

личеством воды, а силанизирование — без доступа водных паров из воздуха. Применение для силанизирования $\text{Si-Si}(\text{OMe})_3$ представляется сомнительным, поскольку гидролитическая устойчивость триметоксисилильных групп выше, чем фрагментов Si-Si и Si-H , образующих поверхность ПК.

Показанная нами гидролитическая неустойчивость ПК является одним из тех факторов, которые необходимо принимать во внимание при конструировании сенсоров и других устройств на основе этого материала. Поэтому, с нашей точки зрения, более перспективным для аналитического применения является ПК, поверхность которого покрыта плотным и гидролитически устойчивым слоем оксида. Применение такого материала для изготовления сенсоров описано, например, в работе [5].

Авторы благодарят И.В. Затовского и И.И. Томащук за предоставленные на время измерений микроскоп и цифровой фотоаппарат.

РЕЗЮМЕ. Досліджено стійкість поруватого кремнію до термічного та гідролітичного окиснення. Показано, що одним з найважливіших чинників, що лімітують цей процес, є гідрофобно-гідрофільні властивості матеріалу. Проведено закріплення трихлор- і триметокси-вінілсиланів на поверхні поруватого кремнію за реакціями гідросиліювання та силанізування. Знайдено, що закріплення на поверхні кремнію етилен-2-трихлорсилільних груп призводить до значного збільшення гідрофільності матеріалу, що у свою чергу викликає його швидку корозію за рахунок взаємодії з водяною парою, що міститься в оточуючому повітрі.

Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко
Лаборатория физики материалов,
Национальный институт прикладных наук, Лион, Франция

Поступила 19.05.2005

УДК 541.128.13

Л.П. Олексенко

КІНЕТИКА ОКИСНЕННЯ МОНООКСИДУ ВУГЛЕЦЮ НА МІДЬВМІСНОМУ ЦЕОЛІТІ Cu/ZSM-5

Досліджено кінетичні закономірності окиснення монооксиду вуглецю на цеоліті Cu/ZSM-5. Проаналізовані кінетичні схеми, що враховують взаємодію CO з активними центрами на поверхні Cu-вмісних каталізаторів і утворення проміжних сполук при адсорбції на частково відновлених активних центрах кисню (або CO)

© Л.П. Олексенко, 2006

SUMMARY. Stability of porous silicon in thermal and hydrolytic oxidation was studied. It was shown that hydrophobic-hydrophilic properties of the material are one of the limiting factors in this process. Trichloro- and trimethoxy vinylsilanes were grafted on the surface of porous silicon via hydrosilylation and silanisation reactions. Grafting of ethylen-2-trichlorosilyl groups on the surface of porous silicon leads to significant increase of its hydrophilicity, which results in rapid corrosion of the material through the interaction with H_2O vapors from ambient air.

1. *Canham L.T.* Properties of porous silicon. -London: INSPEC, the IEE, 1997.
2. *Canham L.T.* // Appl. Phys. Lett. -1990. -**57**. -P. 1946.
3. *Letant S.E., Content S., Tan T.T. et al.* // Sens. Act. B. Chem. -2000. -**69**, № 1-2. -P. 193—198.
4. *Shen Z.X., Thomas J.J., Averbuj C. et al.* // Analyt. Chem. -2001. -**73**, № 3. -P. 612—619.
5. *Simonis A., Ruge C., Muller-Veggian M. et al.* // Sens. Act. B. Chem. -2003. -**91**, № 1-3. -P. 21—25.
6. *Lin V.S.Y., Motesharei K., Dancil K.P.S. et al.* // Science. -1997. -**278**. -P. 840—843.
7. *Stewart M.P., Buriak J.M.* // Comments on inorg. chem. -2002. -**23**, № 3. -P. 179—203.
8. *Gelloz B., Sano H., Boukherroub R. et al.* // Appl. Phys. Lett. -2003. -**83**, № 12. -P. 2342—2344.
9. *Зайцев В.Н.* Комплексообразующие кремнеземы: синтез, строение привитого слоя и химия поверхности. -Харьков: Фолио, 1997.
10. *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика. Физико-химические свойства, методики, библиография / Пер. с англ. -М.: Мир, 1976.
11. *Theis W.* // Surface Science Reports. -1997. -**29**. -P. 91—192.
12. *Sheka E.F., Markichev I.V., Khavryuchenko V.D., Natkants I.* // J. Struct. Chem. -1993. -**34**, № 4. -P. 523—527.
13. *Рабинович В.А., Хавин З.Я.* Краткий хим. справочник. Изд. 2. -Л.: Химия, 1978.

та подальшу взаємодію їх з CO (або O₂) з газової фази. Показано, що одержані кінетичні залежності швидкості реакції від концентрації реагентів можна описати механізмом Ілі-Ріділа, у відповідності з яким взаємодія CO з адсорбованим киснем відбувається з газової фази або із слабо адсорбованого стану.

Металвмісні цеоліти, зокрема системи на основі ZSM-5, останнім часом інтенсивно вивчаються як катализатори багатьох каталітичних процесів та окисно-відновних реакцій [1, 2], зокрема окиснення метану [2, 3], відновлення NO_x вуглеводнями [4, 5] тощо. Дещо в меншій мірі вивчено каталітичну активність та кінетичні закономірності окиснення CO на металвмісних ZSM-5 цеолітичних системах [6]. Дослідження активності Cu-цеолітів на основі ZSM-5 в окисненні CO [7] показало, що найбільшу активність серед вивчених мідьвмісних цеолітів має катализатор 1.8 % Cu/ZSM-5 після попередньої обробки його у струмені водню при 350 °C. У даній роботі в безградієнтному реакторі проточного типу досліджена кінетика окиснення CO на цеоліті 1.8 % Cu/ZSM-5.

Мідьвмісний катализатор 1.8 % Cu/ZSM-5 одержували на основі цеоліту ZSM-5 методом йонного обміну з розчину тетраамінокуприхлориду [Cu(NH₃)₄]Cl₂ при кімнатній температурі протягом 25 год. Цеоліт ZSM-5 (SiO₂/Al₂O₃ = 42) попередньо таблетували (*p* = 15 МПа), подрібнювали і використовували у досліді фракцію з розміром 0.5–1 мм. Модифікований катіонами міді цеоліт, промитий дистильованою водою до відсутності позитивної реакції на хлорид-йони, сушили на повітрі при 20 °C впродовж 8 год, потім при 130 °C — 2 год. Катализатор відновлювали в струмені водню при 350 °C протягом 3 год.

Вміст металу в отриманому цеоліті 1.8 % мас. Cu/ZSM-5 визначали атомно-абсорбційним методом на спектрофотометрі Сатурн-3. Атомізацію металу проводили у полум'ї пропан—бутан—повітря. Для пригнічення депресуючого впливу макрооснови у досліджувані розчини вводилися солі лантану (La(NO₃)₃) з концентрацією 1 мг/мл.

Для дослідження кінетики гетерогенних каталітичних процесів використовували безградієнтний реактор конструкції Корнійчука [8]. Перемішування суміші здійснювалося за рахунок зворотньо-поступального руху поршневого турбулізатора. Рух поршню надавав механічний вібропристрій з використанням електродвигуна.

Аналіз компонентів газової суміші (CO, O₂, CO₂) проводили на хроматографі ЛХМ-8МД з детектором за теплопровідністю. Розділення суміші газів здійснювали при температурі 30 °C в колонці, що наповнена активованим вугіллям СКТ з нанесеним на нього сульфатом нікелю (довжи-

на колонки *l* = 3 м, струм детектора *I* = 100 мА). Наважка катализатора складала 0.25 г.

Швидкість реакції (*W*, моль/с·г) розраховували за формулою:

$$W = (C \cdot U) / g,$$

де *C* — концентрація CO₂ на виході з реактора (моль/л); *U* — об'ємна швидкість потоку газової суміші (1.667 · 10⁻³ л/с); *g* — наважка катализатора, г.

Для встановлення стабільного складу поверхні зразки прогрівали при 200 °C протягом 1 год у газовій суміші (1 % CO + 10 % O₂ + 89 % He). При сталій концентрації кисню (*C*_{O₂} = 8.93 · 10⁻³ моль/л) концентрацію CO змінювали від 0.89 · 10⁻⁴ до 8.93 · 10⁻⁴ моль/л; концентрацію O₂ змінювали в межах 2.23 · 10⁻³—1.116 · 10⁻³ моль/л при сталій концентрації монооксиду вуглецю (*C*_{CO} = 4.46 · 10⁻⁴ моль/л).

На рис. 1 наведено залежності швидкості реакції від концентрації CO при постійній концентрації кисню при температурах 125, 150, 175 і 200 °C на 1.8 % Cu/ZSM-5. Залежності швидкості реакції від концентрації монооксиду вуглецю є лінійними і співпадають в обох напрямках зміни концентрації CO при сталій температурі. Порядок реакції за CO дорівнює одиниці (*n*_{CO} = 1) при всіх температурах і зберігається у всьому дослідженому діапазоні концентрацій CO.

Залежності швидкості реакції від концент-

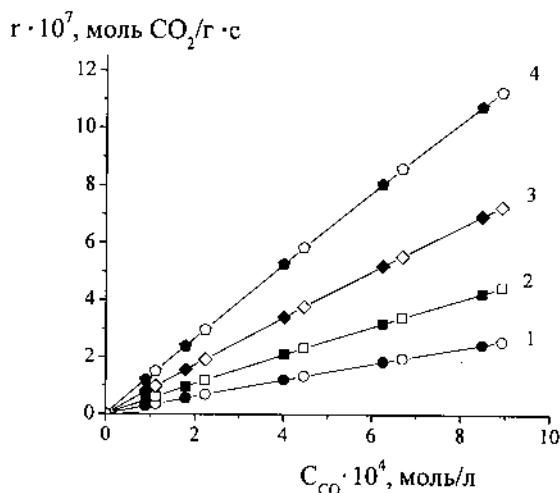


Рис. 1. Залежність швидкості реакції на 1.8 % Cu/ZSM-5 від концентрації CO (*C*_{O₂} = 8.93 · 10⁻³ моль/л): 1 — 125; 2 — 150; 3 — 175; 4 — 200 °C (світлі точки — підвищення концентрації CO, затемнені точки — зниження концентрації CO).

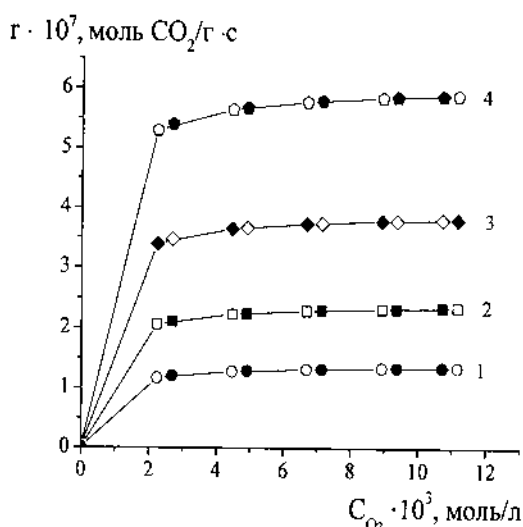
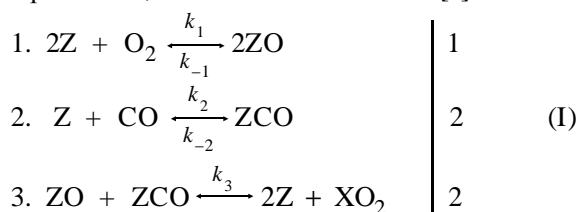


Рис. 2. Залежність швидкості реакції на 1.8 % Cu/ZSM-5 від концентрації O_2 ($C_{CO}=4.46 \cdot 10^{-4}$ моль/л): 1 — 125; 2 — 150; 3 — 175; 4 — 200 °С (світлі точки — підвищення концентрації O_2 , затемнені точки — зниження концентрації O_2).

рації O_2 на 1.8 % Cu/ZSM-5 при постійній концентрації CO мають вигляд кривих з насиченням (рис. 2). При збільшенні температури від 125 до 200 °С рівень насичення на залежностях зростає. Згідно з залежностями швидкості реакції окиснення CO від концентрації O_2 при всіх температурах порядок реакції за O_2 близький до одиниці в інтервалі концентрацій кисню від 0 до $2.23 \cdot 10^{-3}$ моль/л. При вищих концентраціях кисню ($C_{O_2}/C_{CO} > 5$) порядок за киснем при всіх досліджених температурах дорівнює нулю і зберігається у всьому дослідженому діапазоні концентрацій CO.

Аналіз одержаних кінетичних даних для каталітичного окиснення CO на цеоліті 1.8 % Cu/ZSM-5 було проведено за адсорбційним механізмом Ленгмюра–Хіншельвуда та ударним механізмом Ілі–Ріділа.

Кінетичну схему реакції окиснення CO за механізмом, що враховує рівноважну адсорбцію обох реагентів, можна записати так [9]:



де Z — активна ділянка поверхні каталізатора. За умови, що стадія 3 кінетичної схеми є лі-

мітуючою, для швидкості реакції можна записати:

$$r = k_3 \theta_{ZCO} \theta_{ZO},$$

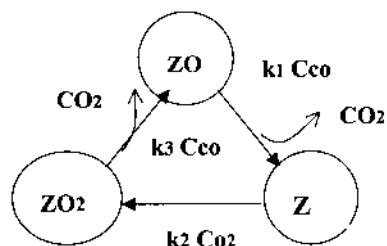
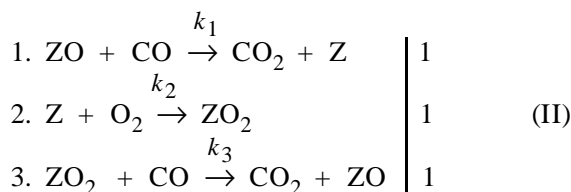
що дає:

$$r = \frac{k_3 K_2 C_{CO} \sqrt{K_1 C_{O_2}}}{(1 + \sqrt{K_1 C_{O_2}} + K_2 C_{CO})^2}. \quad (1)$$

Згідно з рівнянням (1) порядок за CO повинен змінюватися від (+1) до (-1) при збільшенні концентрації CO, а за киснем — від (+0.5) до (-0.5) при збільшенні концентрації кисню, що не відповідає одержаним експериментальним кінетичним залежностям.

Для деталізації механізму реакції окиснення монооксиду вуглецю на цеоліті 1.8 % Cu/ZSM-5 були розглянуті кінетичні схеми, що враховують взаємодію CO з активними центрами на поверхні каталізатора, яка приводить до часткового їх відновлення, утворення проміжних сполук при адсорбції на них кисню (або CO) та подальшу взаємодію їх з CO (або O_2) з газової фази.

За механізмом Ілі–Ріділа можна врахувати взаємодію CO з газової фази з молекулярною (ZO_2) формою хемосорбованого кисню на відновлених активних центрах каталізатора в кінетичній схемі (II), яку наведено також у вигляді графа:



Рівняння для швидкості реакції за даною кінетичною схемою можна записати за рівнянням Мезона [10]:

$$r = \frac{\sum k_i D_i}{\sum D_i},$$

де D_i — базові детермінанти; k_i — константи швидкості утворення продуктів.

Для графа, що відповідає кінетичній схемі (II), маємо:

$$r = \frac{k_1 C_{CO} D_1 + k_3 C_{CO} D_3}{D_1 + D_2 + D_3},$$

де $D_1=k_2C_{O_2} \cdot k_3C_{CO}$, $D_2=k_3C_{CO} \cdot k_1C_{O_2}$, $D_3=k_1C_{CO} \cdot k_2C_{O_2}$.

З урахуванням детермінантів рівняння для швидкості реакції окиснення СО згідно з кінетичною схемою (II) можна записати так:

$$r = \frac{k_1C_{CO} \cdot k_2C_{O_2} \cdot k_3C_{CO} + k_3C_{CO} \cdot k_1C_{CO} \cdot k_2C_{O_2}}{k_2C_{CO_2} \cdot k_3C_{CO} + k_3C_{CO} \cdot k_1C_{CO} + k_1C_{CO} \cdot k_2C_{O_2}},$$

звідки

$$r = \frac{2k_2 \left[\frac{k_1k_3}{k_1+k_3} \right] \cdot C_{CO}C_{O_2}}{k_2C_{O_2} + \frac{k_1k_3}{k_1+k_3} \cdot C_{CO}}$$

або

$$r = \frac{2k_2k_{ef}C_{O_2} \cdot C_{CO}}{k_2C_{O_2} + k_{ef}C_{CO}}, \quad (2)$$

де $k_{ef} = \frac{k_1 \cdot k_3}{k_1 + k_3}$.

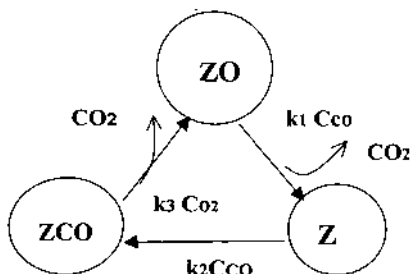
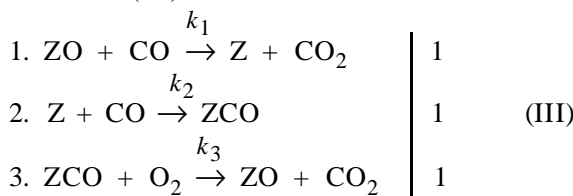
У лінеаризованій формі рівняння швидкості реакції (2) можна записати:

$$\frac{C_{O_2}}{r} = \frac{1}{2k_2} + \frac{1}{2k_{ef}} \cdot \frac{C_{O_2}}{C_{CO}} \quad (3)$$

або

$$\frac{C_{CO}}{r} = \frac{1}{2k_{ef}} + \frac{1}{2k_2} \cdot \frac{C_{CO}}{C_{O_2}}. \quad (4)$$

Утворення проміжних сполук у вигляді хемосорбованого монооксиду вуглецю на відновлених центрах катализатора (ZCO) та подальшу взаємодію його з O_2 з газової фази можна врахувати в схемі (III):



Для графа, що відповідає кінетичній схемі (III), для швидкості маємо:

$$r = \frac{k_1C_{CO}D_1 + k_3C_{O_2}D_3}{D_1 + D_2 + D_3},$$

де $D_1=k_2C_{CO}k_3C_{O_2}$, $D_2=k_3C_{O_2} \cdot k_1C_{CO}$, $D_3=k_1C_{CO} \cdot k_2C_{CO}$.

Згідно з кінетичною схемою (III) рівняння для швидкості реакції запишеться так:

$$r = \frac{2k_3k_{ef}C_{O_2}C_{CO}}{k_{ef}C_{CO} + k_3C_{O_2}}, \quad (5)$$

де $k_{ef} = \frac{k_1k_2}{k_1+k_2}$.

У лінеаризованій формі рівняння для швидкості реакції можна записати:

$$\frac{C_{O_2}}{r} = \frac{1}{2k_3} + \frac{1}{2k_{ef}} \cdot \frac{C_{O_2}}{C_{CO}} \quad (6)$$

або

$$\frac{C_{CO}}{r} = \frac{1}{2k_{ef}} + \frac{1}{2k_3} \cdot \frac{C_{CO}}{C_{O_2}}. \quad (7)$$

Як видно з наведених кінетичних схем (II) і (III), координати лінеаризованих форм рівнянь для швидкості реакції окиснення СО практично співпадають. Різниця між рівняннями (3), (6) (та, відповідно, (4), (7)) полягає у різних за фізичним змістом константах швидкості окремих стадій реакції окиснення СО згідно з кінетичними схемами (II) і (III).

Критерієм адекватності певного кінетичного рівняння експериментальним даним при аналізі кінетичних схем можуть бути коефіцієнти кореляції (R_{xy}) лінеаризованих форм кінетичних рівнянь. Експериментальні кінетичні криві для 1.8 % Cu/ZSM-5 лінеаризуються в координатах $C_{O_2}/r = f(C_{O_2}/C_{CO})$ із значеннями коефіцієнтів лінійної кореляції ($R_{xy}=0.993 - 0.999$). Високі значення коефіцієнтів кореляції лінеаризованих форм рівнянь (3) і (6) кінетичних схем (II) і (III) можуть свідчити про адекватність рівнянь запропонованих схем експериментальним даним.

Виходячи з лінійних залежностей $C_{O_2}/r = f(C_{O_2}/C_{CO})$ та $C_{CO}/r = f(C_{CO}/C_{O_2})$ для 1.8 % Cu/ZSM-5 були розраховані константи швидкості k_{ef} та константи швидкості взаємодії кисню з катализатором (k_2 або k_3 , відповідно для схем II і III) при різних температурах. Як видно з даних, наведених у таблиці, для катализатора 1.8 % Cu/ZSM-5 значення констант k_2 (або k_3), що відповідають стадії взаємодії O_2 з катализаторами, значно вищі порівняно з k_{ef} . При цьому із під-

Кінетичні параметри стадій кінетичних схем (II, III) реакції окиснення CO на 1.8 % Cu/ZSM-5

T, °C	$k_{2,3} \cdot 10^4$, л/г·с	$E_{2,3}$, кДж/моль	$\Delta S^*_{O_2}$	$S^0_{O_2}$	$S^*_{O_2}$	T, °C	$k_{ef} \cdot 10^4$, л/г·с	E_{ef} , кДж/моль	ΔS^*_{CO}	S^0_{CO}	S^*_{CO}
			Дж/моль·К						Дж/моль·К		
125	1.57 ± 0.16	37 ± 3	-174	214	40	125	1.58 ± 0.15	30 ± 2	-191	206	15
150	3.06 ± 0.17		-174	215	41	150	2.71 ± 0.18		-191	208	17
175	5.54 ± 0.40		-174	217	43	175	4.40 ± 0.25		-191	210	19
200	9.42 ± 0.84		-174	219	45	200	6.77 ± 0.27		-191	211	20

вищенням температури значення констант k_2 (k_3) збільшуються швидше за k_{ef} . Це приводить до вищого значення енергії активації для взаємодії кисню з каталізаторами ($E_{2,3}$) порівняно з E_{ef} (таблиця).

Вивчення кінетичних залежностей для 1.8 % Cu/ZSM-5 проводилося в реакційних газових сумішах з надлишком кисню ($C_{O_2} > C_{CO}$). Враховуючи, що константи швидкості взаємодії кисню з каталізатором (k_2 або k_3) більші за значення констант k_{ef} в дослідженому інтервалі температур виконується умова $k_{2,3} \cdot C_{O_2} >> k_{ef} C_{CO}$. При такій умові згідно з рівняннями (2) та (5) повинен спостерігатися нульовий порядок реакції за O_2 та перший порядок за CO. Саме такі порядки реакції за реагентами реалізуються при перебіганні реакції окиснення CO на системі 1.8 % Cu/ZSM-5 при $C_{O_2}/C_{CO} > 5$.

За константами швидкості $k_{2,3}$ і k_{ef} при різних температурах розраховані ентропії активації стадій взаємодії кисню і CO з каталізатором (таблиця). Абсолютні ентропії (S^*) активних комплексів з киснем і монооксидом вуглецю розраховували за формулою: $S^* = \Delta S^* + S^0$. Аналіз значень ΔS^*_{CO} для взаємодії CO з каталізатором показує, що зміна ентропії дещо менша за абсолютною величиною від величини ентропії газоподібного CO (таблиця). Як видно з даних, наведених в таблиці, ентропії активації $\Delta S^*_{O_2}$ стадії взаємодії кисню з каталізатором відповідають повній втраті всіх поступальних ступенів вільності газоподібного кисню.

Виходячи з наведених даних, можна зробити висновок, що реакція окиснення CO на каталізаторі 1.8 % Cu/ZSM-5 у вивчених умовах може перебігати за механізмом поперемінного відновлення-окиснення поверхні. При цьому на вільних активних центрах поверхні ZO, які можна отожнити з координаційно-ненасиченими катіо-

нами Cu^{2+} в складі асоціатів з слабкою обмінною взаємодією [8], спочатку відбувається взаємодія з CO, що приводить до відновлення катіонів Cu^{2+} до Cu^+ . Подальша взаємодія активних центрів у відновленій формі (Z) з CO може приводити до утворення поверхневих сполук ZCO згідно із схемою (III). Подальша взаємодія адсорбованого монооксиду вуглецю на частково відновлених катіонах металів (ZCO) з киснем з газової фази приводить до окиснення катіонів Cu^+ та утворення CO_2 (за схемою (III)). Не виключена можливість взаємодії активних центрів у відновленій формі (Z) з молекулярним киснем, що може приводити до утворення проміжних хемосорбованих частинок ZO_2 згідно із схемою (II). Взаємодія ZO_2 з CO з газової фази приводить до утворення продукту реакції та регенерації активних центрів ZO.

Активация монооксиду вуглецю в схемах (II) і (III) може відбуватися шляхом утворення проміжних карбоксилатного [ZOCO*] та (або) карбонатного [ZO₂CO*] комплексів, локалізованих на поверхні каталізатора. Оскільки в ІЧ-спектрах адсорбованого CO на Cu/ZSM-5 не зафіксовані смуги поглинання карбонат-йонів, можна вважати, що активация CO відбувається через утворення переважно карбоксилатних комплексів.

Таким чином, в результаті проведених досліджень встановлено, що одержані кінетичні залежності швидкості реакції від концентрації реагентів на каталізаторі 1.8E% Cu/ZSM-5 можна описати за допомогою механізму Ілі-Ріділа (кінетичні схеми (II), (III)), у відповідності з яким монооксид вуглецю реагує безпосередньо з газової фази або із слабо адсорбованого стану.

РЕЗЮМЕ. Проведен кінетический анализ механизмов реакции окисления CO на Cu/ZSM-5, которые учитывают образование промежуточных соединений на поверхности за счет адсорбции на частично восстанов-

ленних активних центрах кислорода (или CO) и дальнейшее взаимодействие их с CO (или O₂) из газовой фазы. Показано, что кинетические зависимости скорости реакции окисления CO от концентрации реагентов на цеолитном Cu/ZSM-5 катализаторе можно описать механизмом типа Или-Ридила, в соответствии с которым взаимодействие CO с адсорбированным кислородом осуществляется из газовой фазы или из слабо адсорбированного состояния.

SUMMARY. The catalytic analysis of CO oxidation mechanisms at Cu/ZSM-5 which account the formation of intermediate substances at the surface due to adsorption oxygen (or CO) at partially reduced active centers and their next interaction with CO (or O₂) was carried out. It was shown that kinetic dependences of reaction rate of CO oxidation from reagent concentration at Cu/ZSM-5 zeolite catalyst can be described by Ili-Ridil's type mechanism; according to this mechanism the CO interaction with adsorbed oxygen is carry out from gaseous phase or weak-adsorbed state.

1. *Tung C.-H., Wang H, Jing Y.-M.* // J. Amer. Chem. Soc. -1998. -**120**, № 21. -P. 5179—5186.
2. *Некрасов Н.В., Слинкин А.А., Кучеров А.В. и др.* // Кинетика и катализ. -1997. -**38**, № 1. -С. 90—93.
3. *Горященко С.С., Алимов М. А., Федоровская Э.А. и др.* // Там же. -1994. -**35**, № 4. -С. 588—590.
4. *Mosqueda-Jimenez B.I., Jentys A., Seshan K. et al.* // J. Catal. -2003. -**218**, № 2. -P. 348—353.
5. *Cruz R.S., Mascarenhas A.J.S., Andrade H.M.C.* // Appl. Catal. B: Environmental. -1998. -**18**, № 3—4. -P. 223—231.
6. *Vi Y., Lu G.* // Ibid. -2003. -**41**, № 3. -P. 279—286.
7. *Олексенко Л.П., Кузьмич И.В., Яцимирский В.К., Зуб В.Я.* // Теорет. и эксперим. химия. -2000. -**36**, № 5. -С. 301—306.
8. *Корнейчук Г.П., Остаюк В.А., Болдырева Н.А.* // Катализ и катализаторы. -Киев: Наук. думка, 1984. -Вып. 22. -С. 77—79.
9. *Яблонский Г.С., Быков В.И., Горбань А.Н.* Кинетические модели каталитических реакций. -Новосибирск: Наука, 1983.
10. *Яцимирский К.Б.* Применение метода графов в химии. -Киев: Наук. думка, 1971.

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

Надійшла 28.05.2005

УДК 541.128.13

В.М. Жизневський, В.В. Гуменецький, О.О. Мацьків, І.Д. Іваськів

ВИВЧЕННЯ МЕХАНІЗМУ ПРОМОТУВАННЯ ЛУЖНИМИ КАТІОНАМИ КАТАЛІЗАТОРА ОКИСНЮВАЛЬНОГО ДЕГІДРУВАННЯ БУТЕНУ-1

Досліджено вплив лужних промоторів на каталітичні властивості катализатора Fe–Te–Mo–O_x в реакції окиснювального дегідрування бутену-1 в бутадіен-1,3. Встановлено механізм промотуючої дії лужних металів на каталітичні властивості катализатора. Показано, що на поверхні свіжоприготованого катализатора багато слабозв'язаного кисню, який приймає участь в реакціях глибокого окиснення; у міру вилучення цього кисню з поверхні реакційною сумішшю селективність парціального окиснення значно підвищується.

У нашій попередній роботі [1] показано, що невеликі домішки лужних металів до Fe–Te–Mo–O катализатора підвищують його вибірковість у реакції парціального окиснення. При цьому домішки літію підвищують не тільки вибірковість катализатора, але і його активність.

Відомо, що реакція окиснювального дегідрування бутену-1, також, як і інші реакції парціального окиснення олефінів, відбувається за стадійним окиснювально-відновним механізмом [2]. Передбачається, що при цьому хемосорбція олефіну йде на багатовалентному катіоні (наприклад, Mo⁶⁺) з наступним його відновленням (до Mo⁵⁺), а хемосорбція кисню на основному каті-

оні, наприклад, у нашому випадку на відновленому катіоні заліза Fe²⁺, що реокиснюється до Fe³⁺ й далі бере участь у стадії реокиснення відновлених катіонів Mo⁵⁺ у Mo⁶⁺. Отже, хемосорбція олефіну відбувається на кислотному, а кисню — на основному центрі катализатора. Відомо, що на поверхні катализаторів окиснення є кислотні центри різної природи (бренстедівські, льюїсівські) та різної сили. Показано [3], що на сильних кислотних центрах олефін може міцно (незворотно) хемосорбуватися з розривом хімічних зв'язків у молекулі й утворенням продуктів глибокого окиснення. У такий спосіб промотор, що вводиться (лужний метал), повинен у першу чер-

© В.М. Жизневський, В.В. Гуменецький, О.О. Мацьків, І.Д. Іваськів, 2006