

УДК 544.723+544.478

В.А. Зажигалов, В.Ф. Лапко, И.В. Бачерикова, Ю.П. Зайцев, И.П. Герасимюк

## КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ НАНЕСЕННЫХ НА АКТИВНЫЕ УГЛИ Pd- И Pd-Au-КАТАЛИЗАТОРОВ В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА

Исследована каталитическая активность полученных методом восстановительной сорбции нанесенных катализаторов на основе фаз Pd- и Pd-Au на синтетическом (СКН) и техническом (КАУ) активных углях в реакции окисления CO. Установлено, что наибольшей активностью обладают фазы восстановленных металлов на активированных углях. Адсорбированные на окисленных углях  $\pi$ -комплексы металлов и кластеры  $(PdCl_2)_n$  малоактивны в реакции окисления CO. Восстановление таких образцов водородом, а также адсорбция специфически сорбируемых ионов  $Cl^-$  существенно повышает их активность вследствие формирования на поверхности активных углей ультрадисперсных фаз металлов.

**ВВЕДЕНИЕ.** Нанесенные на активные угли катализаторы на основе благородных металлов (Pd, Pt, Ru) эффективно используются в различных каталитических процессах [1—3]. Основные методы получения этих катализаторов основаны на пропитке носителя растворами солей металлов с их последующей обработкой реагентами-восстановителями или водородом; осаждении металлов из растворов в процессе восстановления; нанесении металлов из газовой фазы их летучих соединений (CVD). Особенности данных методов достаточно хорошо изучены, отмечены их недостатки и сделан вывод, что повышение эффективности синтезируемых катализаторов связано с применением нетрадиционных операций либо подходов к их синтезу.

Ранее [4—8] был предложен новый оригинальный подход для синтеза нанесенных на активные угли (АУ) катализаторов, который основан на возможности самопроизвольного (имеющего электрохимическую природу) восстановления ионов благородных металлов при их сорбции на углеродной поверхности, не требующего дополнительного использования реагентов-восстановителей. Этот метод назван восстановительной сорбцией (ВС). Фактически метод ВС позволяет получать нанесенную каталитически активную фазу при взаимодействии адсорбированных ионов металлов с поверхностью активных углей в одну стадию (*in situ*). Следует отметить, что процесс ВС определяется соотношением электродных потенциалов активных углей и равновесных потенциалов ионов металлов в растворах, присутствием на поверхности углей кислородсодержащих функциональных групп (фенольных, хинонных, альдегидных, карбоксильных, лактонных и др.) и их

количеством. Это позволяет, варьируя количество кислородсодержащих групп (путем предварительной обработки углеродных носителей), синтезировать частично либо полностью восстановленные до металла каталитически активные фазы, а также изменять дисперсность частиц восстановленных металлов. Так, в работе [8] на примере восстановительной сорбции ионов  $[AuCl_4]^-$  на АУ с различной степенью их окисленности было показано влияние количества кислородсодержащих групп носителя и их состава на дисперсность нанесенного металла и его количество.

В данной работе метод ВС был использован для получения катализаторов, содержащих фазы Pd, Au и Pd-Au на поверхности активных углей СКН и КАУ. Известна высокая активность каталитических композиций с данными металлами в экологическом катализе [9, 10], что определило выбор нами в качестве модельной реакции процесса окисления CO.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.** В качестве носителей катализаторов использовали активные угли различного происхождения — синтетический уголь СКН (сферические гранулы диаметром 0.3—0.4 мм) и косточковый уголь КАУ (фракция 1—2 мм), которые получали карбонизацией, соответственно, винилпиридиновой смолы и фруктовых косточек с последующим активированием водяным паром. Носители имели следующие характеристики пористой структуры: объем микро- и мезопор СКН составлял 0.46 и 0.58 см<sup>3</sup>/г, тогда как для КАУ — 0.16 и 0.36 см<sup>3</sup>/г соответственно. Удельная поверхность по Ag образцов СКН (980 м<sup>2</sup>/г) приблизительно в два раза выше, чем КАУ (510 м<sup>2</sup>/г). Для синтеза катализаторов применяли активные угли после их различной предваритель-

© В.А. Зажигалов, В.Ф. Лапко, И.В. Бачерикова, Ю.П. Зайцев, И.П. Герасимюк, 2011

ной обработки: активированные (неокисленные) образцы, полученные прокаливанием углей в токе Ag при 850 °С (1 ч), а также образцы с окисленной поверхностью. Окисленные образцы получали кипячением активированных углей в 3 н. HNO<sub>3</sub> или при прогреве в токе воздуха (300 °С) до разных степеней окисленности по методике [11]. В качестве параметра, характеризующего степень окисления углей, приняли их статическую обменную емкость (СОЕ) по щелочи, величина которой характеризует количество протоногенных кислородсодержащих групп на поверхности носителей [11]. Использовали окисленные угли в широком интервале их значений СОЕ (0.6—3.0 мг-экв/г).

Катализаторы синтезировали путем сорбции палладия и золота из 0.01 н. растворов H<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> и HAuCl<sub>4</sub> в 0.1 н. HCl. Pd/C-катализаторы были получены на активированных и окисленных носителях. При синтезе Au/C и Pd-Au/C-образцов применяли только активированный АУ СКН. Процесс проводили при оптимальной кислотности растворов (рН 1), обеспечивающей восстановление сорбированных ионов [PdCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> и [AuCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup> до металлов [12].

После ВС полученные образцы катализаторов промывали дистиллированной водой для удаления ионов Cl<sup>-</sup> (отсутствие хлорид-ионов в промывных водах определяли по реакции с AgNO<sub>3</sub>) и сушили при 120 °С. Количество нанесенных металлов во всех случаях составляло 1 % от массы образцов, бинарные катализаторы содержали по 0.5 % мас. Au и Pd. Для получения последних использовали как последовательную, так и одновременную обработку носителя растворами H<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> и HAuCl<sub>4</sub>.

Термическую устойчивость носителей и синтезированных катализаторов изучали методом ДТА на дериватографе фирмы МОМ Паулик-Паулик-Эрдеи. Навеска образца — 200 мг, скорость подъема температуры 10 град/мин.

Состояние поверхности приготовленных образцов исследовали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на приборе VG Scientific ESCA-3, используя AlK<sub>α1,2</sub>-излучение (1486.6 эВ). Рабочее давление составляло менее 2·10<sup>-8</sup> Торр. Спектры регистрировали под углом отражения 45°. Стандартом для определения энергий связи элементов служила линия C 1s-электронов углерода (284.8 эВ).

Реакцию окисления СО изучали в каталитической установке проточного типа с реактором из

нержавеющей стали и on-line хроматографическим анализом газов. Анализ проводили на хроматографе Chrom-5 с применением колонок, наполненных молекулярными ситами Са5А (определение O<sub>2</sub>, СО) при температуре 10—11 °С и силикагелем КСК-2,5 (определение СО<sub>2</sub>) при 60 °С и с использованием детектора по теплопроводности. В эксперименте применяли две газовые смеси: 2.2 % об. СО, 18.5 % об. O<sub>2</sub>, 79.3 % об. Не (объемная скорость потока смеси 3600 ч<sup>-1</sup>, загрузка катализатора 0.75 мл) и 1.0 % об. СО, 20 % об. O<sub>2</sub>, 79 % об. N<sub>2</sub> (объемная скорость потока смеси 7000 ч<sup>-1</sup>, загрузка катализатора 0.5 мл).

**ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.** Изучение нанесенных образцов методом РФЭС показало следующее. В спектрах палладия на активированных углях (СКН, КАУ), в том числе и в случае бинарных смесей с Au, проявляется дублет линий 335.1—335.8 эВ, характерных для восстановленного металла [13]. В спектрах палладия на окисленных углях наблюдаются 3 линии, отвечающие энергии связи электронов палладия 3d<sub>5/2</sub>: интенсивная при 337.0 эВ и более слабые — 339.6 и 335.7 эВ. Состояние палладия с энергией связи 337.0 эВ, фиксируемое как основное на окисленных углях, обусловлено частичным его восстановлением до одновалентного и образованием π-комплексов Pd(I) с углеродной матрицей [14, 15]. Линия E<sub>об</sub>=339.6 эВ может быть отнесена к сформированным в процессе адсорбции кластерам (PdCl<sub>2</sub>)<sub>n</sub>, как показано в работе [16]. Слабая линия 335.7 эВ указывает на присутствие восстановленного металла на неокисленных участках поверхности этих углей.

Формирование π-комплексов Pd(I) с матрицей окисленных активных углей СКН и КАУ связано, очевидно, с их более высокой восстановительной способностью по сравнению с техническими АУ, изученными в работе [16].

В спектрах золота, сорбированного на активированных углях, проявляются линии в области 83.9—84.3 эВ, которые обусловлены восстановлением ионов [AuCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup> до металла [13]. В то же время в спектрах присутствует и линия слабой интенсивности 85.6 эВ, характерная для одновалентного золота. Очевидно, сорбция ионов [AuCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup> на АУ сопровождается их частичным восстановлением и комплексообразованием Au<sup>1+</sup> с π-электронной системой АУ. Интенсивность линии энергии связи электронов Au 4f<sub>7/2</sub> 85.6 эВ составляет 7—9 % от основной линии. РФЭС золота, сорбированного на окисленных углях, подобны тако-

вым для активированных образцов, однако интенсивность линии  $E_{\text{св}}=85.6$  эВ несколько выше.

Исследование свойств изученных образцов методом термогравиметрического анализа показало, что для всех изученных образцов наблюдаются одинаковые закономерности изменения массы с повышением температуры. У всех образцов наблюдается потеря веса в температурном интервале 100—125 °С, что может быть связано с потерей сорбированной воды. В экспериментах использовались воздушно-сухие образцы, поэтому потеря веса образцов в указанном температурном интервале соответствует их влажности (таблица). Содержание сорбированной воды в окисленных образцах превышает таковую для активаторов изученных углей более чем в полтора раза, что свидетельствует об образовании при окислении поверхности протоногенных функциональных групп, служащих центрами адсорбции воды. Обработка углей соединением палладия приводит к значительному уменьшению количества сорбированной воды, что свидетельствует о взаимодействии  $\text{H}_2\text{PdCl}_4$  с протоногенными группировками окисленных углей и конкуренции указанных молекул с водой за эти адсорбционные центры.

При дальнейшем повышении температуры наблюдается уменьшение веса образцов, вызванное отщеплением фазовых окислов СО и  $\text{CO}_2$ , которое в определенном температурном интервале носит линейный характер. В таблице приведены скорости потери массы изученных образцов и температурные интервалы, для которых они вычислены. Данные показывают, что у окисленных углей скорости потери массы значительно выше, чем у активированных. У образцов с нанесенными металлами скорости потери массы минимальны, что свидетельствует о блокировке внешней поверхности углей в процессе сорбции, приводящей к термической устойчивости этих материалов. При этом также не происходит заполнения пористого пространства, поскольку значения объемов сорбционных пор образцов углей по бензолу ( $V_s$ ) изменяются незначительно, то есть внутренняя поверхность их остается доступной для кислорода.

Эксперименты по изучению каталитических свойств окисленных углей СКН и КАУ в реакции окисления СО показали следующее. Уголь СКН каталитическими свойствами в реакции окисления

**Данные термогравиметрического анализа и сорбционного объема пор по бензолу углеродных носителей и образцов с нанесенными металлами**

Образец	Влажность, %	Скорость потери массы, мг/°С	Температурный интервал, °С	$V_s(\text{C}_6\text{H}_6)$ , см <sup>3</sup> /г
СКН <sub>акт</sub>	14.4	0.0415	135–358	0.98
СКН <sub>ок</sub>	20.3	0.2406	126–310	0.98
СКН <sub>ок</sub> + Au	16.7	0.0273	122–339	0.91
СКН <sub>ок</sub> + Pd	7.6	0.0372	119–368	0.94
КАУ <sub>акт</sub>	10.3	0.0226	106–422	0.79
КАУ <sub>ок</sub>	18.6	0.0727	118–314	0.79
КАУ <sub>акт</sub> + Pd	1.52	0.0094	108–456	0.71
КАУ <sub>ок</sub> + Pd	2.4	0.0031	102–476	0.75

СО не обладает. До температуры 450 °С содержание СО в смеси остается постоянным и только при превышении этой температуры концентрация СО начинает расти, по-видимому, вследствие окисления угля. Выделение же  $\text{CO}_2$  в заметных количествах начинается при температуре около 200 °С, что может быть связано с отщеплением поверхностных карбоксильных групп угля, которое увеличивается с ростом температуры.

На окисленном угле КАУ концентрация СО в реакционной смеси начинает уменьшаться при температуре 350 °С, что свидетельствует о протекании каталитической реакции окисления СО на этом угле. При этом выделение  $\text{CO}_2$  начинается с 200 °С и затем резко возрастает с увеличением температуры. Это свидетельствует о наложении двух процессов — с одной стороны, окисления угля кислородом реакционной смеси, а с другой — каталитического окисления СО, по-видимому, зольными примесями, которые накапливаются на поверхности угля по мере его выгорания за счет поверхностного окисления.

Катализаторы с нанесенным на окисленные угли палладием, где он присутствует преимущественно в виде комплексов с  $\pi$ -электронной системой углеродной матрицы либо кластеров  $(\text{PdCl}_2)_n$ , малоактивны в реакции окисления СО. Катализатор, в котором палладий нанесен на КАУ<sub>ок</sub> полностью окисляет СО при температуре 475 °С, в то время как катализатор с использованием в качестве носителя СКН<sub>ок</sub> практически не проявляет каталитической активности (конверсия СО при температуре 500 °С достигает лишь около 20 %).

При этом концентрация  $\text{CO}_2$  намного превышает количество образующегося в результате каталитической реакции, то есть наблюдается процесс горения угля. Слабая каталитическая активность таких образцов обусловлена наличием малого количества восстановленного до металла Pd на неокисленных участках поверхности носителей.

Практически неактивны образцы с нанесенным золотом, поскольку оно представляет собой крупнодисперсные частицы пористой гальванической пленки, полученной по электрохимическому механизму восстановительной сорбции.

Для активации палладия на поверхности окисленных углей было проведено восстановление катализаторов водородом при температуре  $250^\circ\text{C}$  в течение двух часов.

На рис. 1 приведены результаты окисления CO на восстановленных катализаторах. Из этих данных следует, что, во-первых, 100 %-я конверсия монооксида углерода на этих образцах наступает при температурах до  $200^\circ\text{C}$ , то есть в условиях, когда процессами окисления углеродной

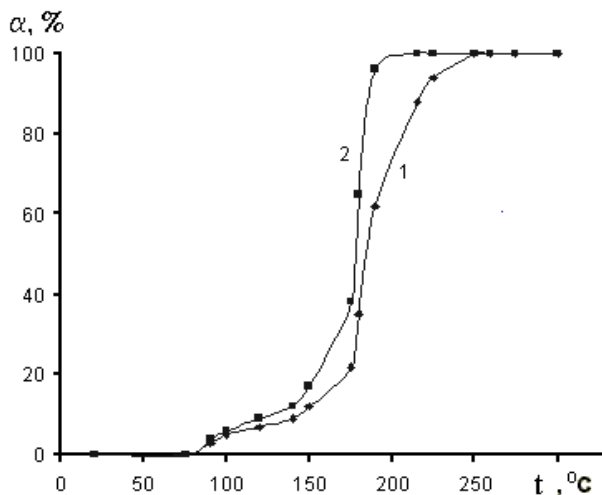


Рис. 1. Зависимости степени превращения ( $\alpha$ ) CO в  $\text{CO}_2$  для окисленных углей с нанесенным Pd после восстановления в токе водорода от температуры: 1 — уголь СКН; 2 — уголь КАУ.

матрицы носителя можно пренебречь; во-вторых, зависимости активности образцов от температуры при ее подъеме фактически совпадают с таковыми при охлаждении образцов, что свидетельствует об отсутствии протекания процесса по гомогенно-гетерогенному механизму; в-третьих, каталитическая активность частиц палладия в восстановленных образцах фактически не зависит от

типа используемого носителя, так как температурные зависимости окисления CO на образцах СКН и КАУ практически совпадают. Это свидетельствует о том, что доминирующее значение в этих катализаторах имеет, очевидно, размер кластеров палладия на поверхности носителя.

Формированию мелкодисперсной фазы палладия способствует то, что на окисленных углях сорбция и восстановление ионов  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$  происходит преимущественно на сохранившихся после окисления активных (неокисленных) участках поверхности. Поверхностные кислородсодержащие группы окисленных углей при этом препятствуют укрупнению (коалесценции) частиц восстановленного ультрадисперсного Pd.

Еще большей степени способствует образованию ультрадисперсных частиц восстановленного металла предварительная обработка поверхности активных углей специфически адсорбируемыми ионами (например,  $\text{Cl}^-$ ). В работе [16] показано, что для ионов  $\text{Cl}^-$ , которые адсорбируются на неокисленных участках поверхности АУ, характерна довольно высокая энергия связи  $2p$ -электронов  $E_{\text{св}}(\text{Cl } 2p_{3/2}) = 199.5$  эВ. Это означает, по мнению авторов, что значительное число ионных пар  $\text{C}^+ \dots \text{Cl}^-$  на поверхности угля релаксируют к состояниям, в которых велика ковалентность связи хлора с углеродом. При этом атомы хлора создают пространственный частокол, оказывая дополнительные затруднения коалесценции палладия.

Для проверки этого предположения были синтезированы катализаторы, в которых окисленный носитель предварительно обрабатывался раствором HCl, после чего наносили хлоридные комплексы палладия с последующим восстановлением их в токе водорода, что должно было привести к образованию более мелких палладиевых кластеров.

Из приведенных на рис. 2 данных следует, что контакты, предварительно обработанные HCl, более активны, чем изученные ранее катализаторы, причем 100 %-я конверсия монооксида углерода на них достигается при температурах на  $50^\circ\text{C}$  ниже, чем на образцах, синтезированных без использования HCl. Интересно отметить, что и в этом случае активность контактов не зависит от типа используемого носителя.

Исследование каталитической активности проводили для образцов углей, содержащих индивидуальные металлы и их бинарные фазы, которые получали последовательным нанесением Pd, затем

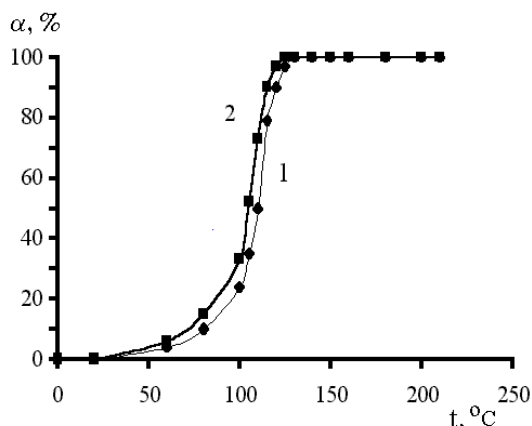


Рис. 2. Зависимости степени превращения ( $\alpha$ ) СО в  $\text{CO}_2$  для окисленных углей с нанесенным Pd, предварительно обработанных HCl и восстановленных в токе водорода, от температуры: 1 — уголь СКН; 2 — уголь КАУ.

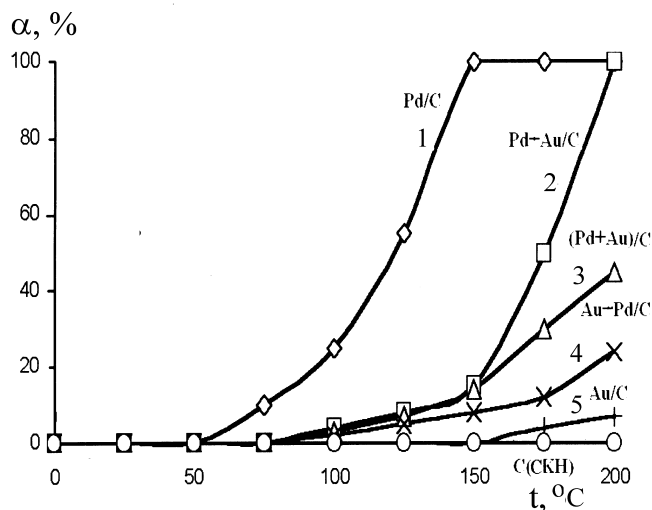


Рис. 3. Зависимости степени превращения ( $\alpha$ ) СО в  $\text{CO}_2$  для нанесенных на активированный СКН катализаторов от температуры (состав газовой смеси: 2.2 % об. СО, 18.5 % об.  $\text{O}_2$ , и He).

Au (Pd-Au/C) и наоборот (Au-Pd/C). Кроме того, исследовали активность образца, полученного одновременным нанесением обоих металлов (Au+Pd/C). Предварительными опытами было установлено, что сами носители неактивны в реакции окисления СО.

На рис. 3 приведены результаты по определению активности катализаторов на основе активированного угля СКН, содержащего нанесенные Pd и Au. При этом использовали рабочую смесь, содержащую 2.2 % об. СО, 18.5 % об.  $\text{O}_2$  и He, при объемной скорости потока  $3600 \text{ ч}^{-1}$ . Как видно из

представленных данных, наиболее активным является катализатор Pd/СКН, в присутствии которого уже при  $150^\circ\text{C}$  достигается 100 %-я конверсия СО (кривая 1). Вторым по активности является образец, полученный последовательным нанесением сначала Pd, а затем Au, на котором 100 %-я степень превращения СО достигается при  $200^\circ\text{C}$  (кривая 2). Значительно хуже работает катализатор, полученный одновременным нанесением металлов (кривая 3). Еще меньшую активность проявляет образец, полученный последовательным нанесением сначала Au, затем Pd (кривая 4). Наименее активен образец, содержащий только Au на поверхности СКН (кривая 5).

Для двух наиболее активных образцов на угле СКН были проведены сопоставительные исследования с активностью известного промышленного Pd (0.5 %)/ $\text{MnO}_2$  катализатора, а также изучено влияние обработки воздухом и водородом на их активность. Для этого была использована рабочая смесь: 1.0 % об. СО, 20 % об.  $\text{O}_2$  и  $\text{N}_2$  при объемной скорости потока  $7000 \text{ ч}^{-1}$ . Представленные на рис. 4 данные показывают, что образец Pd/СКН хотя и начинает процесс окисления СО при более высокой температуре, чем Pd/ $\text{MnO}_2$ , однако 100 %-я конверсия достигается на нем при более низкой температуре. Образец, полученный последовательным нанесением Pd, а затем Au на СКН менее активен и в этих условиях, хотя 100 %-я конверсия на нем достигается практически при той же температуре, что и в случае Pd/ $\text{MnO}_2$ -катализатора.

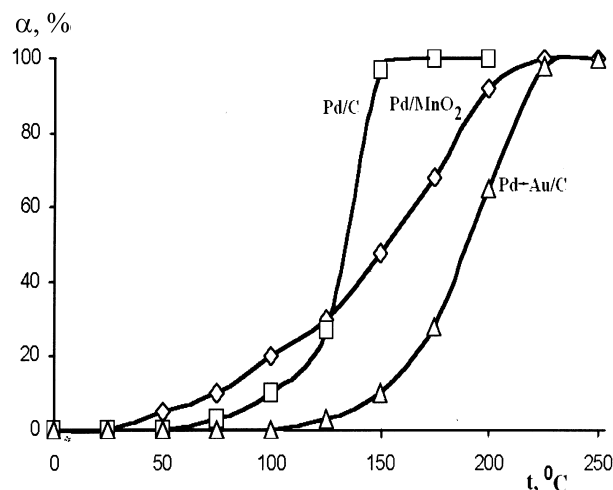


Рис. 4. Зависимости степени превращения ( $\alpha$ ) СО в  $\text{CO}_2$  для нанесенных на активированный СКН и Pd/ $\text{MnO}_2$ -катализаторов от температуры (состав газовой смеси: 1.0 % об. СО, 20.0 % об.  $\text{O}_2$  и  $\text{N}_2$ ).

Важной характеристикой эффективности катализаторов является сохранение ими стабильных свойств после обработки воздухом при повышенной температуре. Приведенные на рис. 5 данные показывают, что образец Pd/СКН дезактивируется при 1 ч обработке его потоком воздуха при 200 °С. При после-

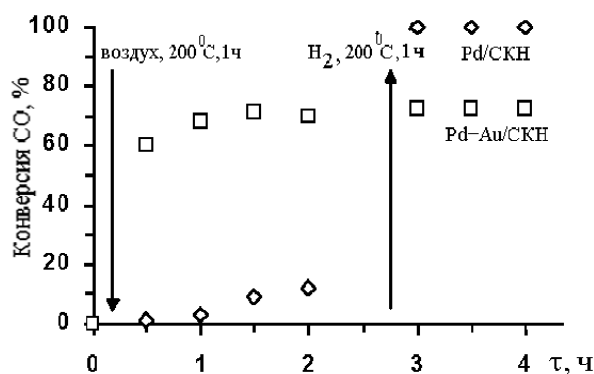


Рис. 5. Влияние обработки воздухом и водородом на каталитическую активность нанесенных на активированный СКН катализаторов.

дующем проведении реакции окисления СО активность его через 2 ч испытаний (200 °С) лишь незначительно растет и достигает 9.2 % конверсии СО. Образец может быть регенерирован путем его обработки в потоке H<sub>2</sub> на протяжении 1 ч. После этого на катализаторе достигается 100 %-я конверсия СО, как при 200, так и при 150 °С. В отличие от этого Pd-Au/СКН после обработки воздухом (200 °С) достаточно быстро восстанавливает свою первоначальную активность, обработка H<sub>2</sub> не оказывает влияние на его показатели. Следовательно, Au в бинарной фазе с палладием предохраняет его от поверхностного окисления кислородом воздуха и способствует сохранению им каталитических свойств.

Каталитическая активность исследуемых образцов в реакции окисления СО объясняется химическим состоянием металлов и их дисперсностью. Сопоставление данных по каталитической активности и химическому состоянию Pd и Au (метод РФЭС) показывает, что наибольшей активностью обладают образцы, где происходит полное восстановление адсорбированных ионов до металлов, то есть на активированных носителях. Катализаторы с нанесенным на окисленные угли палладием, где он присутствует преимущественно в виде π-комплексов Pd(I) с углеродной матрицей и кластеров (PdCl<sub>2</sub>)<sub>n</sub>, малоактивны в реакции окисления СО.

Различия в активности катализаторов, нане-

сенных на активированный уголь СКН (рис. 3), можно объяснить особенностями восстановления активных фаз на поверхности АУ. Низкая каталитическая активность образца, полученного последовательным нанесением сначала Au, затем Pd (кривая 4), обусловлена тем, что, как показано в работе [17], восстановление ионов [AuCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup> сопровождается окислением поверхности угля. Таким образом, восстановление ионов [PdCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> происходит уже на окисленной поверхности, что оказывает влияние на каталитическую активность палладия. В работе [1] проведено исследование влияния природы носителей (окисленных и неокисленных АУ) на каталитическую активность нанесенного металлического Pd в реакции окисления СО. Установлено, что для Pd на поверхности неокисленных носителей характерно образование слабо связанных форм хемосорбированного СО, благоприятных для реакции катализа. С другой стороны, для Pd на поверхности окисленных носителей характерны прочно связанные формы сорбированного СО, что понижает каталитическую активность образцов. Аналогично происходит формирование каталитически активной фазы у образца с нанесением Au и Pd из смеси растворов (кривая 3), однако, поскольку восстановление ионов [AuCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup> и [PdCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> происходит одновременно, палладий осаждается на менее окисленной поверхности угля, чем у предыдущего образца.

Иная ситуация имеет место для катализатора с последовательным нанесением сначала Pd, затем Au (рис. 3, кривая 2). Здесь ионы [PdCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> восстанавливаются на неокисленной поверхности АУ, а восстановленное золото не пассивирует каталитическую активность палладия. Активность этого образца совпадает с активностью катализатора Pd/СКН с содержанием активной фазы 0.5 % мас.

Анализ данных, приведенных на рис. 5, показывает, что при обработке образца Pd/СКН потоком воздуха при 200 °С происходит дезактивация поверхности катализатора кислородом. В то же время для образца Pd-Au/СКН этого не происходит. Можно предположить, что восстановленное золото при формировании смешанной фазы с Pd блокирует и защищает его поверхность от воздействия атмосферного кислорода. Доказательством этого является то, что обработка H<sub>2</sub> не оказывает влияния на показатели каталитической активности. Таким образом, золото в виде крупных кластеров может служить протектором каталитически активной фазы, например Pd, от воздействия кислорода в реакции окисления СО.

Результаты проведенных исследований позволяют сделать следующие выводы. Сорбция ионов  $[\text{AuCl}_4]^-$  на активных углях сопровождается не только их восстановлением до металла, но и частичным восстановлением до  $\text{Au}^{1+}$  и комплексообразованием с  $\pi$ -электронной системой углей. Эта тенденция более выражена у ионов  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ , для которых на окисленных углях  $\pi$ -комплексы  $\text{Pd}^{1+}$  с углеродной матрицей являются основной формой адсорбированного состояния. Каталитически активной фазой в реакции окисления CO является восстановленный до металла на активированных углях СКН и КАУ палладий, а  $\pi$ -комплексы  $\text{Pd}^{1+}$  и кластеры  $(\text{PdCl}_2)_n$  неактивны в этой реакции. Малоактивным является и восстановленное до металла на активных углях золото в виде крупных кластеров. Адсорбция на поверхности окисленных углей специфически адсорбированных ионов (например  $\text{Cl}^-$ ), последующая сорбция ионов  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$  и их восстановление в токе водорода позволяет получить ультрадисперсную фазу металла, проявляющую высокую активность в реакции каталитического окисления CO. Восстановленное до металла золото при формировании бинарной фазы Pd-Au/C может служить протектором каталитически активной составляющей (Pd) от дезактивации атмосферным кислородом и кислородом как реагентом в реакции окисления CO.

РЕЗЮМЕ. Досліджено каталітичну активність одержаних методом відновної сорбції нанесених каталізаторів на основі фаз Pd- і Pd-Au на синтетичному (СКН) та технічному (КАВ) активному вугіллі в реакції окиснення CO. Встановлено, що найвищу активність мають фази відновлених металів на активованому вугіллі. Адсорбовані на окисненому вугіллі  $\pi$ -комплекси металів і кластери  $(\text{PdCl}_2)_n$  малоактивні в реакції окиснення CO. Відновлення таких зразків воднем, а також адсорбція специфічно адсорбованих іонів  $\text{Cl}^-$  суттєво підвищує їх активність внаслідок формування на поверхні активного вугілля ультрадисперсних фаз металів.

SUMMARY. The catalytic activity of Pd- and Pd-Au-phases on synthetic (SCN) and technical (SAC) active carbons supported catalysts obtained by reductive sorption

method has been investigated in reaction of CO oxidation. It was established, that phases of reduced metals on activated carbons have a most high catalytic activity.  $\pi$ -Complexes of metals and clusters  $(\text{PdCl}_2)_n$  adsorbed on oxidized carbons have a low activity in reaction of CO oxidation. The reduction of these samples by hydrogen and adsorption of specific chemisorbed ions  $\text{Cl}^-$  also essentially raise their activity owing to formation of ultradispersion metallic phases on active carbons surface.

1. Яцимирський В.К., Болдирева Н.О., Цапюк Г.Г. та ін. // Вісн. Київ. ун-ту. Хімія. -1998. -№ 36. -С. 11—14.
2. Зажигалов В.А. // Экотехнологии и ресурсосбережение. -2002. -№ 2. -С. 64—77.
3. Shytnikov P.V., Sobyaniin V.A., Belyaev V.D. et al. // Appl. Catal. A: General. -2003. -**239**. -P. 149—156.
4. Тарасенко Ю.А., Багреев А.А., Стрелко В.В. и др. // Укр. хим. журн. -1994. -**60**, № 8. -С. 559—564.
5. Tarasenko Yu., Bagreev A. // Proc. Int. Conf. "3rd World Congress on Oxidation Catalysis", Sept. 15—17 1997. -San Diego (USA), 1997.
6. Тарасенко Ю.А., Герасимюк И.П., Ланко В.Ф., Лысенко А.А. // Катализ и нефтехимия. -2001. -№ 9—10. -С. 72—76.
7. Тарасенко Ю.А., Болдырева Н.А., Герасимюк И.П. и др. // Там же. -2003. -№ 11. -С. 51—56.
8. Тарасенко Ю.А., Ланко В.Ф., Копыл С.А. и др. // Журн. физ. химии. -2003. -**77**, № 9. -С. 1644—1649.
9. Bond G.C., Thompson D.T. // Catal. Rev. and Sci. Eng. -1999. -**41**. -P. 319—388.
10. Malinowski A., Juszczyk W., Pielaszek J. et al. // Proc. 12th Int. Congr. "Studies in Surface Science and Catalysis". -Elsevier, Amsterdam. -2000. -**130**. -P. 1991—1996.
11. Тарковская И.А. Окисленный уголь. -Киев: Наук. думка, 1981.
12. Шленская В.И., Бирюков А.А. // Журн. неорганической химии. -1968. -**11**, № 1. -С. 54—59.
13. Нефедов В.И. Рентгеновская спектроскопия химических соединений. -М.: Химия, 1984.
14. Симонов П.А., Семиколенов В.А., Лихолобов В.А. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. -1988. -№ 12. -С. 2719—2724.
15. Темкин О.Н., Брук Л.Г. // Успехи химии. -1983. -**52**, № 2. -С. 206—248.
16. Симонов П.А., Троцкий С.Ю., Лихолобов В.А. // Кинетика и катализ. -2000. -**41**, № 2. -С. 281—297.
17. Tarasenko Yu.A., Bagreev A.A., Reznik G.V., Strelko V.V. // Papers Int. Conf. "Hydrometallurgy - 94", Sept. 9—12 1994. -Cambridge (England), 1994.