

М. Я. КОНЬ, В. А. ШВЕЦ, В. Б. КАЗАНСКИЙ

**О МЕХАНИЗМЕ АКТИВАЦИИ КИСЛОРОДА В РЕАКЦИИ
КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ ОКСИ УГЛЕРОДА
НА НАНЕСЕННОЙ НА СИЛИКАГЕЛЬ ПЯТИОКСИ ВАНАДИЯ**

(Представлено академиком Г. К. Боресковым 21 VII 1971)

Как известно, в настоящее время большинство авторов придерживается мнения, что реакции окисления, катализируемые окислами переходных металлов, протекают по окислительно-восстановительному механизму. Доказательством этого служит совпадение скоростей восстановления и реокисления поверхности окисла со скоростью протекания реакции

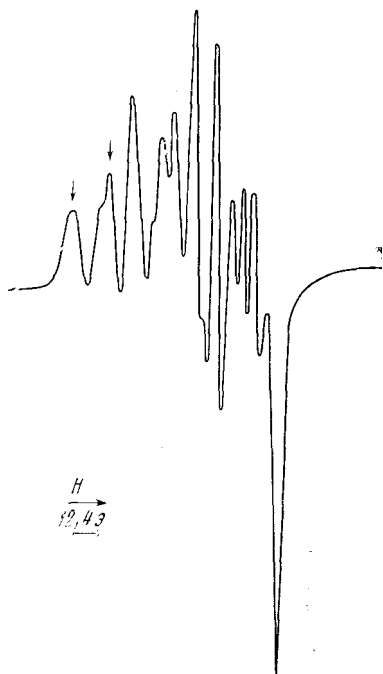


Рис. 1. Спектры э.п.р. адсорбированных анион-радикалов кислорода O_2^- и O^- (отдельные компоненты сигнала радикалов O^- отмечены стрелками)

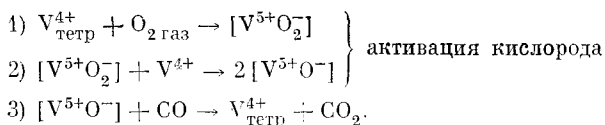
в стационарных условиях ⁽¹⁾. Такая схема оставляет, однако, открытым вопрос о формах активации кислорода окисла и об элементарных стадиях процессов восстановления и реокисления поверхности катализатора. Действительно, в случае окисления, например, окиси углерода с молекулой CO в стадии восстановления может реагировать электронно возбужденный кислород решетки O^- , колебательно возбужденный кислород и т. д. Аналогичным образом стадия реокисления восстановленной поверхности также может включать в себя несколько элементарных реакций с участием различных форм кислорода O_2^- , O^- и др. В настоящей работе нами предпринята попытка выяснения роли адсорбированных радикалов O_2^- и O^- в различных стадиях реакции каталитического окисления окиси углерода на нанесенной на силикагель пятиокиси ванадия. Выбор катализатора обусловлен тем, что на его поверхности с помощью метода э.п.р. были обнаружены адсорбированные радикалы кислорода ⁽²⁾.

Нами проведено две серии опытов. В первой из них было изучено взаимодействие адсорбированных на поверхности предварительно восстановленного катализатора радикалов O_2^- и O^- с окисью углерода при комнатной температуре. Во второй — исследовано каталитическое окисление окиси углерода при высокой температуре на восстановленных и окисленных катализаторах и проведено сопоставление скорости этой реакции со скоростью реокисления предварительно восстановленного катализатора.

Низкотемпературные опыты проводились в специально сконструированной установке, позволяющей регистрировать спектры э.п.р. адсорбированных радикалов кислорода и одновременно хроматографически анализировать образующийся при их взаимодействии с CO углекислый газ. Катализатор, приготовленный пропиткой SiO_2 раствором NH_4VO_3 , содержал 4 вес. % пятиокиси ванадия.

В работе (2) нами показано, что на поверхности восстановленного V_2O_5/SiO_2 катализатора образуются тетраэдрически координированные ионы V^{4+} , которые способны стабилизировать в своей координационной сфере анион-радикалы кислорода. Спектр э.п.р., возникающий после адсорбции кислорода при комнатной температуре и давлении 3—4 тор на предварительно восстановленном при $650^\circ C$ катализаторе (рис. 1), обусловлен наложением двух сигналов э.п.р. от анион-радикалов O^- и O_2^- (2). Измерение интенсивности спектров показывает, что количество образовавшихся радикалов O^- соответствует $6 \cdot 10^{17}$ ($\pm 20\%$) на 1 г катализатора.

Откачка кислорода из газовой фазы не влияет на вид спектров э.п.р., приводя лишь к некоторому сужению линий. Если же после адсорбции кислорода впустить в реактор окись углерода, то сигнал от радикалов O^- полностью исчезает, в то время как спектр радикалов O_2^- остается неизменным. Хроматографический анализ показывает, что при этом одновременно образуется углекислый газ в количестве, практически совпадающем с количеством исчезнувших радикалов O^- . Таким образом, при комнатной температуре адсорбированные анион-радикалы O^- реагируют с оксью углерода с образованием CO_2 , в то время как радикалы O_2^- с CO не реагируют. Схему этой реакции можно представить себе так:



Каталитическая реакция окисления окиси углерода при комнатной температуре не идет, так как регенерированные в стадии 3) ионы четырехвалентного ванадия, по-видимому, в основном образуют при взаимодействии с молекулярным кислородом неактивные комплексы $[V^{5+}O_2^-]$. Тем не менее, на возможность частичного циклического протекания реакции указывает тот факт, что при взаимодействии адсорбированных радикалов не с чистой оксью углерода, а с ее смесью с кислородом количество образовавшегося углекислого газа увеличивается в 2—3 раза. Таким образом, ионы V^{4+} успевают при комнатной температуре принять участие в реакции окисления CO в среднем только 2—3 раза, после чего реакция тормозится. При температурах выше $300^\circ C$ реакция окисления CO идет уже с заметной скоростью.

Изучение каталитической активности проводилось нами в проточной установке при атмосферном давлении и температуре $460^\circ C$ с хроматографическим анализом образовавшегося углекислого газа. Состав реакционной смеси был следующим: 22 об. % CO , 11 об. % O_2 и 67 об. % He . Скорость потока газа составляла $20 \text{ см}^3/\text{мин}$.

Исследовалась активность как окисленной, так и восстановленной форм катализатора. Окисленную форму получали прокаливанием образцов в течение часа в токе кислорода при атмосферном давлении и $460^\circ C$; восстановленную форму — прокаливанием в токе окиси углерода в тех же условиях. О степени восстановления катализаторов судили по количеству содержащихся в них ионов V^{4+} , которое определялось методом э.п.р. после адсорбции воды при комнатной температуре для того, чтобы проя-

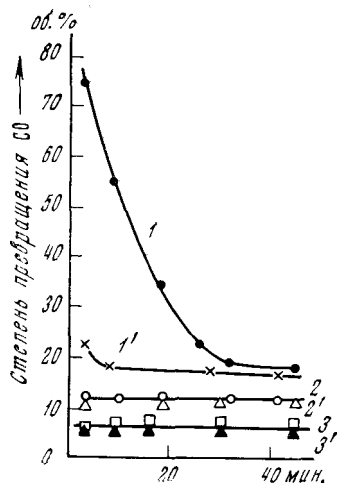


Рис. 2. Изменение активности ванадийсиликатных катализаторов во времени. 1 — 1% V_2O_5/SiO_2 , 2 — 5% V_2O_5/SiO_2 , 3 — чистая V_2O_5 . 1, 2, 3 — предварительно восстановительный, 1', 2', 3' — предварительно окисленный

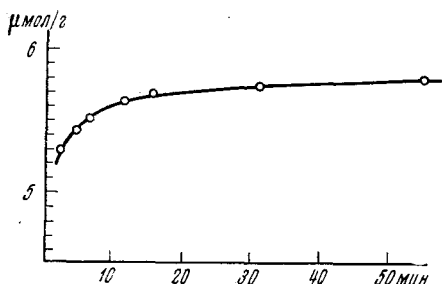


Рис. 3

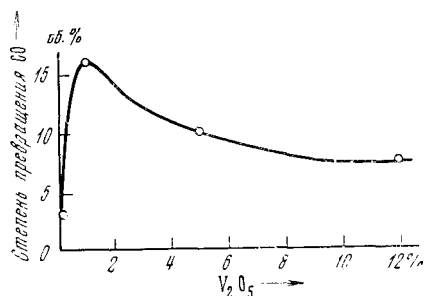


Рис. 4

Рис. 3. Изотерма адсорбции O_2 при $460^\circ C$ на предварительно восстановленном 1% V_2O_5 / SiO_2 катализаторе

Рис. 4. Зависимость каталитической активности ванадийсиликатных катализаторов от количества нанесенной пятиокиси ванадия

вить в спектре все ионы четырехвалентного ванадия ⁽³⁾. Скорость реокисления предварительно восстановленных образцов измерялась на адсорбционной установке по поглощению кислорода.

На рис. 2 приведены результаты, полученные при изучении влияния предварительного восстановления на каталитическую активность катализатора, содержащего 1 вес. % пятиокиси ванадия. Активность восстановленного катализатора (рис. 2, 1) примерно в 4 раза выше стационарной, которая совпадает с активностью окисленного катализатора (рис. 2, 1'). Количество ионов четырехвалентного ванадия возрастает при восстановлении по сравнению со стационарным состоянием катализатора приблизительно в десять раз и составляет около 2% от всего ванадия ($\sim 2 \mu\text{мол/г}$). На рис. 3 приведена кинетическая кривая реокисления предварительно восстановленного образца при 75 тор O_2 . Скорость этого процесса со временем быстро уменьшается. Так, в 4-ю и 21-ю мин. после начала реокисления она соответственно равна $6 \cdot 10^{-2}$ и $5 \cdot 10^{-3} \mu\text{мол/мин} \cdot \text{г}$.

Сопоставление скорости реакции (6 $\mu\text{мол. CO}_2$ на 1 г катализатора в 1 мин.) со скоростью реокисления катализатора, степень которого отвечает стационарным условиям протекания реакции ($5 \cdot 10^{-3} \mu\text{мол}$ на 1 г в 1 мин.), показывает, что первая из этих величин на три порядка превышает вторую. Таким образом, для катализатора, содержащего 1% пятиокиси ванадия, стадийный механизм реакции, очевидно, не имеет места. О малой скорости стадии реокисления по сравнению со скоростью каталитической реакции свидетельствует также практическое постоянство каталитической активности предварительно восстановленного катализатора после 10-минутного окисления в токе кислорода. Наконец, со стадийным механизмом реакции не согласуется наблюдавшееся нами значительное увеличение активности при предварительном восстановлении катализаторов, поскольку при обеднении поверхностного слоя окисла кислородом скорость стадии восстановления, в которой образуется углекислый газ, очевидно, должна была бы уменьшаться.

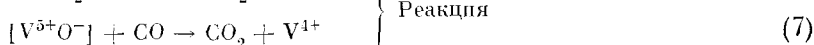
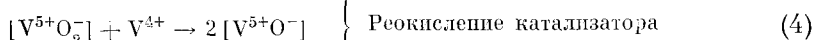
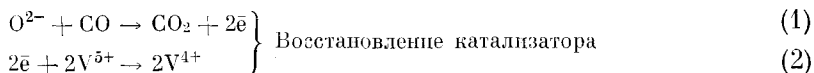
Ранее заключение о нестадийном механизме окисления водорода на нанесенной пятиокиси ванадия было сделано Ройтером и Юза ⁽³⁾ и Боресковым с сотрудниками ⁽¹⁾. Наблюдавшееся этими авторами расхождение в скоростях каталитической реакции и стадий восстановления — реокисления катализатора не превышало нескольких раз. Различие между этими величинами, полученное в настоящей работе, по крайней мере, в сто раз больше. Нам представляется, что причиной этого является специфика механизма окисления на нанесенном катализаторе с малым содержанием V_2O_5 .

В случае нанесения на силикагель небольших количеств пятиокиси ванадия реакция окисления CO, скорее всего, протекает с участием в ка-

честве активных центров изолированных ионов V^{4+} . Об этом свидетельствует наличие характерной для изолированных ионов сверхтонкой структуры в спектрах э.п.р., а также представленная на рис. 4 зависимость стационарной каталитической активности нанесенных оксисуванадиевых катализаторов от содержания в них пятиоксида ванадия. При уменьшении концентрации ванадия она проходит через максимум, который приходится на 1% V_2O_5 . Активность, отнесенная к одному иону ванадия, при этом увеличивается. Так, стационарная удельная активность образца, содержащего 1% V_2O_5 , в ~ 20 раз больше, чем у образца, содержащего 10% V_2O_5 . Для предварительно восстановленных образцов эта разница еще больше и достигает почти 100 раз.

Следует отметить, что, начиная с концентрации нанесенной пятиоксида ванадия 5 вес. % и выше, не наблюдается эффекта увеличения каталитической активности после предварительного восстановления катализаторов в СО (рис. 2, 2 и 2'), что связано, по-видимому, с образованием в таких катализаторах отдельной фазы V_2O_5 , активность которой после аналогичного восстановления также не изменялась (рис. 2, 3 и 3').

Представляется вероятным, что «нестадийный» механизм реакции при высокой температуре может быть объяснен теми же элементарными реакциями адсорбированных радикалов кислорода, которые были непосредственно изучены нами при комнатной температуре. Полный механизм реакции можно тогда представить себе следующим образом:



Если скорости реакций адсорбированных радикалов кислорода с окисью углерода (6) и (7) много больше скоростей реокисления катализатора (4) и (5), то становится возможным циклическое повторение стадий (3), (6) и (4), (7), в результате чего скорость каталитической реакции может значительно превысить скорость реокисления поверхности.

Реакции (4) и (5) включают в себя участие дополнительных ионов четырехвалентного ванадия и перенос электронов по решетке катализатора. В нанесенном окисле, являющемся *n*-полупроводником, скорость этого процесса велика, и скорость стадии реокисления приближается к суммарной скорости каталитической реакции. В разбавленном нанесенном катализаторе, где перенос электронов между ионами четырехвалентного ванадия по решетке носителя, являющегося изолятором, затруднен, скорость стадии реокисления резко снижается. В результате этого на один элементарный акт реокисления иона V^{4+} приходится несколько сотен элементарных реакций адсорбированных радикалов кислорода с окисью углерода и реализуется своеобразная «цепная» схема реакции.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР
Москва

Поступило
21 VII 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. К. Боресков, Кинетика и катализ, **1**, 374 (1970). ² В. А. Шве́ц, В. М. Вороты́нцев, В. Б. Каза́нский, Кинетика и катализ, **10**, 365 (1969). ³ L. L. Van-Reijen, P. Cosse, Disc. Farad. Soc., **41**, 277 (1966). ⁴ В. А. Ройтер, В. А. Юза, Кинетика и катализ, **3**, 343 (1962).