Доклады Академии наук СССР
1955. Том 101, № 4

*ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ*

В. Н. ВАСИЛЬЕВ, С. Ю. ЕЛОВИЧ и Л. Я. МАРГОЛИС

# О МЕХАНИЗМЕ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ОКИСИ УГЛЕРОДА НА АКТИВНОЙ ДВУОКИСИ МАРГАНЦА

*(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 6 XI 1954)*

Более полстолетия изучается реакция окисления окиси углерода на окисных катализаторах. Особенно большое внимание уделялось механизму низкотемпературного окисления окиси углерода на активных образцах двуокиси марганца ввиду большого теоретического и практического значения этого процесса. Ряд советских работ ([1,2]), проведенных в 1934—1940 гг. обычными кинетическими методами, показал несостоятельность окислительно-восстановительной схемы Бентона ([3]) и установил адсорбционный механизм реакции окисления CO. В последнее время для изучения этой реакции был применен метод меченых атомов: тяжелый кислород вводился в катализатор, и контролировалось распределение $O^{18}$ между компонентами реакции. Несмотря на использование столь тонкого метода, исследователи пришли к диаметрально противоположным выводам относительно характера элементарного механизма реакции. Ф. М. Вайнштейн и Г. Я. Туровский ([4]) подтвердили адсорбционный механизм, предложенный С. З. Рогинским и Я. Б. Зельдовичем в 1934 г.; данные С. М. Карпачевой и А. М. Розена ([5]) заставили авторов вернуться к схеме Бентона.

Опыты по окислению окиси углерода в вышеуказанных работах проводились при повышенных температурах (100—250°). Целью нашей работы являлось изучение механизма реакции при низкой температуре (20°). Опыты проводились в статических условиях при низких давлениях. Тяжелый водород вводился в газовую фазу. Анализ проводился масс-спектральным методом. Относительная погрешность определений изменения содержания $O^{18}$ обычно не превышала $\pm 1\%$, за исключением проб с очень малыми количествами газа: погрешность в этих случаях была больше и указана в табл. 1. Содержание $O^{18}$ приводится в избыточных атомных процентах по отношению к содержанию $O^{18}$ в стандарте — техническом кислороде ($0{,}199 \pm 0{,}002\%$). Нами использовался образец двуокиси марганца марки ГИПХ'а (электролитической) с уд. поверхностью $\sim 58$ м$^2$/г, определенной по адсорбции окиси углерода.

Кислород, окись углерода и углекислый газ перед опытом тщательно сушились, и чистота их контролировалась при помощи масс-спектрометра. По данным С. Ю. Еловича и В. А. Корндорфа ([2]), одновременно с каталитической реакцией окисления CO происходит и хемосорбция ее на $MnO_2$, приводящая к восстановлению части поверхности катализатора. Составляя полный баланс реакции, можно точно установить соотношение двух этих процессов. Препараты двуокиси марганца тренировались в течение двух час. при 250°; при этих условиях тренировки катализатор обладал высокой каталитической активностью при 20° и не восстанавливался заметным образом во время реакции, т. е. поверхность $MnO_2$ в этом случае была стационарна.

Вначале были поставлены опыты по изучению обмена компонентов реакции с активной двуокисью марганца. В реакционный сосуд помещалось 0,1 г $MnO_2$, оттренированной при 250° до давления $10^{-6}$ мм рт. ст., и при температуре 20° напускался $O^{18}$ до давления 4 мм рт. ст., что составляет 250% атомов кислорода по отношению к поверхностному содержанию его в $MnO_2$. Через 24 часа производился масс-спектральный анализ, показавший отсутствие кислородного обмена в этих условиях. По данным Л. А. Касаткиной (6), кислородный обмен на β-модификации $MnO_2$* начинается только при 200°; следовательно, при низкотемпературном окислении окиси углерода на двуокиси марганца можно не считаться с кислородным обменом.

Таблица 1

Баланс реакции окисления окиси углерода тяжелым кислородом на $MnO_2$ (продолжительность тренировки 2 часа при 250°)

| №№ опытов | Т-ра тренировки в °С | Т-ра реакции в °С | Давление смеси | | $CO_2$ в %, рассч. по уравн. баланса за счет | | Изотопный состав в избыточн. % $O^{18}$ | | | Изотоп. состав. $CO_2$ по расчету |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | начальн. в мм рт. ст. | конечн. в мм рт. ст. | каталитич. реакции | хемосорбции | исходный кислород | углекислый газ | остаточн. кислород | |
| 24 | 246 | 20 | 0,202 | 0,0393 | 100 | 0 | 0,535 | 0,227 | — | 0,267 |
| 21 | 250 | 22 | 0,346 | 0,162 | 100 | 0 | 0,535 | — | 0,54±0,01 | — |
| 22 | 250 | 22 | 0,404 | 0,152 | 100 | 0 | 0,535 | — | 0,56±0,02 | — |
| 19 | 190 | 20 | 0,249 | 0,0479 | 85 | 15 | 0,535 | 0,150 | 0,59±0,05 | 0,226 |
| 20 | 190 | 20 | 0,289 | 0,0786 | 84 | 16 | 0,535 | 0,174 | — | 0,226 |
| 18* | 190 | 20 | 0,136 | 0,0509 | 75 | 25 | 0,535 | 0,026 | — | 0,20 |
| 15 | 20 | 20 | 0,174 | 0,0676 | 73 | 27 | 0,535 | 0,019 | — | 0,194 |

* Влага введена с CO.

Для изучения обмена $CO_2$ меченный тяжелым кислородом углекислый газ, содержавший 0,227% избыточных атомов $O^{18}$ при давлении 0,378 мм рт. ст., приводился в соприкосновение с $MnO_2$; через 20 мин. газ содержал всего 0,036% избыточного $O^{18}$. Это показывает, что, в противоположность кислороду, двуокись углерода быстро обменивается с кислородом двуокиси марганца, вероятно, образуя комплекс, в состав которого входит кислород поверхности. Заметим, что некоторые авторы (7) считают вероятным образование группы $CO_3$, адсорбированной на поверхности окислов.

Для установления обмена окиси углерода в присутствии кислорода с поверхностью невосстанавливающейся $MnO_2$ сравнивался изотопный состав окиси углерода до и после проведенной не до конца реакции. Масс-спектральные данные показали, что спектр окиси углерода не изменился; это указывает на отсутствие обмена CO на активной двуокиси марганца во время реакции. Таким образом, при низких температурах (20°) кислород и окись углерода не обмениваются с кислородом, а углекислый газ легко вступает в обмен.

Связь между обменом и механизмом реакции изучалась при непрерывном вымораживании $CO_2$. Непрореагировавший газ анализировался на содержание CO и $O_2$ методом сжигания смеси на раскаленной платиновой проволоке. Подсчитывался материальный баланс реакции и на основе этого баланс вводимого тяжелого кислорода. Результаты опытов приведены в табл. 1. Данные таблицы показывают, что доля вос-

* Согласно последним исследованиям (9), существует только β- и γ-модификации $MnO_2$.

становления поверхности падает с повышением температуры тренировки. Введение влаги с газом снова повышает долю хемосорбции.

Данные по изотопному обмену показывают, что с повышением температуры тренировки обмен углекислого газа с $MnO_2$ уменьшается. Изотопный состав кислорода до и после реакции остается неизменным, что однозначно указывает на отсутствие кислородного обмена во время реакции.

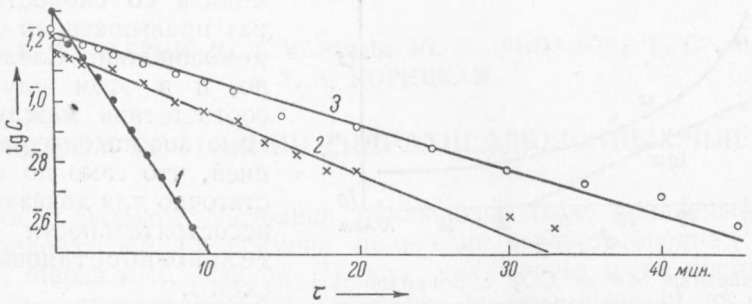



Рис. 1. Кинетика окисления $2CO + O_2$ на $MnO_2$ при 20°. *1* — «свежая» поверхность; *2* — восстановленная на 5%; *3* — восстановленная на 24,2%

Условия тренировки контакта, как известно, определяют количество воды, связанной с катализатором: очевидно, влага влияет на обмен углекислого газа, что подтверждают также опыты Вайнштейн и Туровского. Тренировка контакта при 250° приводит к полному исчезновению процесса хемосорбции, а обмен $CO_2$ при этом составляет около 15%. Вероятно, даже и в этих условиях на контакте осталось некоторое количество влаги.

Для характеристики поверхности $MnO_2$ был проведен опыт по установлению максимальной степени восстановления окисью углерода. За 29 час. при 20° на 1 г $MnO_2$ прореагировало $58 \cdot 10^{19}$ молекул окиси углерода. Многими авторами ([8]) была ранее доказана неоднородность поверхности двуокиси марганца. Если окисление — восстановление поверхности протекает на малом числе активных мест, то изменение изотопного состава углекислого газа за счет реакции с $MnO_2$ может остаться незамеченным. Для обнаружения участия различных участков поверхности в реакции были поставлены следующие опыты: 0,1 г $MnO_2$ тренировалось в течение 2 час. при температуре 250°, и затем проводилась реакция стехиометрической смеси при 20° и давлении 0,202 мм рт. ст. Расчет кинетики реакции по уравнению первого порядка дает вполне удовлетворительные результаты (см. рис. 1, кривая *1*), что вполне согласуется с установленным нами фактом отсутствия восстановления поверхности при тренировке при 250°. При восстановлении поверхности окиси углерода мономолекулярный закон протекания реакции не мог бы выполняться. Катализатор был вновь оттренирован при 250° и затем восстанавливался окисью углерода в течение 12 мин. при 20° при давлении 0,0705 мм рт. ст. При этом прореагировало 0,0254 мм CO, что соответствует 5,6% от всей поверхности катализатора. На частично восстановленной поверхности была проведена реакция стехиометрической смеси ($2CO + O_2^{18}$). Кинетика реакции также следовала закону первого порядка (рис. 1, кривая *2*). Константа скорости реакции второго опыта в 3,5 раза меньше первого, что указывает на неоднородность поверхности двуокиси марганца. После дополнительного восстановления катализатора окисью углерода на 24,2% поверхности была проведена реакция окисления CO (рис. 1, кривая *3*). Константа скорости реакции (с учетом уменьшения реакционной поверхно-

сти) не изменилась, что указывает на наступившую однородность поверхности. Таким образом, восстановление поверхности $MnO_2$ на 5% уничтожает наиболее активные точки поверхности; оставшаяся часть (0,5%) поверхности оказывается однородной. Следует отметить, что вторичное восстановление поверхности катализатора при 20° протекало очень медленно, тогда как каталитическая реакция после обработки поверхности CO происходила со скоростью, в 8 раз превышающей скорость хемосорбции. Следовательно, и в этом случае нет соответствия между скоростью восстановления и реакцией, что само по себе достаточно для доказательства несостоятельности окислительно-восстановительной схемы.

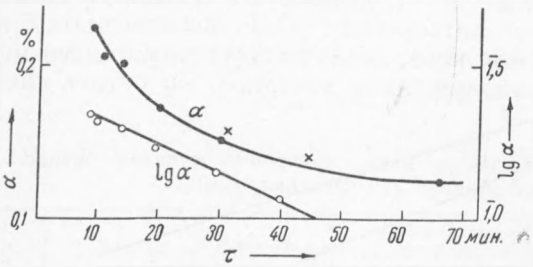



Рис. 2. Кинетика обмена $CO_2$ с поверхностью $MnO_2$ при 20°. Кривые зависимости содержания $O^{18}$ в $CO_2$, α и lg α от времени реакции

Анализируя полученные изотопные данные, следует отметить, что во время реакции углекислый газ, несмотря на низкие давления (реакция окисления CO проводилась при вымораживании $CO_2$ жидким азотом), обменивается с поверхностью $MnO_2$. Обмен $CO_2$ во время реакции (см. рис. 2) на свежей восстановленной поверхности двуокиси марганца и на частично восстановленной имеют один временной ход при одинаковых исходных давлениях и составе реакционной смеси. Изотопный обмен углекислого газа следует закону первого порядка. Обмен $CO_2$ с $MnO_2$ при реакции 20° не зависит от характера поверхности контакта и, вероятно, имеет другое значение, чем обмен помимо реакции.

Константы скоростей изученных нами процессов следующие: константа скорости обмена $CO_2$ 0,0020 $мин^{-1}$; константа скорости восстановления поверхности 0,0027 $мин^{-1}$; константа скорости реакции на «свежей» неоднородной поверхности 0,0767 $мин^{-1}$; константа скорости реакции на поверхности $MnO_2$, восстановленной на 5%, 0,0215 $мин^{-1}$.

Константы скорости обмена $CO_2$ и восстановления поверхности почти равны, а константы скорости реакции на порядок больше. Таким образом, кинетические и изотопные данные доказывают невозможность сведения реакции окисления окиси углерода на $MnO_2$ при низких температурах к попеременному восстановлению — окислению поверхности. Возможно, что при проведении реакции при более высоких температурах соотношение скоростей отдельных стадий реакции может иметь и другой характер.

Авторы выражают благодарность Р. И. Аистовой и В. А. Киселеву за помощь при проведении масс-спектральных анализов.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
6 XI 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] С. З. Рогинский, Я. Б. Зельдович, Acta Physicochim. URSS, **1**, 555, 596 (1934). [2] С. Ю. Елович, В. А. Корндорф, ЖОХ, **9**, 673 (1939); С. Ю. Елович, Л. А. Качур, ЖОХ, **9**, 714 (1939). [3] G. Benton, J. Am. Chem. Soc., **45**, 887, 900 (1923). [4] Ф. М. Вайнштейн, Г. Я. Туровский, ДАН, **72**, 297 (1950). [5] С. М. Карпачева, А. М. Розен, ЖФХ, **27**, 146 (1953); ДАН, **75**, 55 (1950). [6] Л. А. Касаткина, Диссертация, Хим-технол. инст. им. Д. И. Менделеева, 1953. [7] W.E. Garner, F. S. Stone, P. Tiley, Proc. Roy. Soc., A **211**, 472 (1952); R. M. Deal, F. S. Stone, Trans. Farad. Soc., **50**, 501 (1954). [8] С. З. Рогинский, Адсорбция и катализ на неоднородных поверхностях, Изд. АН СССР, 1949. [9] Е. Я. Роде, Кислородные соединения марганца, Изд. АН СССР, 1952, стр. 191.