

О.В. Іщенко, О.А. Беда, В.Є. Діюк, В.В. Сидорчук, В.К. Яцимирський

АКТИВОВАНЕ ВУГІЛЛЯ, МОДИФІКОВАНЕ МАЛЕЇНОВИМ АНГІДРИДОМ, ЯК НОСІЙ ДЛЯ ОКСИДНИХ КАТАЛІЗАТОРІВ ОКИСНЕННЯ СО

Показано, що активоване вугілля, модифіковане малеїновим ангідридом, є перспективним носієм оксидних каталізаторів окиснення СО. При нанесенні на поверхню модифікованого активованого вугілля активної фази Cu-Co-Fe-оксидного каталізатора (Cu — 90.25, Co — 4.75, Fe — 5.00 % мас.) утворюються каталітично активні системи з температурами 100 %-го перетворення СО 192—195 °С. Каталітична активність одержаних систем корелює з концентрацією та стійкістю поверхневих карбоксильних груп.

Передбачення каталітичної дії та синтез активних каталізаторів є складною проблемою. Каталізатор повинен поєднувати високу селективність з великою швидкістю утворення продуктів і зберігати ці властивості на протязі всього періоду роботи. Основним фактором, що визначає ці якості, є природа каталітично активної фази, а також матеріал носія та присутність промоторів [1, 2].

У попередніх дослідженнях було встановлено кореляцію між наявністю на поверхні носія адсорбованого СО₂ в α₂-формі ($T_m=160\text{—}190\text{ }^\circ\text{C}$) та високою каталітичною активністю нанесених Cu-Co-Fe-оксидних каталізаторів [3]. Визначений температурний інтервал десорбції СО₂ відповідає деструкції поверхневих карбоксильних груп. Була поставлена задача нанести на поверхню носія групи -COOH шляхом хімічної модифікації і дослідити вплив такої модифікації на каталітичну активність.

В якості активної фази каталізатора був взятий Cu-Co-Fe-оксидний каталізатор складу (% мас.): Cu — 90.25, Co — 4.75, Fe — 5.00 (фазовий склад: 85 % Cu₂(OH)₂NO₃, 15 % CuO), катіони кобальту та заліза заміщують катіони міді в цих фазах. Каталізатор саме такого складу показав високу активність у реакції окиснення СО [4—6].

Для дослідження було обрано активоване вугілля, що широко використовується як носій в каталізі і може бути легко підданий модифікації поверхні. Для модифікації було обрано малеїновий ангідрид (МА) — активний дієнофіль, що дозволяє очікувати приєднання його до спряжених подвійних зв'язків ароматичної системи з утворенням на поверхні двох близько розміщених карбоксильних груп.

Каталітична активність зразків у реакції окиснення монооксиду вуглецю молекулярним кис-

нем вимірювалась на установці проточного типу при атмосферному тиску з хроматографічним аналізом реакційної суміші. Реакційна суміш складалася з 20 % О₂, 2 % СО та 78 % He. Мірою каталітичної активності була температура 100 %-го перетворення СО у СО₂.

Стан хемосорбованих частинок на поверхні каталізаторів вивчався термодесорбційним методом з мас-спектрометричною (MX7304A) реєстрацією продуктів десорбції. Після проведення каталітичного експерименту зразки відразу переносилися у кварцеву кювету і знімався термодесорбційний (ТД) спектр.

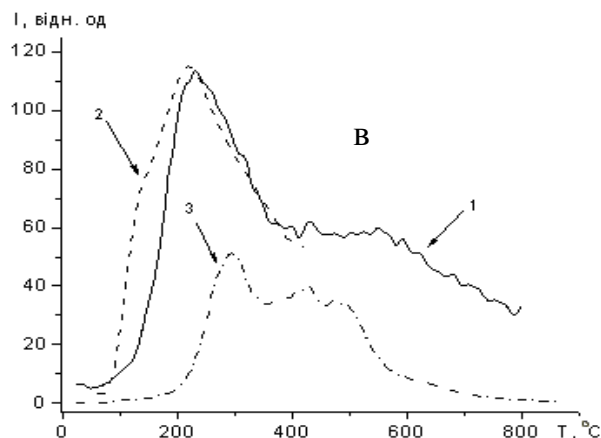
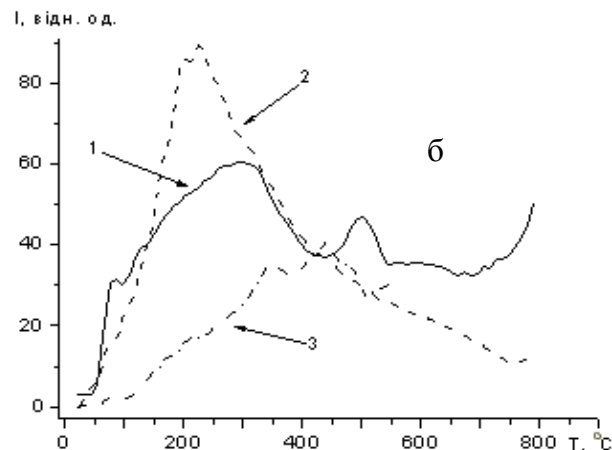
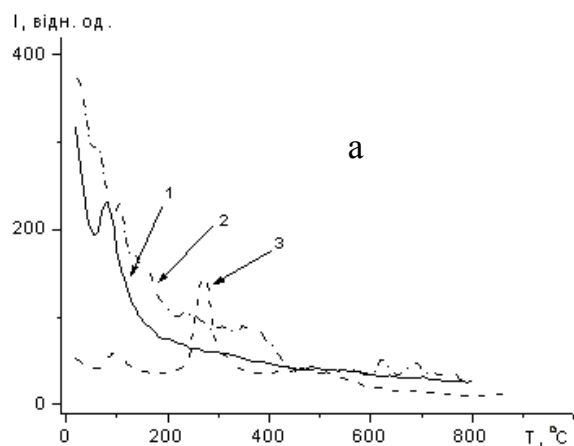
Для нанесення активної фази було взяте активоване вугілля (АВ) промислових марок КАВ, ГСГД та СКН. Відповідно вихідні зразки АВ мають такі параметри: КАВ — $S_{\text{пит}}(\text{БЕТ})=1350\text{ м}^2/\text{г}$, $V_s=0.41\text{ см}^3/\text{г}$; ГСГД — $S_{\text{пит}}(\text{БЕТ})=2000\text{ м}^2/\text{г}$, $V_s=0.95\text{ см}^3/\text{г}$; СКН — $S_{\text{пит}}(\text{БЕТ})=1100\text{ м}^2/\text{г}$, $V_s=0.47\text{ см}^3/\text{г}$.

Усі вихідні АВ містять незначну ($1\cdot 10^{-4}$ моль/г) концентрацію поверхневих карбоксильних груп.

Модифікація АВ проводилася двома шляхами: обробка вугілля в автоклаві паровою малеїновою ангідриду протягом 5 год при 200 °С. Одержані зразки позначені як КАВ@МА, ГСГД@МА та СКН@МА відповідно; обробка вугілля в автоклаві 20 %-м розчином малеїнового ангідриду в ацетоні при 200 °С впродовж 5 год. Після обробки зразки вакуумувалися протягом 6 год при 200 °С для видалення фізично адсорбованого малеїнового ангідриду.

Для усіх зразків були одержані ТД-спектри. У ТД-спектрах синтезованих носіїв і каталізаторів при температурах, менших за 500—600 °С, практично відсутній СО та фрагменти, що утворюються при розкладі малеїнового ангідриду.

Спектри зразків, модифікованих за допомогою розчину МА в ацетоні, практично не відрізнялися



ТД-спектри CO_2 : *a* — для вугілля КАВ: 1 – КАВ вихідне, 2 – КАВ@МА, 3 – КАВ@МА/АФ після реакції; *б* — для вугілля ГСГД: 1 – ГСГД вихідне, 2 – ГСГД@МА, 3 – ГСГД@МА/АФ після реакції; *в* — для вугілля СКН: 1 – СКН вихідне, 2 – СКН@МА, 3 – СКН@МА/АФ після реакції.

від спектрів вихідного вугілля. Ці зразки було відкинуто як такі, що не пройшли модифікацію. Між ТД-спектрами зразків, модифікованих парою МА, та спектрами вихідного вугілля спостерігалася істотна різниця (рисунок). На модифікованих АВ були синтезовані каталізатори шляхом нанесення 40 % мас. активної фази (АФ) Cu-Co-Fe -оксидного каталізатора. Була досліджена каталітична активність цих зразків та зняті термодесорбційні спектри після реакції. На рисунку наведені ТД-спектри CO_2 для одержаних каталітичних систем.

З даних, наведених на рисунку, видно, що для вугілля КАВ (рисунок, *a*) результатом модифікації МА є десорбція CO_2 в інтервалі температур 150–400 °С, зокрема, наявний пік при 180 °С (α_2 -форма CO_2), який відповідає деструкції поверхневих карбоксильних груп. Максимум десорбції CO_2 після реакції для КАВ@МА/АФ складає 270 °С. Температура 100 %-го перетворення для нанесеного зразка склала 192 °С.

Для вугілля ГСГД (рисунок, *б*) у результаті

модифікації МА з'являється інтенсивний пік α_2 -форми CO_2 при 180 °С. Десорбція CO_2 після реакції для зразка ГСГД@МА/АФ відбувається в інтервалі 150–300 °С. Температура 100 %-го перетворення склала 195 °С.

Для вугілля СКН (рисунок, *в*) десорбційні криві CO_2 для вихідного та обробленого малеїновим ангідридом вугілля практично не відрізняються, появи карбоксильних груп на поверхні вугілля (α_2 -форми CO_2 на ТД-спектрах) практично не спостерігається, тобто модифікація поверхні навіть у жорстких умовах не відбулася. Температура 100 %-го перетворення CO для зразка СКН@МА/АФ склала 253 °С, отже, каталітична система на основі модифікованого СКН має значно нижчу активність. Максимум швидкості десорбції CO_2 після реакції змістився у бік більш міцного зв'язування CO_2 і склав 300 °С.

Отже, показано, що поява на поверхні носія карбоксильних груп (α_2 -форма на десорбційних спектрах CO_2) призводить до зростання каталітичної активності нанесених каталізаторів на основі Cu-Co-Fe -оксидної системи. Це зростання каталітичної активності корелює зі зменшенням міцності зв'язування CO_2 , адсорбованого на активній фазі. Можна припустити, що відбувається певна координаційна взаємодія карбоксильних груп поверхні з йонами міді оксидної системи, що і впливає на міцність зв'язування CO_2 .

Таким чином, введення на поверхню носія груп –COOH з певною енергією зв'язку приводить до зростання каталітичної активності нанесених Cu-Co-Fe-каталізаторів за рахунок взаємодії цих груп з активною фазою. Активоване вугілля легко піддається необхідній модифікації і може бути перспективним носієм для високоактивних оксидних каталізаторів окиснення CO. Перспективним є напрямок подальших робіт по модифікації поверхні інших носіїв з одержанням поверхневих груп –COOH із необхідною енергією зв'язку з поверхневим шаром носія.

РЕЗЮМЕ. Показано, что активированный уголь, модифицированный малеиновым ангидридом, является перспективным носителем оксидных катализаторов окисления CO. При нанесении на поверхность модифицированного активированного угля активной фазы Cu-Co-Fe-оксидного катализатора (Cu — 90.25, Co — 4.75, Fe — 5.00 % мас.) образуются каталитически активные системы с температурами 100 %-го превращения CO 192—195 °C. Каталитическая активность полученных систем коррелирует с концентрацией и устойчивостью поверхностных карбоксильных групп.

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

Надійшла 24.10.2008

УДК 546.548.55

Т.О. Малаховська, О.С. Глух, М.Ю. Сабов, І.Є. Барчій, Є.Ю. Переш

ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МОНОКРИСТАЛІВ СПОЛУК $Tl_4SnS_4(Se_4)$ І $Tl_2SnS_3(Se_3)$

Методом Бріджмена вирошено монокристали сполук $Tl_4SnS_4(Se_4)$ і $Tl_2SnS_3(Se_3)$, досліджено їх деякі фізико-хімічні, електрофізичні та термоелектричні властивості. Встановлено, що зазначені тернарні халькогеніди характеризуються високими значеннями коефіцієнта термо-ЕРС, причому сульфурвмісні аналоги мають вищі показники, ніж селенвмісні.

За даними роботи [1] складні телуриди, які утворюються в системах $Tl-Me^{IV}-Te$, є ефективними перетворювачами теплової енергії. Водночас відомості про термоелектричні властивості їх сульфідних та селенідних аналогів досить обмежені. З огляду на сказане, мета даної роботи полягала в одержанні та дослідженні термоелектричних властивостей монокристалів деяких тернарних сполук з конгруентним характером плавлення, що утворюються в системах $Tl-Sn-S(Se)$, зокрема $Tl_4SnS_4(Se_4)$ і $Tl_2SnS_3(Se_3)$.

SUMMARY. It is shown, that activated carbon modified with maleic anhydride is a prospective carrier for oxide catalysts of CO oxidation. The supporting of active phase of Cu-Co-Fe-oxide catalysts (Cu — 90.25, Co — 4.75, Fe — 5.00 % mas.) on modified activated carbon lead to formation of catalytically active systems with $T_{100\%} = 192-195$ °C. The catalytic activity of investigated systems is correlated with stability of surface carboxylic groups.

1. Гончарук В.В., Камалов Г.Л., Ковтун Г.А. и др. Катализ. Механизмы гомогенного и гетерогенного катализа, кластерные подходы. -Киев, Наук. думка, 2002.
2. Zhdanov V.P. // J. Chem. Phys. -2007. -126. -074706.
3. Конгурова І.В. Автореф. дис. ... канд. хім. наук. -Київ, 2006.
4. Яцимирський В.К., Максимов Ю.В., Суздаев И.П. и др. // Теорет. и эксперимент. химия. -2003. -39, № 3. -С. 185—189.
5. Яцимирський В.К., Іщенко О.В., Гайдай С.В. // Хімія, фізика та технологія поверхні. -2004. -Вип. 10. -С. 128—131.
6. Ischenko E.V., Yatsimirsky V.K., Dyachenko A.G. et al. // Polish J. Chem. -2008. -82. -P. 291—297.

Умови синтезу зазначених сполук розроблялися на основі діаграм стану систем $Tl_2S(Se)-SnS_2(Se)_2$, які досліджені і описані в роботах [2, 3]. Синтез вихідної шихти здійснювали сплавленням стехіометричних кількостей елементарних компонентів високого ступеня чистоти у вакуумованих кварцевих ампулах. Максимальні температури синтезу на 50 К перевищували температури плавлення відповідних тернарних сполук. Ідентифікацію сполук здійснювали методом рентгенівського фазового аналізу (РФА) (ДРОН-4,

© Т.О. Малаховська, О.С. Глух, М.Ю. Сабов, І.Є. Барчій, Є.Ю. Переш, 2009