

завершення процесу розкладу прекурсору і формування оксидної фази може приводити до часткового спікання активного поверхневого шару каталізатора і, відповідно до зменшення активності. Різна активність 10 % Mn-вмісних каталізаторів може також зумовлюватися формуванням різних за складом активних фаз (оксидів мангану), що утворюються під час термічного розкладу прекурсору, унаслідок відмінностей у взаємодії поверхні носіїв з кристалітами активної фази. Відомо, що об'ємний діоксид мангану MnO_2 , який утворюється внаслідок розкладу $Mn(NO_3)_2$, в ході подальшого прожарювання вище 580–620 °C частково втрачає кисень і переходить у Mn_2O_3 . У випадку нанесених каталізаторів температури перетворення $MnO_2 \rightarrow Mn_2O_3$ згідно з даними ДТА дещо нижчі й становлять від 510 до 620 °C.

Висновки. Проведене дослідження показало, що мангановмісні нанесені системи виявляють досить високу активність у багатоцикловому режимі роботи. Виявлено, що найвища активність системи 10 % Mn–ZSM-5 зумовлена температурними особливостями формування кристалітів активної фази.

1. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. – М., 1976. 2. Крылова А.Ю., Лапидус А.Л., Зукал А. и др. Влияние природы носителя на свойства Co-катализаторов синтеза углеводородов из CO и H_2 , подвергнутых предварительной термообработке в токе воздуха // Известия АН СССР. Сер. хим. – 1991. – №11. – С. 2450–2455. 3. Попова Н.М. Катализаторы очистки газовых выбросов промышленных производств. – М., 1991. 4. Проблемы теории и практики исследований в области

катали за / Под ред. В.А. Ройтера. – К., 1973. 5. Яцимирський В.К., Олексенко Л.П., Кузьмич І.В. та ін. Вплив природи прекурсору та температури формування нанесених Cu-ERI систем на їх активність у реакції окиснення CO // "Фізико-хімія конденсованих систем і міжфазних границь". Зб. наук. праць. – К., 2005. – Вип. 2. – С. 68-72. 6. Яцимирський В.К., Олексенко Л.П., Луценко Л.В. Вплив природи носія та умов формування Co-вмісних каталізаторів на їх активність у реакції окиснення CO // Український хімічний журнал. – 2003. – Т. 69, № 8. – С. 94-99. 7. Alekseev O.S., Nosova L.V., Ryndin Yu.A. Formation and properties of dispersed Pd particles over graphite and diamond // New Frontiers in Catalysis: Proc. 10th Intern. Congr. Catal., Budapest (Hungary) / Eds. L.Guczi, F.Solymosi, P.Tetenyi; – Amsterdam, 1992. – P. 837–847. 8. Bi Y., Lu G. Catalytic CO oxidation over palladium supported NaZSM-5 catalysts // Applied Catalysis B: Environmental. – 2003. – Vol. 41, № 3. – P. 279–286. 9. Gucci L., Horváth D., Pászti Z. et al. Effect of treatments on gold nanoparticles: Relation between morphology, electron structure and catalytic activity in CO oxidation // Catalysis Today. – 2002. – Vol. 72, № 1-2. – P. 101-105. 10. Jens W. Zeolites and catalysis // Solid State Ionics. – 2000. – Vol. 131, № 1-2. – P. 175-188. 11. Kerge H.G. Post-synthesis modification of microporous materials by solid-state reactions // Studies in surface science and catalysis. – 1997. – Vol. 105. – P. 1901–1948. 12. Kukovec A., Kónya Z., Mönster D. et al. UV–VIS investigations on Co, Fe and Ni incorporated into sol–gel SiO_2 – TiO_2 matrices // Journal of Molecular Structure. – 2001. – Vol. 563-564, № 1-3. – P. 403-407. 13. Regalbuto J.R., Zheng T., Miller J.T. The bifunctional reaction pathway and dual kinetic regimes in NO_x SCR by methane over mordenite catalysts // Catalysis Today. – 1999. – Vol. 54, № 4. – P. 495-505. 14. Рупан Р., Четяну І. Неорганическая химия. – М., 1972. 15. Schumacher B., Plzak V., Kinne M. et al. Highly active Au/ TiO_2 Catalysts for low-temperature CO oxidation: preparation, conditioning and stability // Catalysis letters. – 2003. – Vol. 89, № 1. – P. 109-114. 16. Wang X., Chen H.Y., Sachtler W.M.H. Catalytic reduction of NO_x by hydrocarbons over Co/ZSM-5 catalysts prepared with different methods // Applied Catalysis B: Environmental. – 2000. – Vol. 26, № 4. – L227-L239.

Надійшла до редколегії 06.11.05

УДК 541.128

О. Іщенко, д-р хім. наук,
Е. Прилуцький, д-р хім. наук,
А. Яцимирський, канд. хім. наук,
С. Гайдай, канд. хім. наук,
Т. Шкода, асп.

SiC ЯК НОСІЙ ДЛЯ ОКСИДНИХ Cu-Co-Fe КАТАЛІЗАТОРІВ РЕАКЦІЇ ОКСИДННЯ CO

Вивчено каталітичну активність і поверхневі властивості нанесених на карбід кремнію Cu-Co-Fe оксидних каталізаторів реакції окиснення CO. Установлено, що в зразку з 10 % мас. активної фази спостерігається максимальна каталітична активність. Термодесорбційні дослідження показали, що підвищення каталітичної активності корелює зі збільшенням кількості низькотемпературної α_2 -форми CO_2 .

The catalytic activity and surface properties of supported on silicon carbide Cu-Co-Fe oxide catalysts in the reaction of CO oxidation is studied. It is determined, that for the sample with 10 % mass of active phase maximum catalytic activity is observed. Thermodesorption investigations have been shown, that increase of catalytic activity correlates with increasing of quantity of the low-temperature α_2 -form of CO_2 .

Вступ. Каталітичне окиснення CO – це екологічно важлива реакція, яка може широко використовуватися в промисловості для очищення газів від домішок. Також вона є зручною для вирішення різних теоретичних питань, зокрема встановлення загальних закономірностей процесів глибокого окиснення в газовій фазі за участю молекулярного кисню. Пошук носіїв для каталізаторів, які б не зменшували активність об'ємних зразків, є актуальним питанням. Карбід кремнію, дякуючи високій твердості, хімічній стійкості та зносостійкості широко використовують у техніці напівпровідників, для виготовлення нагрівачів високотемпературних електропечей опору, а також для виготовлення різних деталей хімічних і металургійних приладів, які працюють у важких умовах високих температур [1]. Цікавим було випробувати його як носій для каталізаторів реакції окиснення CO.

Раніше [4; 5] вивчалися Cu-Co-Fe оксидні каталізатори, які показали високу активність. Тому метою даної роботи було дослідження нанесених на карбід кремнію Cu-Co-Fe оксидних каталізаторів реакції окиснення CO.

Об'єкти й методи дослідження. Зразки готували наступним чином. Задану кількість металів (мас.%): Cu-90,25; Co-4,75; Fe-5,00 розчиняли в азотній кислоті (ос. ч.). Отриманим розчином просочували карбід крем-

нію з подальшим випаровуванням, висушуванням протягом 8 год при температурі 120 °C та формуванням каталізатора в реакційному середовищі. Кількість активної маси змінювали від 1 до 20 мас. %.

Каталітичну активність зразків у реакції окиснення монооксиду вуглецю молекулярним киснем вимірювали на установці проточного типу при атмосферному тиску з хроматографічним аналізом реакційної суміші. Реакційна суміш складалася з 20 % O_2 , 2 % CO та 78 % He. Мірою каталітичної активності була температура 100 %-го перетворення CO в CO_2 (t^{100}).

Питому поверхню вивчали за низькотемпературною адсорбцією аргону.

Стан поверхні каталізаторів досліджували термодесорбційним методом із мас-спектрометричною реєстрацією частинок, що десорбуються. Після проведення каталітичного експерименту знімали термодесорбційний (ТД) спектр.

Рентгенофазовий аналіз проводили на автоматичному дифрактометрі з використанням фільтрованого $CoK\alpha$ випромінювання. Дифракційні спектри обробляли методом повнопрофільного аналізу з використанням оригінального пакету прикладних програм.

Результати та їх обговорення. Для каталізаторів, що отримані нанесенням активної маси на карбід крем-

нію спостерігалась типова залежність ступеня перетворення CO в CO₂ від температури, для яких спостерігається гістерезис проти годинникової стрілки. Наявність гістерезису для досліджених зразків пояснюється перебігом реакції окиснення CO за гетерогенно-гомогенним механізмом [6]. При підвищенні температури відбувається перехід від низькоактивного у високоактивний стан, який супроводжується виходом реакції окиснення CO в об'єм. Низькоактивний стан відповідає чисто гетерогенному перебігу процесу. Можливість перебігу реакції в об'ємі газової фази можна пояснити наявністю на поверхні слабо хемосорбованих фрагментів, які у своєму складі мають водень [6]. Ці радикали і є ініціаторами перебігу реакції окиснення CO в об'ємі газової фази за ланцюговим механізмом.

На рис. 1 наведено характерний ТД спектр для цих зразків. Для всіх даних зразків спостерігається пік H₂O симетричної форми з максимумом (T_m) до 200 °С. Це підтверджує механізм появи гістерезису на залежності ступеня перетворення від температури [6].

Значення питомої поверхні для цих зразків становлять близько 3 м²/г.

Для каталізаторів з кількістю активної фази більшою ніж 5 % мас. спостерігається пік мономолекулярного кисню з $T_m = 670$ °С. Аналогічний пік спостерігався і для масивного CuO [4; 5]. У роботах [5; 6] було показано, що CO хемосорбується на поверхні оксидних каталізаторів у чотирьох формах. Для вивчених у нашій роботі зразків на ТД-спектрах знайдено асиметричні піки CO₂. Це свідчить про молекулярну десорбцію CO₂ з поверхні зразків. За температурами максимумів піків можна виділити такі форми:

α_3 -форма $\equiv E_d = 150\text{--}210$ кДж/моль, ($T_m = 200\text{--}300$ °С)

α_4 -форма $\equiv E_d > 210$ кДж/моль, ($T_m > 300$ °С)

Для α_3 -форми CO₂ спостерігається низько- та високо-температурні піки. Порівняння відносних кількостей низько та високо температурних α_3 -форм CO₂ для вивчених зразків показало, що кількість низькотемпературної α_3 -форми корелює з каталітичною активністю. Температури 100 % перетворення для вивчених зразків більші, ніж для об'ємних. Оскільки на об'ємних Cu-Co-Fe оксидних каталізаторах, на відміну від нанесених на карбід кремнію, CO₂ адсорбується в α_2 -формі, яка має меншу енергію активації десорбції [4; 5].

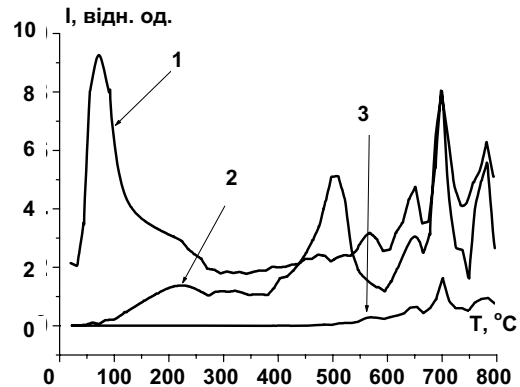


Рис. 1. ТД спектр H₂O, O₂ та CO₂ з поверхні для зразка з нанесеними 10 % мас. активної фази на карбіді кремнію, де: 1– H₂O; 2 – CO₂; 3 – O₂

Таблиця 1. Температури 100 %-го перетворення (t^{100}), питомі поверхні ($S_{\text{пит}}$) і температури максимумів десорбційних піків CO₂ (T_m CO₂) для Cu-Co-Fe оксидних каталізаторів, нанесених на карбід кремнію

Кількість нанесеної акт. маси, мас. %	$S_{\text{пит}}$, м ² /г	t^{100} , °С	T_m CO ₂		
			α_3	α_4	α_4
5	2,1	80 % перетв.	–	292	487
10	2,4	161	210	300	516, 705, 793
15	3,1	206	210	290	578, 688
20	4,5	184	200	300	–

Можна припустити, що α_3 -форма ($E_d=150\text{--}200$ кДж/моль) відповідає більш міцно зв'язаній карбонатній структурі, що реалізується за рахунок двоточкової адсорбції, яка утворюється при взаємодії CO з хемосорбованим киснем та сусіднім атомом кисню ґратки. α_4 -форма спостерігається на ТД-спектрах разом з α_3 -формою за високих температур і, на нашу думку, не бере участі в каталітичному процесі. Можливо, ця форма хемосорбованого CO₂ утворюється при взаємодії CO з киснем ґратки з утворенням відносно дещо міцнішого карбоксилатного комплексу, в якому атом карбону координований до кисню ґратки.

При порівнянні ТД спектрів зразків з нанесеними 5, 10, 15 та 20 мас. % активної фази на карбіді кремнію та масивного CuO спостерігається відповідність T_m десорбції CO₂ з поверхні.

Рентгенофазовий аналіз показав, що при нанесенні Cu-Co-Fe оксидної системи на SiC на поверхні утворюється фаза CuO, в якій атоми Cu частково заміщені на Co та Fe. Ця фаза є основою для активних центрів, на яких CO₂ хемосорбується в α_3 -формі.

Висновки. Для об'ємних Cu-Co-Fe оксидних каталізаторів було показано [5; 6], що для високої каталітичної активності необхідна присутність фази Cu₂(OH)₃NO₃, яку

не було знайдено для вивчених зразків. З цим пов'язане зниження каталітичної активності нанесених на карбід кремнію зразків порівняно з масивними Cu-Co-Fe оксидними каталізаторами.

Таким чином, вивчення Cu-Co-Fe системи, нанесеної на SiC, 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 міцніше зв'язані комплекси, які десорбуються за більш високих температур, що й приводить до пониження каталітичної активності.

1. Гнесин Г.Г. Карбидокремниевые материалы. – М., 1977. 2. Іщенко О.В. Мас-спектрометрія : Навч. посіб. для магістрів хімічного факультету. – К., 1998. – С. 45. 3. Крылов О.В. Гетерогенный катализ. – М., 2004. – С. 679. 4. Яцимирский В.К., Іщенко О.В., Гайдай С.В. Стан поверхні оксидної Fe-Co-Cu системи в реакції окиснення CO // Укр. хім. журн. – 2003. – Т. 69, № 4. – С. 98–100. 5. Яцимирский В.К., Максимов Ю.В., Суздаев И.П., Іщенко О.В., Захаренко Н.И., Гайдай С.В. Физико-химические свойства и каталитическая активность оксидных Fe-Co-Cu катализаторов в реакции окисления CO // Теорет. и эксперим. химия. – 2003. – Т. 39, № 6. – С. 70–72. 6. Яцимирский В.К., Іщенко О.В., Гайдай С.В. Температурный гистерезис в реакции окисления CO на сложных оксидных катализаторах // Теорет. И эксперим. химия. – 2005. – Т. 41, № 5. – С. 323–327.

Надійшла до редколегії 12.12.06