

Общероссийский математический портал

В. Р. Линде, Л. Я. Марголис, С. З. Рогинский, Каталитические свойства кобальто-марганцевых шпинелей,
Докл. АН СССР, 1961, том 136, номер 4, 860–863

<https://www.mathnet.ru/dan24600>

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением

<https://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 18.97.14.85

13 мая 2025 г., 10:17:46



В. Р. ЛИНДЕ, Л. Я. МАРГОЛИС и член-корреспондент АН СССР С. З. РОГИНСКИЙ

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОБАЛЬТО-МАРГАНЦЕВЫХ ШПИНЕЛЕЙ

Соединения со шпинельной структурой довольно широко используются в промышленном катализе в качестве катализаторов окисления, гидрирования, конверсии окиси углерода (1). Всесторонне изучены структура, магнитные и электрические свойства сложных шпинелей, применяемых в технике под названием «ферриты». Наряду с этим в литературе опубликовано ограниченное число работ, посвященных выяснению специфики каталитического действия шпинелей и установлению связи между каталитической активностью этих соединений и физическими характеристиками твердого тела (2-5).

В данной работе изучалось влияние структуры на каталитические свойства прямой — CoMn_2O_4 и обратной — MnCo_2O_4 кобальто-марганцевых шпинелей. Каталитическая активность оценивалась для реакции глубокого окисления пропилена.

Получение прямой и обратной шпинелей описано ранее (6). Каталитическая активность определялась по скорости окисления пропилена кислородом, взятым в стехиометрическом соотношении $\text{C}_3\text{H}_6 : \text{O}_2 = 2 : 9$. Продуктами реакции являлись углекислый газ и вода. Величины удельных поверхностей катализаторов, определенные по методу БЭТ из равновесных изотерм низкотемпературной сорбции криптона, составляли: $0,70 \text{ м}^2/\text{г}$ (CoMn_2O_4) и $0,25 \text{ м}^2/\text{г}$ (MnCo_2O_4). Реакция проводилась в статических условиях при постоянном начальном давлении смеси (0,450 мм рт. ст.) в интервале температур $200-350^\circ \text{C}$. Образцы катализаторов тренировались в вакууме 10^{-6} мм рт. ст. при 550° в течение 4 час. Образующаяся вода непрерывно вымораживалась в ходе реакции. Повторное проведение опытов на одной навеске катализатора показало хорошую воспроизводимость результатов.

Если реакцию окисления пропилена проводить при непрерывном поглощении образующегося в ходе реакции CO_2 и вымораживании воды, то ее кинетика следует мономолекулярному закону: в координатах $\lg P - \tau$ наблюдается строгая линейность, тогда как квадратичный закон искажается (рис. 1). Удельная константа скорости $K_{\text{уд}}^1$, вычисленная по уравнению реакции 1-го порядка, остается постоянной (рис. 2).

На рис. 3 и 4 представлены кинетические кривые окисления смеси ($2\text{C}_3\text{H}_6 + 9\text{O}_2$) при разных температурах при проведении реакции без удаления углекислого газа из реакционного пространства. Суммарная скорость процесса окисления в этих условиях описывается приближенно уравнением реакции второго порядка, по которому были вычислены значения констант скоростей, отнесенные к единице поверхности (1 м^2) катализатора ($K_{\text{уд}}^{\text{II}}$). Опыты по окислению смеси при разных начальных давлениях показали, что $K_{\text{уд}}^{\text{II}}$, вычисленная по уравнению реакции 2-го порядка, зависит от начального давления (рис. 2). Ранее одним из авторов (7) было показано, что повышение наблюдаемого порядка реакции по сравнению с истинным может быть обусловлено самоторможением процесса вследствие блокировки

активных центров катализатора продуктами реакции. В данном случае такое действие могут оказывать молекулы CO_2 , образующие, вероятно, на поверхности катализатора комплекс типа CO_3^- (14).

* Специфика условий проведения реакции (возможность восстановления поверхности катализатора пропиленом при большом его содержании в

Т а б л и ц а 1

$P_{\text{C}_3\text{H}_6}^0 : P_{\text{O}_2}^0$	$P_{\text{O}_2}^0 = \text{const} = 0,320$		$P_{\text{C}_3\text{H}_6}^0 = \text{const} = 0,048$	
	$P_{\text{C}_3\text{H}_6}^0$	$K_{\text{уд}}^I$	$P_{\text{O}_2}^0$	$K_{\text{уд}}^I$
1 : 9	0,036	0,105	0,433	0,105
1 : 4,5	0,072	0,105	0,217	0,090
1 : 2	0,160	0,105	0,096	0,030

Примечание: Давления приведены в мм рт. ст.

смеси, уменьшение точности измерения при большом содержании кислорода) не позволяла широко варьировать состав исходной смеси.

В табл. 1 представлены результаты опытов по окислению пропилена на MnCo_2O_4 при 250° .

Из табл. 1 видно, что изменение концентрации пропилена в 4,5 раза не влияет на константу скорости, а увеличение содержания кислорода с 0,096 до 0,433 мм рт. ст. приводит к увеличению константы скорости, т. е. скорость реакции не зависит от концентрации пропилена и определяется концентрацией кислорода по уравнению:

$$W = K_{\text{уд}}^I [P_{\text{O}_2}]^1 [P_{\text{C}_3\text{H}_6}]^0.$$

Ранее (6) было показано, что кислород на обеих шпинелях сорбируется химически необратимо и кинетика хемосорбции следует законам:

$$\theta = A\tau^{1/2} \text{ — для } \text{MnCo}_2\text{O}_4 \text{ и } \theta = a + b \lg \tau \text{ для } \text{CoMn}_2\text{O}_4,$$

где θ — заполнение поверхности, τ — время. По дополнительным измерениям хемосорбции кислорода на обеих шпинелях в интервале температур $200\text{—}350^\circ$ были найдены значения энергий активации хемосорбции: 18 ккал/моль для CoMn_2O_4 и 14 ккал/моль для MnCo_2O_4 (при заполнении $\theta = 0,03 \text{ см}^3/\text{м}^2$).

Пропилен на этих катализаторах, так же как и на ряде других окислов, сорбируется обратимо, «квази-равновесно», с малыми значениями заполнений и энергий активации. Предварительная сорбция кислорода на шпинелях (при температурах ниже 200°) не влияет на скорость сорбции пропилена и конечные заполнения поверхности. Специальные опыты показали отсутствие хемосорбции CO_2 прямой и обратной шпинелями в интервале температур $100\text{—}350^\circ$.

Работами других авторов (2, 8) было показано, что реакция окисления углеводородов на шпинельных катализаторах может иметь объемное про-

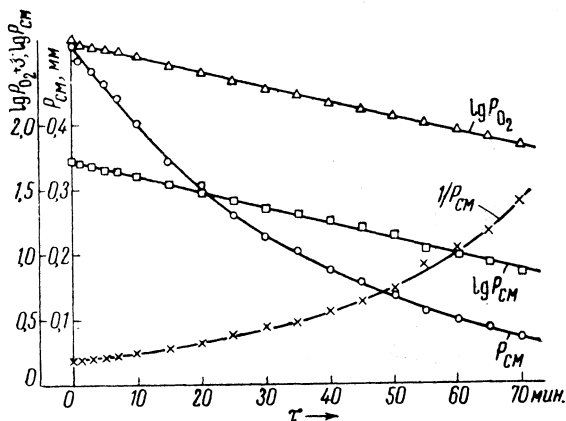


Рис. 1. Кинетическая изотерма окисления смеси $2\text{C}_3\text{H}_6 + 9\text{O}_2$ на MnCo_2O_4 при $t = 250^\circ$ с непрерывным поглощением CO_2 в ходе реакции. $P_{\text{смеси}}^0 = 0,522$ мм

должение. Для выяснения вопроса о возможности гетерогенно-гомогенного механизма реакции окисления пропилена на CoMn_2O_4 и MnCo_2O_4 нами был применен метод раздельного калориметрирования Ковальского — Богоявленской⁽⁹⁾. Диаметр реакционного сосуда составлял 50 мм, для измерения разности температур применялась нихром-константановая дифференциальная термомпара, изготовленная из проводов диаметром 0,05 мм. Чувствительность измерения разности температур $\Delta t = 0,05^\circ$.

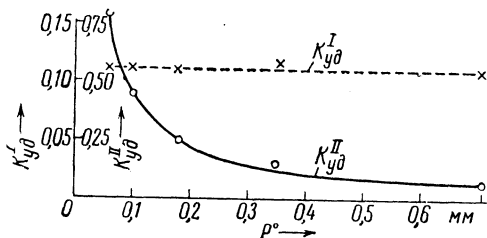


Рис. 2. Зависимость констант скорости $K_{уд}^{\text{II}}$ и $K_{уд}^{\text{I}}$ реакции окисления смеси $2\text{C}_3\text{H}_6 + 9\text{O}_2$ от начального давления смеси

окисления ацетальдегида при 200° ⁽¹¹⁾. Установлено, что реакция окисления стехиометрической смеси пропилена с кислородом на обеих шпинелях при температуре 300° и начальных давлениях 0,5 и 40,0 мм рт. ст. проте-

Таблица 2

Т-ра реакции или хемосорбции O_2 , $^\circ\text{C}$	CoMn_2O_4		MnCo_2O_4		$K_{уд}^{\text{I}}$ пр.	ν_{O_2} пр.	Энергия активации реакции, ккал/моль	
	$K_{уд}^{\text{I}}$	ν_{O_2} , $\frac{\text{см}^3}{\text{м}^2}$	$K_{уд}^{\text{I}}$	ν_{O_2} , $\frac{\text{см}^3}{\text{м}^2}$			$K_{уд}^{\text{I}}$ обр.	ν_{O_2} обр.
					200	0,019		
250	0,150	0,052	0,075	0,026	2,00	2,00	19,4	17,0
300	0,690	0,083	0,300	0,039	2,30	2,13		
350	2,74	0,138	0,975	0,054	2,70	2,56		

* Экстраполированное значение.

кает по чисто гетерогенному механизму. Протекание реакции окисления пропилена только на поверхности катализатора и отсутствие заметного количества продуктов неполного окисления обусловлено, по-видимому, наличием на поверхности катализатора закрепленных цепей⁽¹²⁾.

В табл. 2 приведены значения удельных констант скорости ($K_{уд}$) реакции окисления смеси $2\text{C}_3\text{H}_6 + 9\text{O}_2$ и удельные заполнения поверхности катализаторов кислородом, взятые из изстерм хемосорбции кислорода для одного значения времени (30 мин.) при температурах, соответствующих температурам реакции.

Из данных табл. 2 видно, что между константой скорости реакции окисления пропилена на шпинелях и скоростью хемосорбции кислорода существует прямая зависимость.

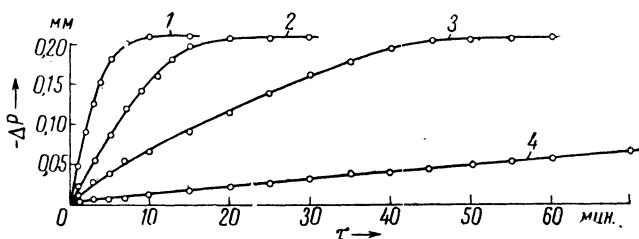


Рис. 3. Кинетические изотермы окисления смеси $2\text{C}_3\text{H}_6 + 9\text{O}_2$ на CoMn_2O_4 . 1 — $t = 350^\circ$, $S = 0,14 \text{ м}^2$; 2 — $t = 300^\circ$, $S = 0,25 \text{ м}^2$; 3 — $t = 250^\circ$, $S = 0,50 \text{ м}^2$; 4 — $t = 200^\circ$, $S = 0,50 \text{ м}^2$

Выше было отмечено, что хемосорбция кислорода на прямой и обратной шпинелях описывается различными кинетическими законами, характерными для неоднородной поверхности с различным характером распределения активных участков по энергиям активации (экспоненциальное для $MnCo_2O_4$ и линейное для $CoMn_2O_4$). В то же время различная статистика неоднородности поверхностей прямой и обратной шпинелей не проявляется в кинетике окисления пропилена на этих катализаторах.

Реакция окисления идет, вероятно, в обоих случаях на ограниченном числе активных участков, которые можно считать однородными. Подтверждением этого может служить тождество кинетического закона, близость значений энергий активации реакции окисления и пропорциональность между значениями констант скорости реакции и скоростью хемосорбции кислорода.

Кинетический закон одинаков для прямой и обратной шпинелей, но каталитическая активность их различна. Следовательно, структура решетки не влияет на характер лимитирующей стадии и энергию активации, но изменяет предэкспоненциальный множитель, который, вероятно, связан с числом активных центров.

Из рассмотрения структурных формул прямой — $Co^{2+}[Mn^{3+}Mn^{3+}]O_4^{2-}$ и обратной — $Co^{3+}[Mn^{2+}Co^{3+}]O_4^{2-}$ шпинелей видно, что находящиеся на поверхности катионы марганца, в большей степени, чем катионы кобальта, могут стать донорами электронов для хемосорбированных атомов кислорода. Вследствие значительной дисперсности порошков катализаторов можно, вероятно, без большой погрешности допустить пропорциональность между количеством катионов марганца в объеме и на поверхности зерен.

Более высокая хемосорбционная способность и каталитическая активность прямой шпинели связана, возможно, с большей концентрацией в ней катионов марганца, оказывающих главное влияние на формирование активных центров поверхности.

Так как скорость окисления пропилена пропорциональна скорости хемосорбции кислорода, можно надеяться путем введения в решетку шпинелей модифицирующих добавок, регулирующих хемосорбцию кислорода, изменить каталитические свойства прямой и обратной шпинелей.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
19 X 1960

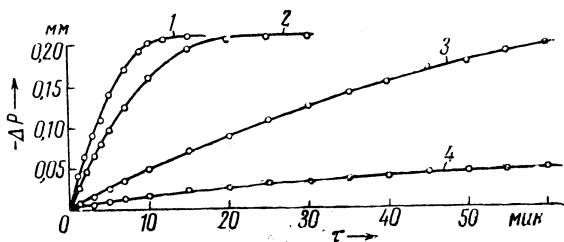


Рис. 4. Кинетические изотермы окисления смеси $2C_3H_6 + 9O_2$ на $MnCo_2O_4$. $S = 0,5$ м². 1 — $t = 350^\circ$, 2 — $t = 300^\circ$, 3 — $t = 250^\circ$, 4 — $t = 200^\circ$

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. Н. Долгов, Катализ в органической химии, 1959, стр. 177, 342, 711. ² Л. Я. Марголис, Канд. диссертация, ИФХ АН СССР, 1947. ³ Z. G. Szabo, F. Salimosi, Zs. Elektrochem., B63, № 9/10, 1177 (1959). ⁴ G. M. Schwab, E. Roth, Structure and Properties of Solid Surfaces, 1953, p. 465. ⁵ W. Wolski, Roczn. chem., 34, 305, 309 (1960). ⁶ В. Р. Линде, ДАН, 127, № 6, 1249 (1959). ⁷ С. З. Рогинский, ЖФХ, 13, в. 12, 1787 (1939). ⁸ П. Ю. Бутягин, С. Ю. Елович, ДАН, 54, 607 (1946). ⁹ М. Л. Богоявленская, А. А. Ковальский, ЖФХ, 20, 1325 (1946). ¹⁰ П. Ю. Бутягин, Диссертация, ИФХ АН СССР, 1949. ¹¹ Н. М. Эмануэль, Кинетика цепных реакций окисления, Изд. АН СССР, 1950, стр. 185. ¹² С. З. Рогинский, Проблемы кинетики и катализа, 10, 1960, 373. ¹³ Э. Х. Еникеев, Л. Я. Марголис, С. З. Рогинский, ДАН, 124, № 3, 606 (1959). ¹⁴ W. E. Garner, T. J. Gray, F. S. Stone, Proc. Roy. Soc., A197, 249 (1949).