

Fe-Co-Cu-ОКСИДНІ КАТАЛІЗАТОРИ В РЕАКЦІЇ ОКИСНЕННЯ СО

В.К. Яцимирський, О.В. Іщенко, С.В. Гайдай

*Київський національний університет імені Тараса Шевченка
вул. Володимирська, 62, 01033, Київ-33*

Вивчено фізико-хімічні властивості і каталітичну активність Fe-Co-Cu-оксидних каталізаторів у реакції окиснення СО. Показано, що високої каталітичній активності цих матеріалів сприяє утворення структури $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$, поєднаної з гематитом, та наявність на поверхні ОН-груп. Для найбільш активного зразка при 170°C спостерігалось одночасне виділення атомарного кисню, молекул O_2 , H_2O та CO_2 .

Physico-chemical properties and catalytic activity of Fe-Co-Cu oxide catalysts have been studied in reaction of CO oxidation. High catalytic activity of these materials is connected with formation of $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ structure accompanied with hematite and the availability of surface OH-groups. A simultaneous elimination was observed of atomic oxygen, O_2 , H_2O , and CO_2 molecules at 170°C over the most active sample.

Вступ

Окрім металічних каталізаторів, достатньо високу активність в реакції окиснення СО мають індивідуальні та мішані оксиди перехідних металів [1-6]. Зокрема, в роботах [7-9] одержано дані, що свідчать про перспективність використання для цієї мети трикомпонентної за металами Fe-Co-Cu-оксидної системи. В цій роботі вивчено фізико-хімічних властивості та каталітичну активність Fe-Co-Cu-оксидної системи.

Експериментальна частина

Зразки готувалися розчиненням у концентрованій азотній кислоті (ос.ч.) розрахованих кількостей відповідних металів. Розчини солей випаровувались та висушувались протягом 36 год. при 200°C .

Каталітичну активність вивчали на установці проточного типу при атмосферному тиску. Реакційна суміш складалася із 20% O_2 , 2% СО, 78% He. Мірою каталітичної активності була температура повного перетворення СО в CO_2 (T^{100}).

Для дослідження фізико-хімічних властивостей було використано: рентгено-фазовий аналіз, мессбауерівську спектроскопію, рентгенівську фотоелектронну спектроскопію (РФЕС), мас-спектрометрію. Рентгено-фазовий аналіз проводився на автоматичному дифрактометрі ДРОН-4-07 з використанням фільтрованого CoK_α випромінювання. Обробка дифракційних спектрів виконано методом повнопрофільного аналізу з використанням програм [10]. Мессбауерівські спектри вивчалися на установці електродинамічного типу з джерелом ^{57}Co в матриці хрому при 27°C . Ізмерні зсуви відраховувалися відносно $\alpha\text{-Fe}$. Спектри оброблялися методом найменших квадратів для мессбауерівського переходу $3/2 \rightarrow 1/2$. РФЕ-спектри знімали на рентгенівському фотоелектронному спектрометрі Series 800 XPS Kratos Analytical з анодом AlK_α і оброблялися за допомогою програми XPS-PEAK-4. Стан поверхні оксидних каталізаторів вивчався методом термодесорбції з використанням мас-спектрометра MX 7304 A.

Результати та їхнє обговорення

Були приготовано зразки такого складу (мас.% в перерахунку на чисті метали): 1) 5,00 Fe, 4,75 Co, 90,25 Cu; 2) 5,00 Fe, 10,00 Co, 85,00 Cu; 3) 5,00 Fe, 15,00 Co, 80,00 Cu. Вивчення каталітичної активності цих трикомпонентних (за металами) оксидних систем показало, що найактивнішим є перший зразок, для якого T^{100} становить 102°C. Крім того, було одержано такі зразки: 4) зразок (1) прогріли при 300°C в реакційній суміші газів; 5) ацетати заліза та кобальту і гідрокарбонат міді розчиняли в воді і висушували при 200°C (вміст металів відповідав зразку 1).

За даними рентгено-фазового аналізу, зразок (1) складається з 85% $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ (параметри ґратки: $a=0,55941$, $b=0,69195$, $c=0,60871$ нм, $\gamma=94,117^\circ$) і 15% CuO ($a=0,46850$, $b=0,51320$, $c=0,34230$ нм, $\gamma=99,520^\circ$). Фаза гідроксонітрату міді є стійкою до 200°C; прогрів до 300°C призводить до майже повного її зникнення. Карбонатно-ацетатний зразок (5) складається лише з фази CuO ($a=0,46907$, $b=0,51159$, $c=0,34239$ нм, $\gamma=99,626^\circ$). Зразок (2) також містить фазу CuO . У зразку (3) поряд з фазою CuO виявлена невелика кількість фази Co_2O_3 .

Дані мессбауерівської спектроскопії (табл. 1) показали, що для зразка (1) характерна присутність малих за розміром кластерів гематиту з полем на ядрі заліза (H_{in}) при 27°C, що дорівнює 48,5 Тл, які описуються станом Fe^{3+} (магн.)-2.

Таблиця 1. Каталітична активність (T^{100}) і дані мессбауерівської спектроскопії для Fe-Co-Cu-оксидної системи

Зразок	Вміст, мас. %			T^{100} , °C	S , м ² /Г	Компонента та її відносний вміст ($\pm 5\%$)	IS	QS	Γ	H_{in}
	Fe	Co	Cu							
1	5,00	4,75	90,25	102	7,6	Fe^{3+} (магн.)-2; 100	0,40	0,17	0,70	47,6
2	5,00	10,00	85,00	131	9,8	Fe^{3+} (магн.)-1; 100	0,34	0,19	0,43	50,4
3	5,00	15,00	80,00	143	10,0	Fe^{3+} (магн.)-1; 53	0,35	0,21	0,41	50,7
						Fe^{3+} (магн.)-2; 47	0,39	0,19	0,79	48,8
4	5,00	4,75	90,25	160	8,5	Fe^{3+} (магн.)-1; 35	0,36	0,21	0,47	50,4
						Fe^{3+} (магн.)-2; 65	0,36	0,16	0,88	47,4
5	5,00	4,75	90,25	147	33,3	Fe^{3+} (парамагн.); 100	0,29	0,74	0,50	-

IS – ізомерний зсув відносно $\alpha\text{-Fe}$; QS – квадрупольний зсув в спектрах с магнітним розщепленням або квадрупольне розщеплення в спектрах с парамагнітними компонентами; Γ - ширина лінії ($\pm 0,03$ мм/с); H_{in} - поле на ядрі заліза ($\pm 0,5$ Тл).

Спектр зразка (3) складається з набору ліній надтонкої структури від магнітних кластерів $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ - стану Fe^{3+} (магн.)-1 і Fe^{3+} (магн.)-2, які різняться за величинами H_{in} . Збільшення концентрації Co призводить до появи кластерів двох компонентів. Для зразка (5) знайдено лише сигнал, який можна віднести до суперпарамагнітних кластерів гематиту. Згідно даних мессбауерівської спектроскопії, можна зробити висновок, що зразок (1) складається з кластерів діаметром 20-25 нм.

Висновки

Високий каталітичний активності Fe–Co–Cu-оксидних каталізаторів сприяє утворення структури $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$, поєднаної з гематитом. Найбільш активні зразки характеризуються високим вмістом поверхневих ОН-груп, що є сприятливим для утворення активних центрів реакції окиснення СО. Необхідною умовою високої каталітичної активності є практично однакова енергія десорбції атомарного кисню та молекул H_2O , O_2 і CO_2 .

Література

1. Голодец Г.И. Гетерогенно-каталитические реакции с участием молекулярного кислорода. – Киев: Наук. думка, 1977. - 359 с.
2. Крылов О.В., Киселев В.Ф. Адсорбция и катализ на переходных металлах и их оксидах. - М.: Химия, 1981. - 286 с.
3. Водянкин А.Ю., Курина Л.Н., Попов В.Н. Энергия связи поверхностного кислорода многокомпонентных оксидных катализаторов глубокого окисления // Журн. физ. химии. - 1999. - Т. 73, № 4. - С.643-645.
4. Курина Л.П., Водянкин А.Ю. Влияние Fe_2O_3 на каталитическую активность и термостабильность Zn-Cu-Co-содержащих оксидных систем // Журн. прикл. химии. - 1997. - Т. 70, № 8. - С.1389-1390.
5. Гудков Б.С., Субботин А.Н., Дых Ж.Л., Якерсон В.И. Температурные явления в реакции окисления СО в CO_2 на медьсодержащих катализаторах // Докл. РАН. – 1997. - Т. 353, № 3. - С.347-349.
6. Водянкин А.Ю., Галанов С.Н., Курина Л.Н. Разработка оксидных катализаторов, нанесенных на металлический носитель, для полного окисления СО и углеродсодержащих газов // Журн. прикл. химии. – 1995. - Т. 68, № 6. - С.1021-1023.
7. Яцимирский В.К., Ищенко Е.В., Болдырева Н.А., Хоменко Н.Н., Цапюк Г.Г. Каталитическая активность в реакции окисления СО и адсорбционные характеристики Fe-Co-оксидной системы // Теорет. и эксперим. химия. – 2001. - Т. 37, № 5. - С.310-313.
8. Яцимирський В.К., Іщенко О.В., Болдирева Н.О., Філіппова Л.В., Цапюк Г.Г. Термодесорбційні дослідження стану поверхні Fe-Cu-оксидної системи в реакції окиснення СО // Вісник Донецького університету. Сер. А. – 2001. - № 1. - С.217-222.
9. Яцимирський В.К., Болдирева Н.О., Іщенко О.В., Хоменко Н.Н., Цапюк Г.Г. Стан поверхні оксидної Cu-Co системи в реакції окиснення СО // Вісник Донецького університету. Сер. А. – 2002. - № 2. - С.242-246.
10. Марків В.Я., Беявіна Н.М. Апаратурно-програмний комплекс для дослідження полікристалічних речовин за їх рентгенівськими дифракційними спектрами // II Міжнар. конф. “Конструкційні та функціональні наноматеріали” (Львів, 14-16 жовтня 1997 р.): Збірник праць. – Львів, 1997. – С.260-263.
11. Нефедов В.И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. - М.: Химия, 1984. - 256 с.