

Л.П. Олексенко

**ПРИРОДА АКТИВНИХ ЦЕНТРІВ
НАНЕСЕНИХ Со-ВМІСНИХ КАТАЛІЗАТОРІВ ОКИСНЕННЯ СО**

Досліджено каталітичну активність Со-вмісних систем (10 % мас. Со), що нанесені на носії різної хімічної природи (α - Al_2O_3 , SiO_2 , ZSM-5 та ERI), в реакції окиснення монооксиду вуглецю. Методом термопрограмованого відновлення (ТПВ) встановлено, що температура початку відновлення нанесених шпінелей CoCo_2O_4 , яка характеризує поверхневу рухомість кисню, корелює з температурою повного перетворення СО. Виявлено, що каталітична активність Со-систем залежить від вмісту в поверхневому шарі каталізатору активних центрів — катіонів кобальту в октаедричній координації, що мають найбільшу здатність до відновлення.

Останнім часом при дослідженні гетерогенно-каталітичних реакцій, зокрема реакції окиснення СО, основна увага приділяється вивченню каталітичних властивостей систем на основі 3d-металів, нанесених на різноманітні носії для підвищення стійкості каталізаторів до спікання [1—3]. Відомо [4, 5], що носії гетерогенних каталізаторів повинні мати певні властивості — розвинену поверхню, пористу структуру, високу термічну, механічну і хімічну стійкість. Значну роль відіграє хімічна будова носія та наявність на поверхні функціональних груп, що можуть впливати на адсорбцію реагентів та продуктів. Перспективними носіями для одержання нанесених каталітичних систем є цеоліти — кристалічні алюмосилікати, що мають розгалужену каналну структуру, в якій напрямок та розміри пор строго визначені [6, 7]. Певний інтерес становить також дослідження в реакції окиснення СО металвмісних каталізаторів на основі індивідуальних оксидів кремнію та алюмінію — SiO_2 та Al_2O_3 , оскільки кремнійкисневі та алюмокисневі тетраедри є основними структурними елементами цеолітів.

Найбільш активними в реакції окиснення СО серед масивних оксидних каталізаторів є оксиди кобальту, тому цікаво було дослідити Со-каталізатори на основі цеолітів типу ZSM-5 та ERI, що відрізняються за силікатним модулем і каналною структурою, та порівняти їх з металвмісними каталізаторами на основі Al_2O_3 та SiO_2 . Оскільки реакційна здатність катіонів перехідних металів у реакціях окиснення, як і у процесах відновлення, визначається станом катіонів та характером взаємодії з киснем, що їх оточує у поверхневому шарі носія, в даній роботі було проведено дослідження Со-вмісних каталізаторів методом програмованого відновлення. Представляло також інтерес вивчення можливості реалізації певного стану металу в активних центрах

каталізаторів, що в свою чергу може визначатися природою носія, вмістом металу і умовами формування зразків.

Для одержання нанесених Со-вмісних каталізаторів як носії використовували SiO_2 (силохром С-120), α - Al_2O_3 та цеоліти ZSM-5, ERI. Нанесені каталізатори з вмістом 10 % мас. кобальту на Al_2O_3 , SiO_2 , ZSM-5 та ERI готували методом просочування при використанні розчину $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$.

Каталітичну активність зразків у реакції окиснення монооксиду вуглецю вивчали в реакційній газовій суміші (1 % СО + 20 % O_2 + 79 % He) в проточному реакторі. Каталізатори формували при термообробці до 500 °С. Аналіз складу реакційної суміші здійснювали хроматографічно за допомогою детектора за теплопровідністю. Розділення газів (O_2 , СО, CO_2) проводилося на колонці, заповненій активованим вугіллям СКТ з нанесеним NiSO_4 (як газ-носій використовували гелій). Швидкість газового потоку — 0.1 л/хв; наважка зразка — 0.25 г. Мірою каталітичної активності слугувала температура повного перетворення монооксиду вуглецю (T_{100}).

Термопрограмоване відновлення (ТПВ) нанесених каталізаторів здійснювали хроматографічним методом у проточній установці при атмосферному тиску з використанням газової суміші 10 % H_2 + 90 % Ar при лінійній швидкості нагрівання 10 °С/хв.

Дослідження каталітичної активності показало, що вихідні немодифіковані носії виявляють незначну активність — найвищі значення ступеня перетворення СО (X_{CO} , %) для них зареєстровані при 410—480 °С. Со-вмісні каталізатори мають значно вищу активність в реакції окиснення СО — температури повного перетворення для них складають 181—208 °С. Залежності ступеня перетворення СО від температури для каталізаторів з 10 %-м Со-носієм наведено на рис. 1, а, б. Як видно з наведених даних, для всіх досліджених сис-

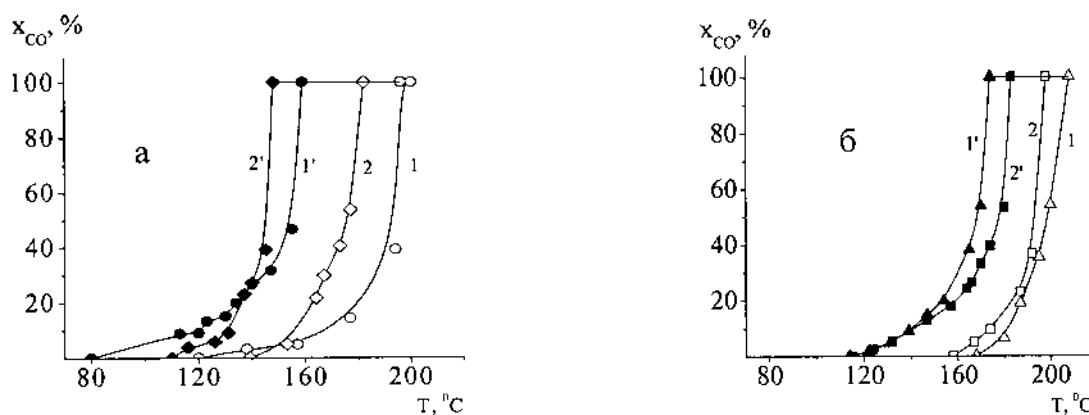
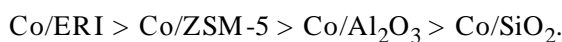


Рис. 1. Залежність ступеня перетворення CO від температури для каталізаторів 10 % Co-носії (1 % CO + 20 % O₂ + 79 % He): а — Co/ZSM-5 (1, 1'), Co/ERI (2, 2'); б — Co/SiO₂ (1, 1'), Co/Al₂O₃ (2, 2'); 1, 2 — підвищення температури (світлі точки), 1', 2' — зниження температури (затемнені точки).

тем на залежностях $X_{CO}=f(T)$ спостерігається температурний гістерезис (рис. 1, а, б, криві 1, 2). Наявність гістерезисів на температурних залежностях ступеня перетворення може бути обумовлена як зміною стану поверхні каталізатора при формуванні активних центрів в ході реакції, так і можливими локальними перегрівками в зерні каталізатора внаслідок більшої швидкості виділення тепла порівняно із швидкістю тепловідведення [8, 9].

Дослідження каталітичної активності кобальт-вмісних нанесених систем у реакції окиснення CO показало, що найбільш активним серед досліджених 10 % Co-каталізаторів після їх попередньої термообробки до 500 °C є 10 % Co/ERI. Одержані Co-вмісні каталізатори виявили високу і стабільну активність в багатоцикловому режимі роботи — температури повного перетворення не підвищувались в II циклі каталізу. Ряд активності нанесених 10 % Co-вмісних систем в окисненні CO можна зобразити так:



Для встановлення фазового складу Co-вмісних сполук на поверхні носіїв було проведено рентгенофазовий аналіз зразків 10 % Co-носії після їх термообробки до 500 °C. Аналіз рентгенограм на наявність фаз всіх відомих оксидів кобальту (CoO, Co₂O₃, Co₃O₄), їх сумішей та фаз алюмінатів і силікатів кобальту проводили шляхом повнопрофільної обробки рентгенограм за методом Рітвельда. За даними рентгенофазового аналізу на поверхні всіх носіїв міститься лише шпінель кобальту CoCo₂O₄ кубічної модифікації ($a=b=c=0.8065$ нм, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$).

При цьому слід відзначити, що в процесі фор-

мування каталізаторів не виключена можливість взаємодії активних компонентів шпінельної фази з носіями, що може відбуватися на їх зовнішній поверхні та в каналах цеолітів. Факторами, що можуть впливати на активність нанесених систем, є ступінь взаємодії активної фази з носіями та кількість активних центрів на поверхні каталізаторів.

Для з'ясування причин, що обумовлюють різницю в каталітичній активності 10 % Co-вмісних систем, було проведено їх дослідження методом термопрограмованого відновлення. Виявилося, що у ТПВ-спектрах нанесених каталізаторів (рис. 2, а–г) містяться декілька максимумів у різних температурних інтервалах, що відповідають відновленню певних форм кобальту (α , β , γ) на поверхні носіїв. В області низьких температур відновлюються йони кобальту в октаедричній координації в складі шпінелі CoCo₂O₄, які в найменшій мірі взаємодіють з носіями і, відповідно, мають найвищу здатність до відновлення (α -форма, $T_\alpha < 400$ °C).

В області середніх температур (400 °C $< T_\beta < 650$ °C) відновлюються йони кобальту (β -форма), існування яких може бути обумовлене певною взаємодією йонів Co_{Oh} з носіями в процесі формування каталізаторів. При високих температурах ($T_\gamma > 650$ °C) відбувається відновлення йонів у γ -формі; їм відповідають йони кобальту в тетраедричній координації Co_{Td}, що, як відомо [10], мають найнижчу здатність до відновлення.

У ТПВ-спектрі найбільш активного каталізатора 10 % Co/ERI (рис. 2, а) на відміну від інших систем реєструються лише два максимуми, що відповідають відновленню Co_{Oh}³⁺ (350 °C) та Co_{Td}²⁺ (800 °C), які входять до складу CoCo₂O₄. Відсутність максимумів поглинання водню при температурах 400 °C $< T < 650$ °C у ТПВ-спектрі 10 %

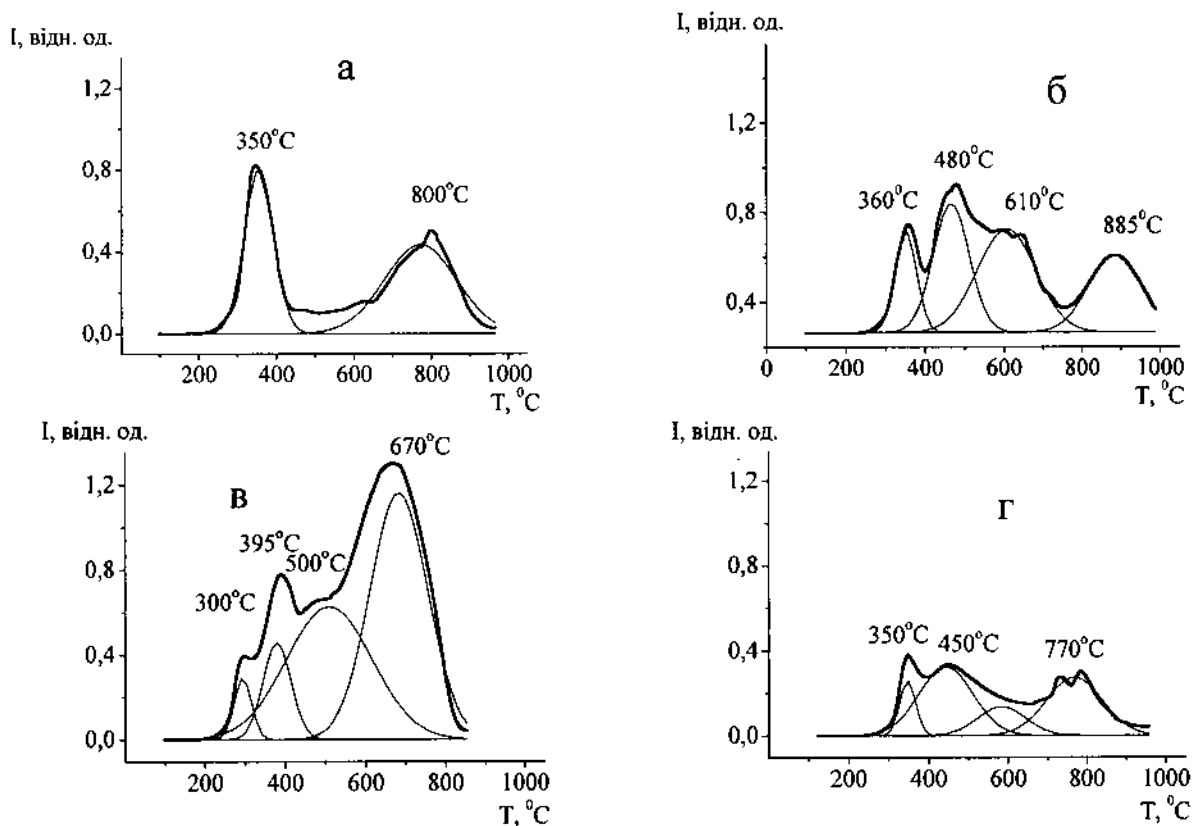


Рис. 2. ТПВ-спектри систем 10 % Co-носії: а — 10 % Co/ERI; б — 10 % Co/ZSM-5, в — 10 % Co/Al₂O₃; г — 10 % Co/SiO₂.

Co/ERI свідчить про відсутність β-форми кобальту на його поверхні. Це дозволяє зробити висновки про незначний ступінь взаємодії нанесеної шпінелі з поверхнею еріоніту, що обумовлює найвищу каталітичну активність 10 % Co/ERI.

Як видно з наведених даних, у ТПВ-спектрах досліджених систем спостерігаються також максимуми при більш високих температурах. Існування у ТПВ-спектрах систем 10 % Co/Al₂O₃, 10 % Co/ZSM-5 та 10 % Co/SiO₂ максимумів поглинання водню в інтервалі температур 400 °C < T < 650 °C (рис. 2, б–г) обумовлене наявністю форм кобальту, які утворюються при взаємодії сполук кобальту з носіями за рахунок включення йонів кобальту в його ґратку в процесі розкладу Co(NO₃)₂ та формування шпінелі на носіях. Існування β-форми кобальту у поверхневому шарі систем 10 % Co/Al₂O₃, 10 % Co/SiO₂ та 10 % Co/ZSM-5 може обумовлювати їх нижчу каталітичну активність порівняно з 10 % Co/ERI. Оскільки відновлення Co_{Td} відбувається при температурах 700–900 °C, що значно вище від температур перебігу каталітичної реакції, можна припустити, що йони кобальту у тетраедричному стані Co_{Td}²⁺

практично не приймають участі в окисненні CO.

Оцінка відносного вмісту α, β та γ-форм кобальту на поверхні каталізаторів проводилась за площами (A_α, A_β, A_γ) відповідних максимумів поглинання водню в ТПВ-спектрах, що пропорційні кількості певної форми йонів кобальту на поверхні каталізатора. Найбільший вміст йонів кобальту в α-формі (T_{max} = 350 °C) зареєстровано для найбільш активного каталізатора 10 % Co/ERI (таблиця). Виявлено, що співвідношення кількості водню, що витрачається на відновлення йонів кобальту в α-формі до загальної кількості водню, необхідної для відновлення β і γ форм (A_α/A_{β+γ}), змінюється симбатно активності досліджених каталізаторів (таблиця).

Відносною характеристикою міцності зв'язку кисню з поверхнею каталізатору є початкова швидкість відновлення нанесених оксидних сполук воднем (здатність до відновлення), температура початку відновлення та температури максимумів відновлення. Температури початку відновлення (T_{п.в.}) поверхневого шару кобальтвмісних систем складають 208, 210, 222 та 252 °C відповідно для Co/ERI, Co/ZSM-5, Co/Al₂O₃ та Co/SiO₂. Для до-

Характеристики ТПВ-спектрів 10 % Со-вмісних нанесених каталізаторів

Зразок	$T_{п.в.}, ^\circ\text{C}$	T_{α}^{\max} <400 $^\circ\text{C}$	T_{β}^{\max} , 400–650 $^\circ\text{C}$	T_{γ}^{\max} >650 $^\circ\text{C}$	Вміст форм, %			$\frac{A_{\alpha}}{A_{\beta+\gamma}}$
					α	β	γ	
Со/ЕРІ	208	350	—	800	43	—	57	0.75
Со/ЗSM-5	210	360	480, 610	885	14	63	23	0.16
Со/Al ₂ O ₃	222	300, 395	500	670	11	40	49	0.12
Со/SiO ₂	252	350	450, 580	770	9	55	36	0.09

сліджених систем між температурами початку відновлення нанесених шпінелей та температурами повного перетворення СО встановлено наявність кореляції — нижча температура початку відновлення відповідає вищій каталітичній активності нанесених систем (таблиця). Це свідчить про більшу поверхневу рухомість та реакційну здатність кисню в більш активних каталізаторах.

Менша міцність зв'язку кисню в каталізаторах 10 % Со/ЕРІ та 10 % Со/Al₂O₃ реалізується внаслідок меншого ступеня взаємодії (більш слабкої взаємодії) оксидних сполук кобальту з носієм. Це обумовлює вищу здатність до відновлення йонів кобальту у випадку більш активних систем Со/ЕРІ та Со/ЗSM-5 порівняно з Со/Al₂O₃ та Со/SiO₂.

Таким чином, проведене дослідження показало, що серед Со-нанесених систем найбільш активним виявився каталізатор 10 % Со/ЕРІ, в поверхневому шарі якого утворюються частинки шпінелі, що характеризуються порівняно слабкою взаємодією з носієм та містять на поверхні найбільшу кількість активних центрів — катіонів кобальту в октаедричній координації, які мають високу здатність до відновлення. Встановлено, що ряд каталітичної активності в реакції окиснення СО для 10 % Со-вмісних нанесених систем визначається різним ступенем взаємодії активної фази з носієм та корелює із більшою поверхневою рухомістю кисню і більшою здатністю до відновлення йонів кобальту на поверхні носія.

РЕЗЮМЕ. Исследована каталитическая активность Со-содержащих систем (10 % мас. Со), нанесенных на носители разной химической природы (α -Al₂O₃, SiO₂, ZSM-5 и ERI), в реакции окисления монооксида углерода. Методом ТПВ обнаружено, что температура

начала восстановления нанесенных шпинелей CoCo₂O₄, которая характеризует поверхностную подвижность кислорода, коррелирует с температурой полного превращения СО. Каталитическая активность Со-систем зависит от содержания активных центров — катионов кобальта в октаэдрической координации, которые имеют наибольшую способность к восстановлению.

SUMMARY. Catalytic activity of Co-containing systems (10 wt% Co) loaded at the carriers of various chemical nature (α -Al₂O₃, SiO₂, ZSM-5 and ERI) in CO oxidation has been investigated. It was found by TPR-method that the temperature of reduction beginning of loaded shpinels CoCo₂O₄ which characterizes the surface oxygen mobility, correlates with the temperature of total CO conversion. Catalytic activity of Co-systems depends on the content of active centers — cobalt ions in octahedral coordination state with high ability to reduction.

1. Dureuil V., Ricolleau C., Gandais M. et al. // J. Crystal Growth. -2001. -**233**, № 4. -P. 737—748.
2. Jablzshtlsonski J.M., Okal J., Potoczna-Petru D. et al. // J. Catal. -2003. -**220**, № 1. -P. 146—160.
3. Kukovecz A., Konya Z., Monter D. et al. // J. Molec. Structure. -2001. -**563, 564**, №1–3. -P. 403—407.
4. Проблемы теории и практики исследований в области катализа / Под ред. В.А. Ройтера. -Киев: Наук. думка, 1973.
5. Попова Н.М. Катализаторы очистки газовых выбросов промышленных производств. -М.: Химия, 1991.
6. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита / Пер. с англ. -М.: Мир, 1976.
7. Jens W. // Solid State Ionics. -2000. -**131**, № 1–2. -P. 175—188.
8. Киперман С.Л. Основы химической кинетики в гетерогенном катализе. -М.: Химия, 1979.
9. Субботин А.Н., Гудков Б.С., Якерсон В.И. // Изв. АН. Сер. хим. -2000. -№ 8. -С. 1379—1384.
10. Крылова А.Ю., Латидус А.Л., Зукал А. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. -1991. -№ 11. -С. 2450—2455.