

ОКСИДНІ Cu–Co–Fe КАТАЛІЗАТОРИ, НАНЕСЕНІ НА КАВ, У РЕАКЦІЇ ОКИСНЕННЯ СО

Cu–Co–Fe оксидні каталізатори на кісточковому активованому вугіллі (КАВ) та окисненому КАВ досліджено в реакції окиснення СО. Попереднє окиснення КАВ H_2O_2 та HNO_3 приводить до того, що нанесена оксидна маса ініціює реакцію горіння вугілля. Методом термопрограмованої десорбції з мас-спектрометричною реєстрацією продуктів показано, що процесу горіння вугілля сприяє інтенсивне попереднє окиснення носія і формування поверхневих кисневмісних груп, які розкладаються з виділенням атомарного кисню та O_2 .

Окиснення СО є екологічно важливою реакцією, яка має перспективи широкого застосування для очищення газів від домішок. З іншого боку, вона є зручною для встановлення загальних закономірностей процесів глибокого окиснення в газовій фазі за участю молекулярного кисню. Оксиди перехідних металів — відомі каталізатори реакції окиснення СО. Пошук носіїв для каталізаторів, які б не зменшували активність каталітично активної фази, є актуальним питанням. Слід зазначити, що вуглець постійно знаходиться в центрі уваги дослідників [1]. Розвинена пориста структура, хімічна і термічна стійкість, можливість спрямованого регулювання та зміни хімічної природи поверхні, висока електропровідність та інші властивості активованого вугілля (АВ) зумовлюють його широке застосування в адсорбції та каталізі [2, 3]. Досить розповсюдженим методом модифікування поверхні АВ є його окиснення. В останні роки були відкриті нові цікаві та важливі для практики властивості окисненого вугілля, такі як винятково висока йонообмінна селективність, здатність до утворення поверхневих комплексів з йонами металів, здатність вугілля і таких комплексів каталізувати певні реакції.

У попередніх роботах нашої лабораторії [4, 5] був знайдений високоактивний Cu–Co–Fe оксидний каталізатор окиснення СО, співвідношення металів у якому складало $\text{Cu} : \text{Co} : \text{Fe} = 90.25 : 4.75 : 5.00$ % мас. Висока активність його обумовлена наявністю фази $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$, в якій йони купруму частково заміщені йонами феруму та кобальту. Відомо, що модифікування поверхні носія може впливати на активність каталізатора. Метою даної роботи був синтез Cu–Co–Fe оксидних каталізаторів на кісточковому активованому вугіллі (КАВ) та КАВ, що модифіковане різними способами, і дослідження їх активності в реакції окиснення СО.

Каталізатори синтезували в декілька етапів. Спочатку відбувалась підготовка поверхні КАВ. Для модифікування поверхні проводили окиснення носія 30 %-м розчином H_2O_2 або 50 %-м розчином HNO_3 з подальшим промиванням та висушуванням при 100°C . Активну фазу наносили, просочуючи носій розчином нітратів Cu, Co, Fe з відповідним співвідношенням металів. Тривалість просочення — 1 год. Кількість нанесеної активної фази (АФ) на КАВ складає 5, 10 та 15 % мас. На окиснений КАВ наносили 10 % активної маси. Далі просочений КАВ сушили при температурі $80\text{—}100^\circ\text{C}$ протягом 24 год. Ця температура значно нижча за температуру розкладу фази $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$.

Каталітичну активність нанесених на КАВ Cu–Co–Fe оксидних каталізаторів окиснення карбон монооксиду молекулярним киснем досліджували у проточному реакторі при атмосферному тиску в надлишку кисню (2 % СО, 20 % O_2 , 78 % He). Хроматографічний аналіз газів проводили з використанням детектора за теплопровідністю (ЛХМ-8МД). Активність каталізаторів визначалася в режимі підйому температури в потоці газової суміші. Мірою каталітичної активності була температура 100%-го перетворення СО у CO_2 (t^{100}).

Стан поверхневого шару зразків вивчали термодесорбційним (ТД) методом при лінійному нагріві (0.17 K/s) з використанням мас-спектрометра MX7304A як реєстратора частинок, що десорбуються. Мас-спектрометричний аналіз газової фази з безперервною реєстрацією декількох фіксованих мас у пам'яті ЕОМ дозволяє побудувати термодесорбційні криві для кожної речовини окремо. Об'єм реактора був таким, щоб кількість каталізатора, з одного боку, відповідала чутливості реєстраційної системи, а, з іншого боку, була б мінімальною, щоб уникнути реадсорбції. Температура зразка вимірювалась термопарою, яка знаходилась у щільному контакті з каталізатором.

Рентгенівський фазовий аналіз проводили на автоматичному дифрактометрі ДРОН-4-07 з використанням фільтрованого $\text{CoK}\alpha$ -випромінювання. Дифракційні спектри обробляли методом повнопрофільного аналізу з використанням оригінального пакета прикладних програм [6].

Необроблене та оброблене КАВ без каталітичної фази є неактивним у реакції окиснення СО при 350 °С.

Склад оксидних Cu-Co-Fe каталізаторів, нанесених на КАВ, та результати досліджень наведені в таблиці.

Для всіх вивчених систем на температурних залежностях каталітичної активності в реакції окис-

Склад зразків, температури 100%-го перетворення СО (t^{100}) та температури максимумів десорбції (T_m) H_2O , CO_2 , O_2

Зразки КАВ/АФ *, % мас.	t^{100} , °С	T_m , °С		
		H_2O	CO_2	O_2
5	265	84 (β_1)інт., 119 (β_2)	115 (β_2)інт., 180 (β_2)інт., 290 (β_3)	—
10	214	96 (β_1)д.інт., 177 (β_2), 210, 275 (β_3)	106 (α_1), 243 (α_3)інт., 377 (α_4)	—
15	175	90 (α_1), 150 (α_2)інт., 220 (α_3)	150 (β_2)інт., 230 (β_3)інт.	—

* КАВ/АФ — кількість активної фази (%), нанесеної на КАВ.

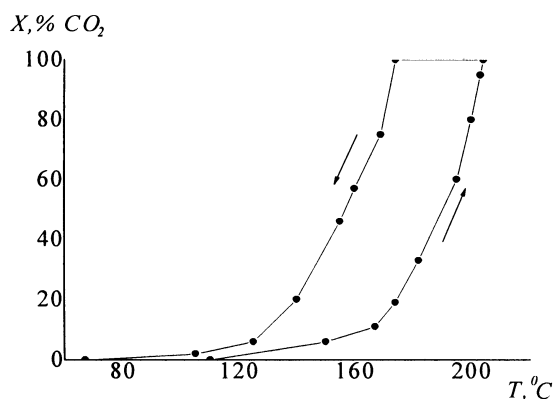


Рис. 1. Залежність ступеня перетворення СО в CO_2 (X) від температури зразка КАВ/АФ15%.

нення СО спостерігали гістерезис „проти годинникової стрілки”, який можна пояснити присутністю в поверхневому шарі активної фази зв’язаних форм води [7]. На рис. 1 представлена залежність ступеня перетворення СО (X) від температури. Для каталізаторів, носії яких не були оброблені окисниками, спостерігалось 100 % перетворення СО у CO_2 . Каталітичні дослідження показали, що зразок КАВ/АФ5 % (5 % активної фази, нанесеної на КАВ) має t^{100} 265 °С; для зразка КАВ/АФ10 % t^{100} дорівнює 214 °С, для зразка з найбільшою кількістю активної маси (15 %) t^{100} становить 175 °С (рис. 1). Вимірювання каталітичної активності каталізаторів з модифікованим носієм показало, що такі зразки в реакційному середовищі згорають. Проведені вимірювання свідчать, що каталізатор, у якого носій окиснений H_2O_2 , має температуру 100 %-го перетворення СО у CO_2 202 °С та при подальшому збільшенні температури починає горіти ($t_{\text{гор}} = 220$ °С). Процес горіння перебігає дуже швидко при вимкненому нагріві — 90 % маси зразку вигорає за 7 хв. Якщо каталізатор примусово не охолодити, то він вигорає повністю. Якщо цей зразок не нагрівали до температури $t_{\text{гор}}$, процес згорання вугілля не спостерігався. Зразок, носій якого модифікували HNO_3 , починав горіти вже при 70 %-му ступені перетворення СО в CO_2 при 246 °С.

Для з’ясування причин такої поведінки зразків у реакції окиснення СО було досліджено стан хемосорбованих молекул на поверхні каталізаторів методом термодесорбції. З ТД-спектрів видно, що з поверхні всіх зразків десорбується H_2O та CO_2 .

Десорбційні піки води мають симетричний характер. Це свідчить про те, що на поверхні знаходяться кисневмісні групи ($-\text{OH}$, $-\text{COOH}$), які при десорбції рекомбінують у молекулу H_2O . За температурами максимумів піків десорбції (T_m) можна виділити два типи ТД-піків: β_1 -форму (≤ 250 °С та β_2 -форму (≥ 250 °С). Наявність у ТД-спектрах β_1 -форми H_2O обумовлює температурні гістерезиси та залежності ступеня перетворення від температури.

На ТД-спектрі зразка КАВ/АФ5 % спостерігається інтенсивний пік H_2O ($T_m = 84$ °С); для КАВ/АФ10 % T_m дорівнює 96 °С (β_1) та для КАВ/АФ15 % T_m становить 150 °С (β_2) (рис. 2).

Десорбційні піки CO_2 мають асиметричний характер. Це вказує на десорбцію з поверхні молекули CO_2 , тобто карбон діоксид у газовій фазі

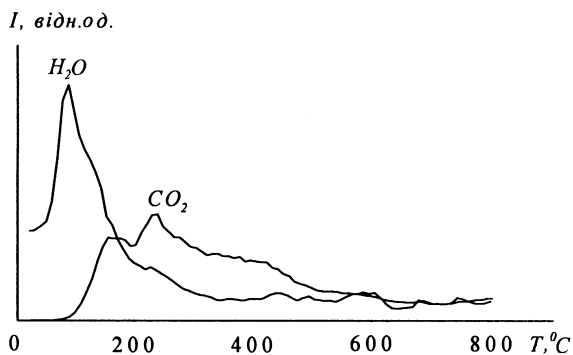


Рис. 2. ТД-спектр зразка КАВ/АФ15 %.

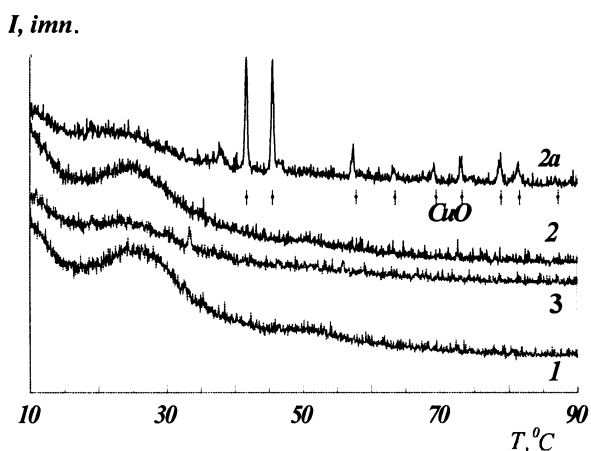


Рис. 3. Рентгенограми досліджуваних зразків: 1 — КАВ/АФ10 %; 2 — КАВ/Н₂О₂/АФ10 %, не доведений до горіння; 2а — КАВ/Н₂О₂/АФ10 %, доведений до горіння; 3 — КАВ/ННО₃/АФ10 %, не доведений до горіння.

утворюється із поверхневого інтермедиату СО₂ (карбосильні групи), а не в результаті рекомбінації сорбованих частинок при десорбції. За ТД-даними можна виділити такі форми СО₂: α₁ — до 110, α₂ — 110–200, α₃ — 200–300, α₄ — вище 300 °С.

На ТД-спектрі зразку КАВ/АФ 5 % спостерігається невисокої інтенсивності пік СО₂ при 180 °С (α₂) та менш інтенсивні — при 115 (α₂) і 290 °С (α₃). Для зразка КАВ/АФ10 % у ТД-спектрі були знайдені піки СО₂ однаково невеликої інтенсивності при 245 (α₃), 106 (α₁) і 370 °С (α₄). На спектрі КАВ/АФ15 % (рис. 2) були знайдені такі піки СО₂: інтенсивні при 150 (α₂) та 230 °С (α₃). ТД-дані показують, що при збільшенні кількості активної фази в зразках, температури максимумів десорбції СО₂ зменшуються, що приводить до підвищення каталітичної активності.

На термодесорбційних спектрах зразків, одержаних на основі модифікованих носіїв, спостерігаються Н₂О, СО₂ та NO. Також, окрім цих молекул, на ТД-спектрі каталізатора КАВ/Н₂О₂/АФ 10 % (10 % активної фази нанесено на КАВ, окиснений Н₂О₂) знайдений молекулярний кисень, а на спектрі КАВ/ННО₃ 10 % — атомарний кисень. З попередніх робіт [4, 5] відомо, що активна фаза Cu₂(ОН)₃NO₃ розкладається в інтервалі 180–200 °С, вивільняючи при цьому оксид нітрогену. Можна припустити, що NO, який утворюється при розкладі, разом з атомарним чи молекулярним киснем спричиняють реакцію горіння карбону відповідного носія.

Рентгенофазовий аналіз (рис. 3) показав, що всі каталізатори мають дуже дрібнодисперсну структуру. Тільки зразки, що горять, показали на рентгенограмах присутність фази CuO, в якій йони Cu частково заміщені на йони Co та Fe.

Таким чином, можна зробити висновок, що збільшення кількості активної маси покращує каталітичну активність. Попереднє окиснення КАВ Н₂О₂ та ННО₃ приводить до того, що нанесена оксидна маса ініціює реакцію горіння карбону носія. Методом термопрограмованої десорбції з мас-спектрометричною реєстрацією продуктів показано, що процесу горіння вугілля сприяє попереднє інтенсивне окиснення носія і формування поверхневих кисневмісних груп, які розкладаються з виділенням атомарного кисену або О₂.

РЕЗЮМЕ. Cu–Co–Fe оксидные катализаторы на косточковом активированном угле (КАУ) и модифицированном КАУ исследованы в реакции окисления СО. Предварительное окисление КАУ Н₂О₂ и ННО₃ приводит к тому, что углерод носителя с нанесенной оксидной фазой горит. Методом термопрограммированной десорбции с масс-спектрометрической регистрацией продуктов показано, что процессу горения углерода способствует предварительное интенсивное окисление носителя и образование поверхностных кислородсодержащих групп, которые разлагаются с выделением атомарного и молекулярного кислорода.

SUMMARY. Oxide Fe–Co–Cu catalysts supported on pit activated carbon (PAC) was studied in CO oxidation. Preoxidation of the PAC by Н₂О₂ and ННО₃ leads to the combustion of support's carbon in supported oxide catalysts during the catalytic process. The process of PAC's combustion is promoted by OH and other oxygen-containing surface groups, which are registered in TPD-spectra. Such groups appear on the surface of PAC during preoxidation.

1. *Тарковская И.А.* Окисленный уголь. -Киев: Наук. думка, 1981.
2. *Marjolein L., Toebe Jos A. van Dilen, Krijn P. de Jong* // J. Molecular Catal. A: Chemical. -2001. -**173**. -P. 75—98.
3. *Гончарук В.В., Камалов Г.Л., Ковтун Г.О., Яцимирский В.К.* Катализ. Механизмы гомогенного и гетерогенного катализа, кластерные подходы. -Киев: Наук. думка, 2002.
4. *Яцимирський В.К., Іщенко О.В., Гайдай С.В.* // Хімія, фізика та технологія поверхні. -2004. -Вип. 10. -С. 128—131.
5. *Ischenko E.V., Yatsimirsky V.K., Dyachenko A.G. et al.* // Polish J. Chem. -2008. -**82**. -P. 291—297.
6. *Markiv V., Belyavina N.* // Proc. 2nd Int. Sci. Conf. "Engineering and Functional Materials". -Lviv, 14—16 October 1997. -P. 260.
7. *Яцимирський В.К., Іщенко О.В., Гайдай С.В.* // Теорет. и эксперим. химия. -2005. -**41**, № 5. -С. 323—327.

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

Надійшла 24.10.2008

УДК 504.75 (477)

Б.А. Баран, Г.Т. Бубенщикова, В.М. Хрящевський

ВПЛИВ ЕЛЕКТРИЧНОГО ПОЛЯ НА КІНЕТИКУ ОКИСНО-ВІДНОВНИХ РЕАКЦІЙ ТА ПРОЦЕСІВ ГІДРОЛІЗУ

Досліджено вплив електричного поля на воду та кінетику хімічних реакцій у водних розчинах. Як модельні реакції вивчено окиснення тіоктової кислоти йодом та гідроліз крохмалю в присутності ферменту. В умовах досліду змінюються такі параметри води, як рН та електропровідність. Показано, що обробка води або розчинів електричним полем змінює кінетику реакцій; за ефективністю впливу електричного поля на воду розчини розміщуються в ряд: $K_2SO_4 > Na_2SO_4 > Li_2SO_4$.

Завдяки наявності низькоенергетичних водневих зв'язків вода є дуже чутливою до зовнішніх фізико-хімічних та енергоінформаційних впливів. Внаслідок цього вода є лабільною системою (іноді її навіть вважають нерівноважною [1]) з великою кількістю метастабільних станів і тому може легко змінювати форму структурних одиниць під дією зовнішніх факторів. Число можливих способів з'єднання тетраедричних молекул води між собою та різних конфігурацій рідких кристалів на їх основі не обмежено. Згідно з роботою [2] можливе структурне утворення $(H_2O)_{57}$ у формі додекаедричного тетраедру і об'єднання 16 таких структурних одиниць в єдиний конгломерат $(H_2O)_{912}$. Під впливом тих чи інших факторів кількість різноманітних квазікристалічних фракцій у воді може змінюватися.

У ході різних експериментів було виявлено, що магнітні та електричні поля діють як на воду, так і на розчинені в ній речовини. В роботі [3] це було показано на прикладі впливу постійного магнітного, електромагнітного та електричного полів на проростання квасолі у воді та в розчині мінеральних добрив.

У даній роботі досліджувався вплив електричного поля на воду та кінетику хімічних реакцій у водних розчинах. Для дослідів ми вибрали дві модельні реакції: окиснення тіоктової (ліпоєвої) кислоти йодом та деякі реакції гідролізу. Це зумовлено тим, що під дією магнітного поля швидкість окисно-відновних реакцій прискорюється, а реакцій гідролізу навпаки — сповільнюється, що пов'язано зі збільшенням потенціалу електролітичного розкладу води і, відповідно, зменшенням константи її дисоціації [4].

Опромінення води в окремих дослідах проводили за допомогою двох генераторів високочастотного електричного поля, які відрізнялися параметрами та конфігурацією поля (пристрої ВЕП-1 і ВЕП-2, рисунок).

Пристрій ВЕП-1 створює рівномірне електричне поле з постійним напрямком поширення. Електричне поле пристрою ВЕП-2 є нерівномірним з хаотичною зміною векторів. Нами були проведені досліди з впливу високочастотного електричного поля (110 кГц) при напрузі 10 кВ (ВЕП-1) на дистильовану воду. Тривалість експозиції — 40 хв. Дія такого поля на воду до певної міри

© Б.А. Баран, Г.Т. Бубенщикова, В.М. Хрящевський, 2009