

В. И. САМОЕД, академик АН УССР **В. А. РОЙТЕР**

**ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ПЛАТИНЫ НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА ПЛАВЛЕННОЙ ПЯТИОКСИ ВАНАДИЯ
И ПЛАВОВ ПЯТИОКСИ ВАНАДИЯ С КАРБОНАТОМ КАЛИЯ
В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ВОДОРОДА**

Образцы ванадиевых катализаторов с добавкой карбоната калия в количестве 0,1; 0,2; 0,3 моля на 1 моль пятиокиси ванадия, представляющие по данным рентгеновского анализа химические соединения, содержащие наряду с окисью калия также окислы ванадия переменной валентности, обладают, как нами установлено, более высокой каталитической активностью по сравнению с чистой V_2O_5 .

При этом каталитическая активность увеличивается по мере повышения содержания K_2CO_3 . В такой же последовательности изменяются величины упругости десорбции кислорода ($P_{O_2 \text{ равн}}$). В то же время обнаруженный в работе (1) эффект резкого ускорения процесса каталитического окисления водорода на V_2O_5 при промотировании платиной авторы объяснили активацией и понижацией водорода, скорость которой лимитирует процесс катализа реакции взаимодействия водорода с кислородом на V_2O_5 . Энергия связи кислорода с поверхностью V_2O_5 при добавке платины не изменяется (2, 3).

Представляло интерес исследовать: 1) будет ли наблюдаться такое же резкое повышение каталитической активности по отношению к окислению водорода при одинаковом количестве платины в плавах с различным соотношением компонентов $V_2O_5-K_2CO_3$, т. е. с различными значениями энергии связи кислорода с поверхностью; 2) сохранится ли для этих платинированных систем та же зависимость активности от $P_{O_2 \text{ равн}}$, как для этих же плавов без Pt.

Способ приготовления платинированных катализаторов аналогичен описанному в работе (4) и заключался в таблетировании равных весовых количеств порошков $BaSO_4$ и $BaSO_4 \cdot Pt$, а также порошков плавленной V_2O_5 или плавов $V_2O_5-K_2CO_3$ с различным содержанием K_2CO_3 и $BaSO_4 \cdot Pt$.

Количество платины составляло 0,5 вес.%. Химический анализ проводился по методике, описанной в работе (5). Каталитическое окисление водорода кислородом воздуха изучалось в статической циркуляционной установке с вымораживанием паров воды (6). О скорости процесса судили по уменьшению объема реагирующей смеси, приведенного к нормальным условиям и отнесенному к 1 г $BaSO_4$, на который непосредственно нанесена Pt. Для опытов отбиралась фракция катализатора 2–3 мм. Количество катализатора составляло 0,2 г. В условиях опытов исключалось искажающее влияние внешней и внутренней диффузии. Каталитическое окисление водорода на плавленной V_2O_5 начинается при температуре 435°С. Добавки карбоната калия снижают температуру начала реакции. Так, на промотированных карбонатом калия образцах V_2O_5 катализ протекает при 370°С. Добавление к V_2O_5 , а также к системам $V_2O_5-K_2CO_3$ небольших количеств платины приводит к резкому повышению активности этих контактов в отношении гетерогенно каталитического окисления водорода и к снижению температуры начала реакции.

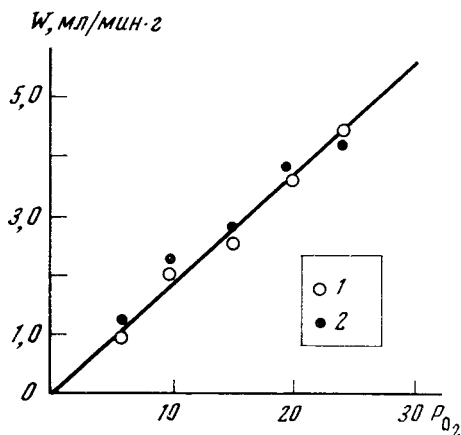


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость скорости катализа от давления кислорода при $P_{H_2}=330$ тор и $T=200^\circ\text{C}$ для образцов: $V_2O_5 - BaSO_4 \cdot 0,5\% Pt$ (1), $V_2O_5 \cdot 0,3 K_2CO_3 - BaSO_4 \cdot 0,5\% Pt$ (2)

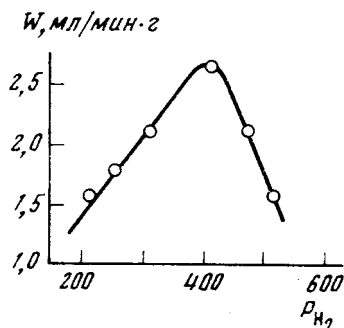


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость скорости катализа от давления водорода при $P_{O_2}=10$ тор и $T=200^\circ\text{C}$ для $V_2O_5 \cdot 0,3K_2CO_3 - BaSO_4 \cdot 0,5\% Pt$

Как видно из данных табл. 1, при одинаковом содержании Pt все плавы имеют близкие значения активности при 75 и 90°С. Сама же платина в этих условиях неактивна.

При повышении температуры до 100°С картина меняется: скорость реакции на платине выше, чем на образцах ванадиевых катализаторов с добавкой платины. Этот эффект связан с переходом реакции в объем в этих условиях, что показано с помощью метода раздельного калориметрирования⁽⁷⁾. На металлической Pt окисление водорода при 110°С в избытке воздуха протекает по гетерогенно-гомогенному механизму. Добавление V_2O_5 затрудняет переход реакции в объем. Это подтверждается результатами работ^(4, 9). Химический анализ образцов, содержащих платину, после

Таблица 1

$W \frac{\text{мл } H_2 + O_2}{\text{мин} \cdot \text{г}}$ при $P_{O_2} = 87$ тор, $P_{H_2} = 35$ тор

Катализатор	При 75°С	При 90°С	При 110°С
$BaSO_4 - BaSO_4 \cdot 0,5\%$	0,4	1,8	9,25
$V_2O_5 - BaSO_4 \cdot 0,5\%$	1,8	3,63	6,7
$V_2O_5 \cdot 0,1K_2CO_3 - BaSO_4 \cdot 0,5\%$	1,8	3,5	6,31
$V_2O_5 \cdot 0,2K_2CO_3 - BaSO_4 \cdot 0,5\%$	1,67	3,8	6,0
$V_2O_5 \cdot 0,3K_2CO_3 - BaSO_4 \cdot 0,5\%$	1,6	3,2	5,8

проведения на них каталитического окисления водорода при 70°С в избытке воздуха показывает, что исследуемые образцы восстанавливаются в процессе реакции. В случае $V_2O_5 - BaSO_4 \cdot 0,5\% Pt$ и $V_2O_5 \cdot 0,1K_2CO_3 - BaSO_4 \cdot 0,5\% Pt$ найдено соответственно 74 и 80% пятивалентного ванадия, а для систем $V_2O_5 \cdot 0,2K_2CO_3 - BaSO_4 \cdot 0,5\% Pt$ и $V_2O_5 \cdot 0,3K_2CO_3 - BaSO_4 \cdot 0,5\% Pt$ — 83 и 85%. Была исследована каталитическая активность образцов $V_2O_5 - BaSO_4 \cdot 0,5\% Pt$ и $V_2O_5 \cdot 0,3K_2CO_3 - BaSO_4 \cdot 0,5\% Pt$ в избытке водорода, т. е. в условиях, в которых исследовалась кинетика на этих системах без Pt. Установлено, что в избытке водорода катализ протекает при температурах более высоких, чем в избытке кислорода. Зависимость скорости катализа на образцах

$V_2O_5-BaSO_4 \cdot 0,5\% Pt$ и $V_2O_5 \cdot 0,3K_2CO_3-BaSO_4 \cdot 0,5\% Pt$ от парциального давления кислорода при постоянном давлении водорода и температуре $200^\circ C$ представлена на рис. 1, из которого видно, что скорость реакции прямо пропорциональна P_{O_2} , т. е. наблюдается первый порядок по кислороду. На образцах без Pt порядок по кислороду нулевой. Зависимость скорости катализа от давления водорода при постоянном давлении кислорода для образца $V_2O_5 \cdot 0,3K_2CO_3-BaSO_4 \cdot 0,5\% Pt$ проходит через максимум (рис. 2).

Аналогичная зависимость была получена для пентаоксида ванадия с добавкой Pt (⁸). Без платины порядок по водороду первый.

Таким образом, результаты настоящего исследования показывают, что катализаторы V_2O_5 , а также $V_2O_5-K_2CO_3$, отличающиеся при одинаковом качественном составе энергией связи поверхностного кислорода, при добавке одного и того же количества Pt дают близкие значения активности, т. е. последние не зависят от P_{O_2} равн. Следовательно, превалирующее влияние на увеличение каталитической активности данных систем оказывает платина. Согласно электронно-химической схеме окислительного катализа, введение Pt в V_2O_5 значительно ускоряет активацию водорода (донорную стадию), лимитирующую окисление водорода на V_2O_5 и приводит к изменению кинетики процесса (¹). Эти же закономерности наблюдаются и для изученных нами систем. Отсюда вытекает, что окисление водорода на образцах $V_2O_5-K_2CO_3$ с добавкой платины протекает по электронно-химическому механизму.

Институт физической химии
им. Л. В. Писаржевского
Академии наук УССР
Киев

Поступило
4 XII 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. И. Ильченко, В. А. Юза, В. А. Ройтер, ДАН, т. 172, № 1, 133 (1967). ² Н. И. Ильченко, Ю. И. Пятницкий и др., ДАН, т. 187, № 5, 1085 (1969). ³ Н. А. Стукановская, В. А. Юза и др., ДАН, т. 180, № 5, 1169 (1968). ⁴ Н. И. Ильченко, В. А. Юза, Катализ и катализаторы № 2, 118 (1966). ⁵ В. Reuter, J. Siwert, Zs. anal. Chem., В. 162, № 1, 175 (1958). ⁶ В. А. Ройтер, В. А. Юза, Кинетика и катализ, т. 3, № 3, 343 (1962). ⁷ Н. А. Болдырева, В. А. Ройтер, ЖФХ, т. 46, № 7, 1867 (1972). ⁸ Н. И. Ильченко, Канд. дисс., Киев, 1966. ⁹ П. Ю. Бутлягин, М. Я. Марголис, ДАН, т. 66, № 3, 405 (1949).