	—	558	0,35	0,71
200	4:1	315	1,70	—	248	0,16	0,33
360	3:1	355	0,32	—	331	0,23	0,40
400	1:1	355	0,81	53	—	0,24	0,24
280	1:1	315	0,72	—	265	0,26	0,26
300	1:2	355	1,03	33	—	0,20	0,14
360	1:2	355	1,53	70	—	0,32	0,23
330	1:2	355	2,80	94	—	0,27	0,19
360	1:3,5	355	0,12	25	—	2,03	1,10
360	1:3,5	355	0,31	53	—	0,71	0,38
540	1:3,5	355	2,28	94	—	0,58	0,31
480	1:7	355	0,41	34	—	1,88	0,71
490	1:7	355	0,81	50	—	1,48	0,56
480	1:7	355	2,04	75	—	0,95	0,36
320	1:7	355	2,69	84	—	0,85	0,32
Средн..							0,47