

ною здатністю CuX_2 і активністю каталізатора $\text{Pd(II)-Cu(II)/H-БТ6}$ в реакції низькотемпературного окиснення монооксиду вуглецю.

SUMMARY. As is shown, the acid-modified basalt tuff (H-БТ6) adsorbs Cu (II) selectively from solutions containing K_2PdCl_4 and CuX_2 ($\text{X} = \text{Cl}^-, \text{NO}_3^-$). The relationship has been found between the CuX_2 adsorbability and the activity of $\text{Pd(II)-Cu(II)/H-БТ6}$ catalyst in the reaction of low-temperature carbon monoxide oxidation.

1. Швець О.М., Волощук А.Г. // Вісн. Одеськ. націон. ун-ту. Хімія. -2004. -9, вип. 7. -С. 138—145.
2. Ракитская Т.Л., Киосе Т.А., Волкова В.Я., Волощук А.Г. // Там же. -2005. -10, вип. 2. -С. 184—191.
3. Декларац. пат. 10634, Україна, МПК⁷ В01 J 23/44, В01 J 23/72. -Опубл. 15.11.2005; бюл. № 11.
4. Сокольский Д.В., Дорфман Я.А. Катализ лигандами окислительно-восстановительных реакций в водных растворах. -Алма-Ата: Наука КазССР, 1972.
5. Ракитская Т.Л., Эннан А.А., Волкова В.Я. Низкотемпературная каталитическая очистка воздуха от монооксида углерода. -Одесса: Экология, 2005.
6. Гарасевич Ю.И., Поляков В.Е., Пенчев В.Ж. и др. // Химия и технол. воды. -1991. -13, № 2. -С. 132—140.
7. Цицишвили Г.В., Андроникашвили Т.Г., Киров Г.Н., Филозова Л.Д. Природные цеолиты. -М.: Химия, 1985.
8. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. -М.: Мир, 1976.
9. Petrus R., Warchol J. // Micropor. Mezopor. Mater.

- 2006. -93, № 1—3. -P. 29—39.
10. Мухленов И.П., Добрыкина Е.И., Дерюжжина В.И., Сороко В.Е. Технология каталитических / Под ред. И.П. Мухленова. -Изд. 2-е, перераб. -Л.: Химия, 1979.
11. Vrublevs'ka T.Ya., Vrons'ka L.V., Korkuna O.Ya., Matvchouk N.M. // Adsorp. Sci. Technol. -1999. -17, № 1. -P. 29—38.
12. Dams M., Drijkoningen L., Pauwels B. et al. // J. Catal. -2002. -209, № 2. -P. 225—236.
13. Korkuna O., Lebeda R., Skubiszewska-Zieba J. et al. // Micropor. Mezopor. Mater. -2006. -87, № 1—3. -P. 243—254.
14. Doula M.K., Ioannou A. // Ibid. -2003. -58, № 2. -P. 115—130.
15. Adsorption from solution at the solid/liquid interface / Ed. G.D. Parfitt, C.H. Rochester. -London: Academ. Press Inc., 1983.
16. Никольский Б.И., Парамонова В.И., Мосевич А.Н. // Журн. физ. химии. -1960. -24, № 12. -С. 2664—2670.
17. Печенюк С.И. Сорбционно-гидролитическое осаждение платиновых металлов на поверхности неорганических сорбентов. -Л.: Наука, 1991.
18. Шойтцов Р. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. 02.00.01 -Неорганическая химия. -М.: МГУ, 1972.
19. Гончарук В.В., Камалов Г.Л., Ковтун Г.А. и др. Катализ. Механизмы гомогенного и гетерогенного катализа, кластерные подходы. -Киев: Наук. думка, 2002.
20. Zhang P., Zhang Z., Wang S., Mi X. // Catal. Commun. -2007. -8, № 1. -P. 21—26.
21. Ракитская Т.Л., Паина В.Я., Эннан А.А. // Координац. химия. -1987. -13, вып. 10. -С. 1393—1397.

Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова

Поступила 28.03.2007

УДК 541.128

О.В. Ищенко, А.Г. Дяченко, А.В. Яцимирський, С.В. Гайдай, Т.М. Шкода, О.І. Оранська **SiO_2 ЯК НОСІЙ ДЛЯ ОКСИДНИХ КАТАЛІЗАТОРІВ Cu—Co—Fe РЕАКЦІЇ ОКИСНЕННЯ CO**

Вивчено каталітичну активність та поверхневі властивості нанесених на силікагель оксидних каталізаторів Cu—Co—Fe реакції окиснення CO . Встановлено, що у зразка з 15 % мас. активної фази спостерігається максимальна каталітична активність. Термодесорбційні дослідження показали, що підвищення каталітичної активності корелює із збільшенням кількості низькотемпературної α_3 -форми CO_2 .

Проблема утилізації монооксиду вуглецю є одним з рушіїв пошуку каталізаторів для реакції окиснення CO . Цей каталітичний процес є зручним для вирішення різних теоретичних питань, тому окиснення монооксиду вуглецю є модельною реакцією у гетерогенному катализі. Матеріал носія належить до основних факторів, поряд з каталітичною активною фазою та присутністю про-

моторів, що визначає якості каталізатора. Дисперсні кремнеземні використовуються в якості сорбентів, каталізаторів, носіїв у хроматографії та катализі, наповнювачів полімерів, кристалізуючих реагентів та ін. Практично безмежні властивості для направленої модифікації його поверхні значно поширюють спектр перспективних напрямків його використання в науці та техніці. Ці-

© О.В. Ищенко, А.Г. Дяченко, А.В. Яцимирський, С.В. Гайдай, Т.М. Шкода, О.І. Оранська, 2008

кавим було дослідити поведінку силікагелю як носія в реакції окиснення СО.

Вивчення оксидних систем показало, що високу каталітичну активність має оксидна система Cu—Co—Fe [1]. Тому метою даної роботи було вивчення каталітичної активності та поверхневих властивостей оксидної системи Fe—Co—Cu , нанесеної на силікагель.

Зразки готували методом просочування силікагелю (SiO_2) розчинами солей металів (використовувались нітрати Cu , Co , Fe з розрахованим співвідношенням металів) з подальшим випаровуванням, висушуванням при 120°C протягом 8 год та формуванням у реакційному середовищі. Кількість активної маси змінювалась від 1 до 20 % мас.

Каталітичну активність вивчали на установці проточного типу при атмосферному тиску з хроматографічним аналізом газової суміші (20 % O_2 , 2 % CO , 78 % He). Мірою каталітичної активності була температура 100 %-го перетворення CO до CO_2 (t^{100}).

Рентгенівський фазовий аналіз проводився на автоматичному дифрактометрі ДРОН-4-07 з використанням фільтрованого CoK_α -випромінювання. Дифракційні спектри обробляли методом повнопрофільного аналізу з використанням оригінального пакета додаткових програм.

Стан поверхні оксидних каталізаторів вивчався методом термодесорбції з використанням мас-спектометра МХ 7304 А як детектора частинок, що відлітають, а також за низькотемпературною адсорбцією аргону.

На рис. 1 представлена характерна залежність ступеня перетворення CO до CO_2 для зразків, що

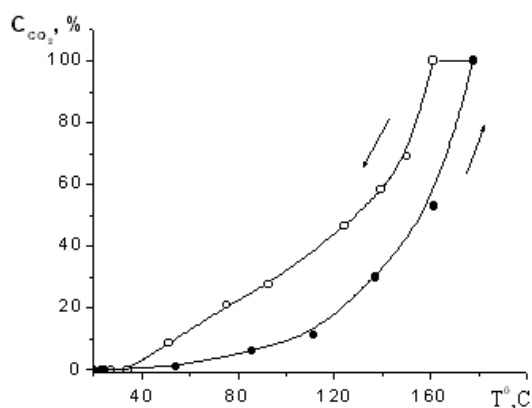


Рис. 1. Залежність ступеня перетворення CO до CO_2 , (C_{CO_2} , %) від температури для зразка з 15 % мас. активної фази, нанесеної на SiO_2 : о — точки на спуску температури, • — на підйомі температури.

отримані нанесенням активної маси на силікагель.

З наведених на рис. 1 даних видно, що температура 100 %-го перетворення CO до CO_2 для зразка з 15 % мас. активної фази дорівнює 178°C . Для всіх вивчених зразків, отриманих нанесенням на силікагель, спостерігається гістерезис проти годинникової стрілки. Існування температурного гістерезису для досліджених каталізаторів можна пояснити наявністю в поверхневому шарі слабо хемосорбованих фрагментів, які у своєму складі мають водень [2]. Ці радикали і є ініціаторами перебігу реакції окиснення CO в об'ємі газової фази за ланцюговим механізмом, що відповідає гетерогенно-гомогенному механізму реакції окиснення CO .

Значення активності та питомої поверхні цих зразків наведені в таблиці. Найактивнішим зразком є той, на поверхню якого нанесено 15 % мас. активної фази. Значення питомих поверхонь для всіх зразків знаходяться в межах $300\text{ м}^2/\text{г}$.

Температури 100 %-го перетворення (t^{100}), питомі поверхні ($S_{\text{пит}}$) та температури максимумів десорбційних піків CO_2 ($T_m[\text{CO}_2]$) для Cu—Co—Fe -оксидних каталізаторів, нанесених на силікагель

Кількість нанесеної активної маси, % мас.	$S_{\text{пит}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	t^{100} , $^\circ\text{C}$	$T_m [\text{CO}_2]$	
			α_3	α_4
1	330	57 % перетв.	210	—
5	306	219	205	—
10	300	196	206	—
15	302	178	206	—

На рис. 2 наведено термодесорбційні спектри H_2O , O_2 та CO_2 з поверхневого шару зразка з 15 % мас. активної фази, які є характерними для всіх вивчених зразків. Для всіх зразків відсутня десорбція з поверхневого шару молекулярного кисню. Вода десорбується з поверхневого шару зразків у великих кількостях, причому основна її частина — при температурі до 200°C .

Згідно з теорією водневого зв'язування для поверхні кремнеземів видалення фізично зв'язаної води для дрібнопористих силікагелів відбувається до $180\text{—}200^\circ\text{C}$ [3]. Хемосорбовані форми води десорбуються у всьому інтервалі температур від 200 до 800°C , що і спостерігалось на ТД-спектрах.

Піки CO_2 на ТД-спектрах асиметричні, що свідчить про молекулярний характер десорбції. α_1 -Форма CO_2 з енергією десорбції (E_d) < 110

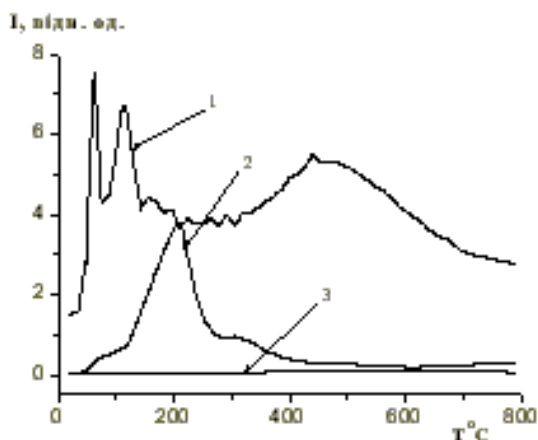


Рис. 2. ТД-спектри H_2O (1), CO_2 (2) та O_2 (3) з поверхневого шару для зразка з 15 % мас. активної фази, нанесеної на силікагель.

кДж/моль ($T_m < 110^\circ\text{C}$) відповідає фізичній адсорбції. Процес хемосорбції відбувається за рахунок стадійного механізму з початковою адсорбцією CO на поверхневих атомах кисню [4, 5], внаслідок якої утворюються достатньо стійкі інтермедіати CO_2 . За енергією зв'язку їх можна розділити на групи, розраховані значення E_d яких відповідають зазначеним α -формам:

$$\alpha_2\text{-форма} \equiv E_d = 110\text{—}150 \text{ кДж/моль} \\ (T_m = 110\text{—}200^\circ\text{C});$$

$$\alpha_3\text{-форма} \equiv E_d = 150\text{—}210 \text{ кДж/моль} \\ (T_m = 200\text{—}300^\circ\text{C});$$

$$\alpha_4\text{-форма} \equiv E_d > 210 \text{ кДж/моль} (T_m > 300^\circ\text{C}).$$

З даних рис. 2 і таблиці видно, що в поверхневому шарі зразків спостерігається одна α_3 -форма CO_2 ($E_d = 150\text{—}200$ кДж/моль). Підвищення кількості цієї форми корелює з каталітичною активністю, тобто у зразка з найменшою $t^{100} = 178^\circ\text{C}$ (15 % мас. активної маси) цієї форми найбільше.

Імовірно, α_3 -форма відповідає більш міцно зв'язаній карбонатній структурі [3] (двоточкова адсорбція), яка утворюється при взаємодії CO з хемосорбованим та сусіднім атомами кисню ґратки. α_4 -Форма проявляється на ТД-спектрах разом з α_3 -формою при високих температурах і, на нашу думку, не бере участі в каталітичному процесі. Можливо, ця форма хемосорбованого CO_2 утворюється при взаємодії CO з двома хемосорбованими атомами кисню з утворенням відносно більш міцного карбоксилатного комплексу.

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка
Інститут хімії поверхні НАН України, Київ

Рентгенофазовим аналізом було показано, що при нанесенні оксидної системи Cu—Co—Fe на SiO_2 на поверхні утворюється дрібнодисперсна фаза CuO , в якій атоми Cu частково заміщені на Co та Fe , яка і є основою для окремих активних центрів, на яких CO_2 хемосорбується в α_3 -формі.

Для об'ємних оксидних каталізаторів Cu—Co—Fe було показано [4, 5], що для високої каталітичної активності необхідна присутність фази $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{NO}_3$, яку не було знайдено для вивчених зразків. З цим пов'язане пониження каталітичної активності нанесених на силікагель зразків у порівнянні з масивними оксидними каталізаторами Cu—Co—Fe .

Таким чином, вивчення системи Cu—Co—Fe , нанесеної на SiO_2 , показало, що на поверхні утворюється фаза CuO , в якій атоми Cu частково заміщені на Co та Fe . Це приводить до того, що CO , адсорбуючись на поверхні каталізатора, утворює більш міцно зв'язані комплекси, які десорбуються при більш високих температурах, що і приводить до пониження каталітичної активності.

РЕЗЮМЕ. Изучена каталитическая активность и поверхностные свойства нанесенных на силикагель Cu—Co—Fe -оксидных каталитических катализаторов реакции окисления CO . Установлено, что у образца с 15 % мас. активной фазы наблюдается максимальная каталитическая активность. Термодесорбционные исследования показали, что повышение каталитической активности коррелирует с увеличением количества низкотемпературной α_3 -формы CO_2 .

SUMMARY. The catalytic activity and surface properties of supported on silica gel Cu—Co—Fe oxide catalysts in the reaction of CO oxidation is studied. It is determined, that for the sample with 15 % mas. of active phase maximum catalytic activity is observed. Thermodesorption investigations have been shown, that increase of catalytic activity correlates with increase of quantity of the low-temperature α_2 -form of CO_2 .

1. Яцимирский В.К., Максимов Ю.В., Суздаев И.П. и др. // Теорет. и эксперим. химия. -2003. -**39**, № 6. -С. 70—72.
2. Яцимирский В.К., Ищенко Е.В., Гайдай С.В. // Там же. -2005. -**41**, № 5. -С. 323—327.
3. Зайцев В.Н. Комплексообразующие кремнеземы: синтез, строение привитого слоя и химия поверхности. -Харьков: Фолио, 1997.
4. Крылов О.В. Гетерогенный катализ. -М: Академкнига, 2004. -С. 679.
5. Яцимирский В.К., Ищенко О.В., Гайдай С.В. // Укр. хим. журн. -2003. -**69**, № 4. -С. 98—100.

Надійшла 29.05.2007