

На правах рукописи

ДИДЕНКУЛОВА ИРИНА ИВАНОВНА

**СИНТЕТИЧЕСКИЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ
КАТАЛИЗАТОРЫ ОКИСЛЕНИЯ СО В СО₂:
КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ**

02.00.04 – Физическая химия

А в т о р е ф е р а т

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Нижний Новгород – 2008

Работа выполнена в лаборатории химической кинетики Научно-исследовательского института химии Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор Александров Ю.А.

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор Зеленцов С.В.

доктор химических наук, профессор Яблоков В.А.

Ведущая организация

Институт химии высокочистых веществ РАН (г. Н. Новгород)

Защита состоится « 10 » февраля 2009 г. в 10-00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.166.08 по химическим наукам в Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского по адресу:
603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 2

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского

Автореферат разослан « 30 » декабря 2008 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор химических наук, профессор



Сулейманов Е.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы диссертации

В настоящее время в атмосфере содержится $5 \cdot 10^8$ т СО и ежегодно в результате деятельности человека добавляется еще примерно 20-30%. По суммарной массе СО занимает первое место среди газов-загрязнителей и входит в состав фотохимического смога, загрязняющего воздух в крупных городах с развитой промышленностью и большим количеством транспорта. Для крупных городов характерно превышение ПДК оксида углерода в 20-30 раз (ПДК для СО составляет 0.05 мг/м^3). Разработка катализаторов окисления СО до СО₂ представляет собой важную научную и прикладную проблему. Реакции каталитического окисления СО посвящены многочисленные исследования, так как ее, с одной стороны, рассматривают как модельную для изучения механизма гетерогенно-каталитического процесса, а с другой, она имеет большое практическое значение для решения проблемы техногенного загрязнения окружающей среды.

В настоящее время известны многочисленные каталитические системы окисления СО в СО₂ на основе благородных металлов, оксидов переходных и непереходных металлов, многокомпонентные системы со структурой перовскитов и шпинелей, ВТСП-материалов, окисляющие СО в избытке водорода, в присутствии оксидов азота и углеводородов. В качестве носителей для катализаторов в промышленности используются зернистые, гранулированные и волокнистые материалы, металлические сотовые носители с высокой механической прочностью и теплопроводностью. Перспективным носителем считается пористая керамика, преимуществом которой является возможность блочного изготовления, что существенно расширяет спектр технологического применения катализаторов на ее основе.

Используемые в промышленности нанесенные катализаторы имеют ряд недостатков: как правило, они дороги, сложны в приготовлении и требуют существенного расхода активных, причем, дорогих компонентов. Поэтому поиск оптимальных каталитических систем остается актуальным. В настоящее время очень важным направлением является разработка катализаторов, не содержащих благородных металлов, нанесенных на пенокерамические носители.

Учитывая вышеизложенное, работа по созданию новых каталитических систем для окисления СО в СО₂, не содержащих благородные металлы, способных нейтрализовать техногенные выбросы промышленных предприятий, является своевременной и актуальной задачей.

Цели диссертационной работы

Основной целью работы является – получение эффективных нанесенных катализаторов окисления СО методом газофазного термического разложения β-дикетонатов переходных металлов в вакууме на оригинальные керамические носители. Для достижения указанной цели были поставлены следующие задачи:

1. Синтез керамических носителей для катализаторов окисления СО в СО₂, имеющих инертную и активную матрицу, термоустойчивых в широком интервале температур.

2. Синтез ряда монометаллических и биметаллических катализаторов окисления СО на основе новых синтетических керамических носителей методом газофазного термического разложения в вакууме (CVD) в статических условиях ацетилацетонатов переходных металлов M(acac)_n: M=Zr (n=4), Fe, Cr (n=3), Cu, Mn, Co (n=2) и гексафторацетилацетоната никеля Ni(hfacac)₂.

3. Сравнение каталитической активности катализаторов, полученных методами газофазного термического разложения и методом пропитки.

4. Исследование зависимости активности разработанных катализаторов от природы металла и носителя в реакциях окисления СО в присутствии и отсутствии кислорода воздуха импульсным газо-хроматографическим методом, определение кинетических и активационных параметров реакции окисления СО в СО₂ на исследованных катализаторах. Построение рядов активности.

Научная новизна и основные положения, выносимые на защиту

Впервые разработаны и термогравиметрическим, рентгенофазовым и ИК-спектроскопическим методами изучены оригинальные керамические носители катализаторов окисления СО, имеющие разные матрицы: инертную, полученную на основе экологически чистого продукта – природной глины, термоустойчивую до 1000°С (носитель I) и активную, полученную с применением отходов гальванического производства (носитель II), термоустойчивую до 760°С.

Впервые методом газофазного термического разложения (CVD) β-дикетонатов переходных металлов M(acac)_n: M = Zr (n=4), Fe, Cr (n=3), Cu, Mn, Co (n=2) и гексафторацетилацетоната никеля Ni(hfacac)₂ в вакууме в статических условиях получены моно- и биметаллические катализаторы окисления СО в СО₂ на керамических носителях различной природы: инертной и активной. Проведены систематические исследования по изучению сравнительной активности полученных катализаторов импульсным газо-хроматографическим методом.

Обнаружен синергетический эффект на биметаллических Co-Cu и Cu-Ni катализаторах на основе носителя I и на Co-Ni катализаторе на носителе II. Обнаружен антагонизм на Mn-Ni катализаторе на основе носителя I.

Установлена корреляционная зависимость между каталитической активностью разработанных катализаторов и энергиями связи металл-кислород.

Выдвинуто предположение о том, что кислород из кристаллической решетки оксидов, входящих в состав глины, принимает участие в реакции окисления СО в СО₂.

Установлено, что реакция окисления СО на катализаторах на основе инертного носителя I протекает одновременно по «слитному» (Ленгмюра-Хиншельвуда) и «раздельному» (Марса-Ван-Кревелена) механизмам, а на катализаторах на основе активного носителя II – преимущественно по «слитному».

Обнаружен кинетический компенсационный эффект в реакции каталитического окисления СО в СО₂ для исследованных катализаторов.

Практическая значимость результатов работы

Разработаны и исследованы два новых керамических носителя, один из которых инертный, полученный на основе экологически чистого продукта – природной глины типа «монтмориллонит», термоустойчивый до 1000°C (носитель I), другой – активный, полученный с применением отходов гальванического производства (носитель II), термоустойчивый до 760°C.

На основании данных термогравиметрического и рентгенофазового анализа установлена оптимальная температура предварительного прокаливания керамических носителей. Результаты термогравиметрического анализа показывают, что активный носитель II можно использовать только до 760°C, при более высоких температурах он начинает плавиться.

Методом газофазного термического разложения β -дикетонатов переходных металлов в вакууме получено 23 катализатора, и показана их высокая каталитическая активность в реакции окисления CO в CO₂. Лучшие результаты показали медь-содержащие катализаторы.

Результаты проведенной работы свидетельствуют о перспективности предложенных катализаторов, нанесенных на синтетическую пористую керамику, для внедрения их в промышленность. Кроме того, результаты проведенной работы по исследованию кинетики реакции окисления кислородом воздуха импульсным газо-хроматографическим методом могут использоваться в учебных спецкурсах по химической кинетике и гетерогенному катализу.

Апробация работы и публикации

Основные материалы диссертации представлены на 8 Всероссийских и 9 Международных конференциях по катализу в химии и химической технологии, актуальным проблемам естествознания, промышленной и экологической безопасности, новым материалам и технологиям и опубликованы в Сборниках тезисов и докладов. По теме диссертации опубликовано 9 статей в журналах Общей и Прикладной химии, Вестнике Нижегородского университета им. Н.И.Лобачевского, в журнале «Аналитика и контроль», получено 1 авторское свидетельство, 1 патент и положительное решение на заявку на еще 1 патент.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, трех глав, основных результатов, списка литературы, содержащего 140 наименований, и работ автора по теме диссертации. Общий объем диссертации составляет 126 страниц. Работа содержит 9 таблиц и 31 рисунок.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Каталитическое окисление СО

В первой главе приводится обзор современных каталитических систем для окисления СО в СО₂. В разделе 1.1 рассматриваются катализаторы, не содержащие благородные металлы. Из анализа литературных данных видно, что достаточно подробно исследовано окисление СО на интерметаллидах состава SmCo₅, Al₃M, где M= Gd, Y; CdTe, (BTCП) Y–Ba–Cu-оксидных системах и оксидах металлов со структурами перовскитов и шпинелей. Синтез этих соединений является достаточно сложным процессом, а содержание элементов в соединениях велико, что увеличивает стоимость готового катализатора. Вместе с тем, в литературе есть данные по нанесенным катализаторам, используемым для глубокой очистки водородсодержащего газа от примесей СО, которые не уступают по активности интерметаллидам и оксидам металлов, но более просты в изготовлении и не требуют большого расхода активных компонентов. Поэтому разработка оптимальных нанесенных каталитических систем без применения благородных металлов, способных нейтрализовать техногенные выбросы промышленных предприятий, является своевременной и актуальной задачей.

В разделе 1.2 рассматриваются катализаторы, содержащие благородные металлы. Подчеркивается их эффективность, при этом некоторые нанесенные катализаторы были намного активнее чистых металлов, что связано с наличием «размерного эффекта». Обнаружено, что «размерный эффект» может иметь как положительный (скорость реакции увеличивается при уменьшении размера нанесенных металлических частиц), так и отрицательный характер (скорость уменьшается). Это явление значительно снизило стоимость некоторых катализаторов. Использование благородных металлов для приготовления катализаторов ставит вопрос об их утилизации и применении дополнительных процессов и оборудования для извлечения активного компонента. Таким образом, использование благородных металлов в каталитических системах связано с большими материальными затратами, что ограничивает их использование для решения проблем нейтрализации техногенных выбросов промышленных предприятий.

В разделе 1.3 анализируются носители для катализаторов окисления монооксида углерода. Результаты исследований последних лет показывают перспективность применения блочных носителей для катализаторов, спектр действия которых намного шире, чем у традиционно предлагаемых монокристаллических систем. Поэтому разработка катализаторов окисления с более низкими рабочими температурами, с применением в качестве носителей недорогих материалов с развитой удельной поверхностью и возможностью изготовления блочного катализатора, и использование в качестве активного компонента соединений переходных металлов, представляется весьма актуальной задачей.

Раздел 1.4 посвящён анализу механизмов реакции окисления СО, протекающих на поверхности катализатора. Описаны два основных механизма: «слипный» (Ленгмюра-Хиншельвуда), который протекает при низких температурах (до 200°С) и «раздельный» (Марса-Ван-Кревелена или Ридила-Или), который

реализуется при более высоких температурах. Однако в последнее время в литературе появились данные о протекании реакции окисления по отдельному механизму и при низких температурах.

Проведённый анализ литературных данных позволил сформулировать основные направления работы: поиск новых керамических носителей и каталитических систем, не содержащих благородные металлы, позволяющих эффективно окислять монооксид углерода в диоксид.

2. Экспериментальная часть

Во второй главе описаны методы получения керамических носителей и катализаторов на керамических носителях, методики определения физико-химических характеристик носителей и катализаторов с использованием современных методов физико-химического анализа: термогравиметрического (ТГА), рентгенофазового (РФА), ИК-спектроскопического (ИК) и рентгенофлуоресцентного (РФЭА).

Описана методика изучения каталитической активности полученных катализаторов импульсным газо-хроматографическим методом. Конверсия CO в CO₂ определялась по концентрации CO₂ методом абсолютной калибровки.

3. Результаты экспериментов и их обсуждение

В третьей главе приводятся результаты, полученные с использованием разработанных катализаторов, и их обсуждение.

3.1. Изучение физико-химических свойств синтетических керамических носителей и катализаторов.

Состав керамических носителей и их характеристики приведены в табл. 1. Разработанные носители обладают средней плотностью, развитой удельной поверхностью, высокой механической прочностью, пористостью и низкой влагонасыщаемостью.

Для анализа максимально возможных рабочих температур катализаторов была изучена стабильность керамических носителей I и II. Для этого в интервале температур 35–900°C были сняты термограммы их свежеприготовленных и отожжённых образцов. Термограмма керамического носителя I, отожжённого при 600°C в течение 2 ч, показала, что во всем интервале температур (35–900°C) убыль массы не превышала 0.25%, что свидетельствует о завершении процесса формирования структуры керамики и правильности выбранного режима термообработки синтезированных керамических носителей, работающих при температурах 800°C и выше. Термограмма отожжённого керамического носителя II не отличалась от термограммы носителя I, но после 760°C заметно его плавление, что ограничивает применение этого носителя для приготовления высокотемпературных катализаторов. Таким образом, показано, что процесс формирования структуры керамического носителя завершается при 600°C.

Состав и свойства керамических носителей

№ носителя	Основной наполнитель носителя	Плотность ρ , г/см ³	Влагонасыщенность за 10 сут. в %	Удельная поверхность $S_{уд}$, м ² /г	Механическая прочность на сжатие, кг/см ²	Пористость, %	Средний размер пор $r_{ср}$, нм
I	Природная глина ^{а)}	0.51	3.5 %	60.0	30.0	76	51
II	Шлам ГАЗ ^{б)}	0.65	2.5 %	41.4	10.8	67	50

Обозначения в таблице: а) глина типа «монтмориллонит»;

б) Шлам ГАЗ – отходы гальванического производства нижегородского автозавода (ОАО ГАЗ) в % : Cr^{3+} - 0,017; Fe^{2+} , Fe^{3+} - 4,5; Mn^{2+} - 0,01; Zn^{2+} - 4,5; PO_4^{3-} - 22,37; P_2O_5 - 16,72; Cu^{2+} - 0,01; Ni^{2+} - 0,87; SO_4^{2-} - 0,9; Cl^- - 0,9.

Для установления фазового состава был проведен рентгенофазовый анализ отожженного носителя I. Дифрактограмма образца, а также теоретические дифрактограммы для ряда твердых растворов приведены на рис. 1.

Дифрактограмма отожженного носителя I свидетельствует о его высокой степени кристалличности. Основные рефлексы керамического носителя I относятся к тригонально-ромбоэдрической решетке SiO_2 (α -кварца) и гексагональной решетке тридимита SiO_2 , решеткам алюмосиликата, муллита, оксида железа и фосфата алюминия.

Полученные данные хорошо согласуются с составом керамического носителя I, так как при его синтезе использовалась природная глина, и кристаллические фазы алюмосиликата, кварца, тридимита и муллита входили в ее состав, а фаза $AlPO_4$ образовалась в носителе I при ее синтезе.

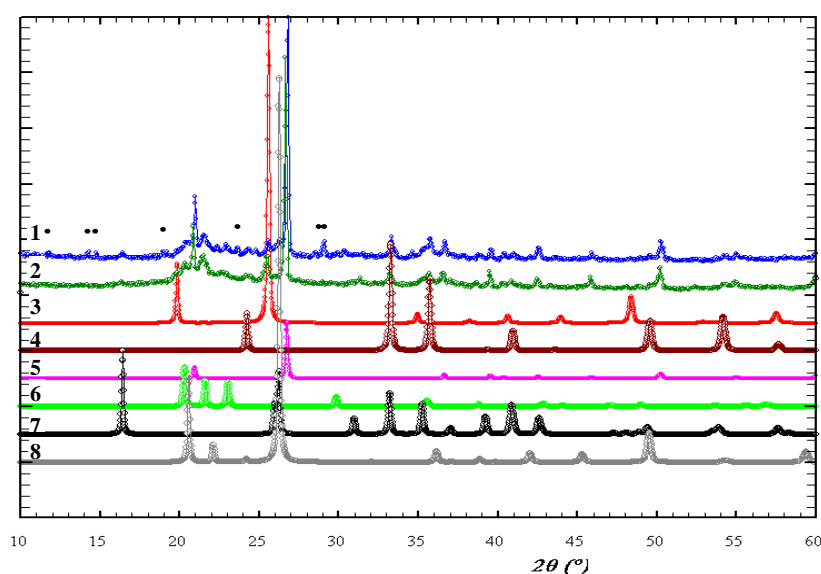


Рис. 1. Дифрактограмма катализатора Co-Cu на носителе I (1) и самого носителя I (2). Теоретические дифрактограммы по данным базы ICSD: 3 - алюмосиликат $AlSiO_6$, 4 - Fe_2O_3 , 5 - SiO_2 (α -кварц), 6 - SiO_2 (тридимит), 7 - $Al_{2,35}Si_{0,64}O_{4,82}$ (муллит), 8 - $AlPO_4$. Знаком ● помечены неиндексированные пики.

Дифрактограмма носителя II, ввиду сложности химического состава, представляет собой большой набор пиков, свидетельствующих о смеси кристаллических веществ.

Чтобы убедиться в том, что в составе носителя I присутствует кварц, о чем свидетельствует дифрактограмма РФА, был получен ИК-спектр кварца, который затем был сопоставлен с ИК-спектрами отожженных носителей I и II. Показано, что все полосы поглощения, соответствующие кварцу, присутствуют в ИК-спектре носителя I и отсутствуют в спектре носителя II.

ИК-спектр носителя II (рис. 2) содержит две полосы в области $400\text{--}700\text{ см}^{-1}$ ($572,38\text{ см}^{-1}$ и $668,34\text{ см}^{-1}$), характерные для сложных оксидов со структурой перовскита. Высокочастотную полосу ($668,34\text{ см}^{-1}$) обычно приписывают колебаниям связи М-О для металла в октаэдрической координации. Низкочастотная полоса относится к колебаниям валентных связей $M^I\text{-O-M}^{II}$. Лучшее разрешение спектра носителя II (рис. 2) связано с его меньшей пористостью, чем у носителя I.

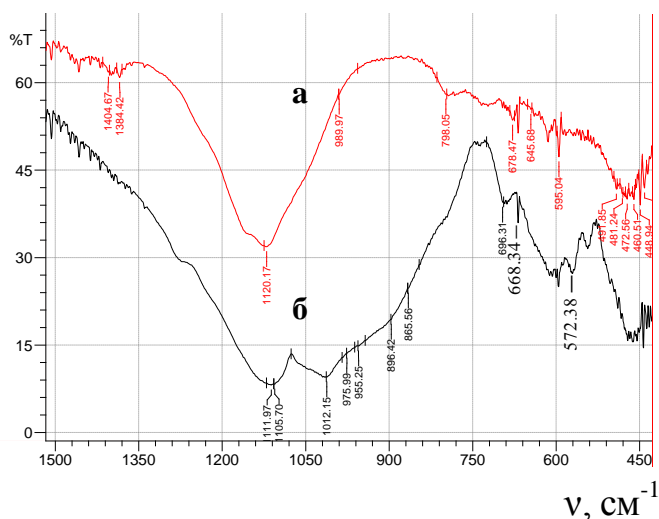


Рис. 2. ИК-спектры синтетической пенокерамики: носителя I (а) и носителя II (б).

Нанесение активных металлов на керамические носители не изменяет вида ИК-спектров, что является следствием их низкого содержания (менее 5%). Таким образом показано, что керамические носители I и II, отожженные при 600°C в дальнейшем при повышении температуры не претерпевают существенных изменений, термически устойчивы до 1000°C и 760°C соответственно, и имеют высокую степень кристалличности.

3.2 Сравнение каталитической активности катализаторов окисления CO в CO₂ кислородом воздуха.

С целью обеспечения равномерного распределения активного компонента на полученные носители методом газофазного термического разложения в вакууме (CVD) были нанесены твердофазные продукты термораспада ацетилацетонатов переходных металлов ($M = \text{Cu}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Zr}, \text{Fe}, \text{Cr}$), и гексафторацетилаце-

тоната никеля $\text{Ni}(\text{hfacac})_2$. Условия приготовления и обработки катализаторов приведены в табл. 2 и 3.

Известно, что термораспад β -дикетонатов металлов дает сложные композиционные металлоуглеродные покрытия, содержащие металлы, их оксиды, карбиды и несвязанный углерод. Все покрытия прогревались в течение 1 ч при 600°C для перевода металлов в оксидную форму и удаления несвязанного углерода.

Таблица 2.
Состав катализаторов окисления CO в CO_2 , полученные методом CVD, условия их приготовления и обработки.

№	Состав катализатора	Обозначение	Источник металла	Условия нанесения
1	Носитель I + 3% Co	Co/I	$\text{Co}(\text{acac})_2$	320°C , 2 ч
2	Носитель I + 3% Mn	Mn/I	$\text{Mn}(\text{acac})_2$	400°C , 1 ч
3	Носитель I + 3% Zr	Zr/I	$\text{Zr}(\text{acac})_4$	350°C , 2 ч
4	Носитель I + 3% Fe	Fe/I	$\text{Fe}(\text{acac})_3$	400°C , 1 ч
5	Носитель I + 3% Cr	Cr/I	$\text{Cr}(\text{acac})_3$	400°C , 1 ч
6	Носитель I + 3% Ni	Ni/I	$\text{Ni}(\text{hfacac})_2$	350°C , 1 ч
7	Носитель I + 3% Cu	Cu/I	$\text{Cu}(\text{acac})_2$	350°C , 1 ч
8	Носитель I + 3% Mn + 3% Ni	Mn-Ni/I	$\text{Mn}(\text{acac})_2$ $\text{Ni}(\text{hfacac})_2$	400°C , 1 ч
9	Носитель I + 3% Mn + 3% Cu	Mn-Cu/I	$\text{Mn}(\text{acac})_2$ $\text{Cu}(\text{acac})_2$	400°C , 1 ч
10	Носитель I + 3% Cu + 3% Ni	Cu-Ni/I	$\text{Cu}(\text{acac})_2$ $\text{Ni}(\text{hfacac})_2$	350°C , 1 ч
11	Носитель I + 3% Co + 3% Cu	Co-Cu/I	$\text{Co}(\text{acac})_2$ $\text{Cu}(\text{acac})_2$	300°C , 2 ч
12	Носитель I + 3% Co + 3% Ni	Co-Ni/I	$\text{Co}(\text{acac})_2$ $\text{Ni}(\text{hfacac})_2$	320°C , 1 ч
13	Носитель II + 3% Co	Co/II	$\text{Co}(\text{acac})_2$	320°C , 2 ч
14	Носитель II + 3% Mn	Mn/II	$\text{Mn}(\text{acac})_2$	400°C , 1 ч
15	Носитель II + 3% Zr	Zr/II	$\text{Zr}(\text{acac})_4$	350°C , 2 ч
16	Носитель II + 3% Fe	Fe/II	$\text{Fe}(\text{acac})_3$	400°C , 1 ч
17	Носитель II + 3% Cr	Cr/II	$\text{Cr}(\text{acac})_3$	430°C , 1 ч
18	Носитель II + 3% Ni	Ni/II	$\text{Ni}(\text{hfacac})_2$	350°C , 1 ч
19	Носитель II + 3% Cu	Cu/II	$\text{Cu}(\text{acac})_2$	300°C , 1 ч
20	Носитель II + 3% Mn + 3% Ni	Mn-Ni/II	$\text{Mn}(\text{acac})_2$ $\text{Ni}(\text{hfacac})_2$	400°C , 1 ч
21	Носитель II + 3% Mn + 3% Cu	Mn-Cu/II	$\text{Mn}(\text{acac})_2$ $\text{Cu}(\text{acac})_2$	400°C , 1 ч
22	Носитель II + 3% Cu + 3% Ni	Cu-Ni/II	$\text{Cu}(\text{acac})_2$ $\text{Ni}(\text{hfacac})_2$	350°C , 1 ч
23	Носитель II + 3% Co + 3% Ni	Co-Ni/II	$\text{Co}(\text{acac})_2$ $\text{Ni}(\text{hfacac})_2$	300°C , 1 ч

Было проведено сравнение каталитической активности полученных катализаторов в импульсной микрокаталитической системе. Для возможности сравнения конверсии (α) использовали примерно одинаковое время контакта: 0.7–0.8 с. Все катализаторы предварительно прогревали в реакторе в течение 3 ч при

500°C в потоке гелия для достижения стационарной каталитической активности катализаторов и удаления адсорбированных CO₂ и H₂O. Выход на стационарное состояние для всех катализаторов наблюдался после 2-3 посадок рабочей смеси CO-воздух в каталитическую систему.

Для расчета кинетических параметров реакции окисления CO в CO₂ в импульсной каталитической системе использовалось уравнение

$$\ln[1/(1-\alpha)] = -E_a^{\text{каж}}/(RT) + \ln k_0.$$

Расчет кинетических параметров реакции по этому уравнению возможен при выполнении следующих условий: отсутствие хроматографического разделения реагентов на катализаторе, первом суммарном порядке изучаемой реакции, отсутствие влияния диффузионных факторов на процесс.

Таблица 3.

Состав катализаторов окисления CO в CO₂, полученных традиционным методом: пропиткой или введением в состав, условия их приготовления и обработки

№	Состав катализатора	Обозначение	Источник металла	Метод нанесения	Условия нанесения
1	Носитель I + 3%Co	Co/I	Co(асас) ₂ в ацетоне	Пропитка носителя раствором	на воздухе 20°C
2	Носитель II + 3%Co	Co/II	Co(асас) ₂ в ацетоне	Пропитка носителя раствором	на воздухе 20°C
3	Носитель II + 7,5% CuO	Cu/II	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O водный раствор	Пропитка носителя раствором	на воздухе 20°C
4	Носитель II+ 7,5% CuO	Cu/II	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	Введение в состав носителя	на воздухе 20°C
5	Носитель II+ 7,5% CuO	Cu/II	(CH ₃ COO) ₂ Cu в ацетоне	Пропитка носителя раствором	на воздухе 20°C

Было установлено, что хроматографическое разделение исходных веществ и продуктов реакции при комнатной температуре и при 500°C на всех катализаторах отсутствует.

Линейный характер зависимости конверсии CO (α) от скорости потока газа носителя (F) в координатах $\ln(1/1-\alpha)=f(1/F)$ при постоянной массе катализатора и температуре свидетельствует о первом суммарном порядке реакции. Так как в применяемой нами рабочей смеси содержится большой избыток кислорода (2.6 об.% CO и 20 об.% O₂), реакция окисления CO на исследуемых катализаторах, имеет нулевой порядок по кислороду и первый – по CO.

Независимость степени превращения CO от скорости потока при $F \geq 0.5$ мл/с при постоянной температуре и времени контакта позволяет пренебречь влиянием внешнедиффузионного торможения на процесс окисления.

Независимость конверсии CO в реакции окисления на полученных катализаторах при постоянной температуре и массе катализатора от его дисперсии в интервале 0.2–0.8 мм позволяет пренебречь влиянием внутренних диффузионных факторов на процесс окисления.

Таким образом, были определены, а потом заданы условия и параметры проведения реакции окисления на импульсной микрокаталитической установке.

Эти условия следующие: скорость газа носителя 0.5 мл/с, дисперсия катализаторов 0.3–0.5 мм, концентрация CO и O₂ в реакционной смеси составляет 2.6 и 20.0 об.% соответственно, время контакта для всех катализаторов 0.7–0.8 с.

Условия кинетических экспериментов и активационные параметры гетерогенно-каталитического окисления CO кислородом воздуха на катализаторах на основе носителя I, полученных методом CVD, приведены в табл. 4. Расчет кажущейся энергии активации проводился до 50%-ной конверсии в области отсутствия побочных реакций при протекании процесса в кинетическом режиме, о чем свидетельствуют величины полученных энергий активации.

Сам носитель I обладает слабой каталитической активностью в реакции окисления CO: для него начало конверсии наблюдается при 450°C, а 50%-ная конверсия – при 810°C (рис. 3) Носитель II имеет сложный вид зависимости конверсии от температуры. У него конверсия начинается при 220°C, в интервале температур 300-700°C колеблется от 40 до 47%, а при дальнейшем повышении температуры резко растет.

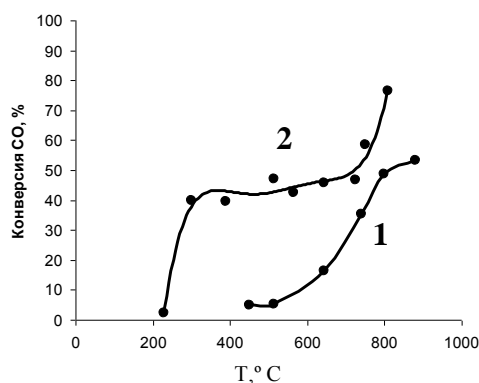


Рис. 3. Сравнение каталитической активности носителей I и II в импульсной системе в присутствии кислорода воздуха ($F=0.5\text{ см}^3/\text{с}$, фракция 0.3-0.5 мм).

1 – носитель I; 2 – носитель II.

Это явление может быть обусловлено сменной степени окисления переходных металлов, входящих в состав носителя, и наличием на поверхности носителя перовскито-подобных структур, обнаруженных ИК-спектроскопическим методом, которые являются активными катализаторами окисления CO. Однако, на поверхности перовскитов имеются не только центры окисления, но и центры протекания побочных реакций, которые в интервале 300-600°C могут прочно связывать до 95% CO, что приводит к ограничению роста конверсии в этом интервале температур.

Нанесение композиционных покрытий на носители значительно увеличивало их каталитическую активность.

Сравнение каталитической активности катализаторов в присутствии кислорода проведено по температуре, соответствующей 50%-ной конверсии по восходящей ветви гистерезиса.

По своей каталитической активности изученные катализаторы на носителе I можно расположить в ряд:



Этот ряд активности катализаторов хорошо согласуется с рядом, полученным с использованием эффективных констант скорости ($k^{эф.}$), рассчитанных по активационным параметрам (табл. 4) при 350°C.

Таблица 4

Активационные параметры реакции каталитического окисления CO в CO₂ на катализаторах, изготовленных методом CVD, в присутствии кислорода, полученные по восходящей ветви гистерезиса.

№	Катализатор	ΔH_{298}° (M-O), кДж/моль	Наличие гистерезиса	Температурный интервал, °C	T, °C для $\alpha=50\%$	lg k ₀	E _a каж., кДж/моль	k ^{эф.} с ⁻¹ (350°C)
1	Co-Cu/I		нет	100 - 250	215	4.42 ± 1.09	42.2 ± 2.7	7.54
2	Cu-Ni/I		Против часовой стрелки	97 - 300	215	4.90 ± 0.31	47.9 ± 2.8	7.54
3	Cu/I	266.7	нет	170 - 370	275	4.30 ± 0.68	48.1 ± 6.7	1.82
4	Ni/I	364.1	По часовой стрелке	170 - 473	300	4.39 ± 0.54	49.8 ± 2.2	1.62
5	Co-Ni/I		нет	150 - 700	300	3.56 ± 0.18	41.2 ± 5.2	1.26
6	Mn-Cu/I		По часовой стрелке	140 - 450	335	3.71 ± 0.11	44.3 ± 1.1	0.97
7	Cr/I	456.0	нет	210 - 590	380	2.93 ± 0.15	35.4 ± 2.8	0.92
8	Co/I	368.3	Против часовой стрелки	255 - 408	400	9.47 ± 1.2	121.0 ± 3.7	0.20
9	Mn/I	409.6	Против часовой стрелки	300 - 690	540	4.33 ± 0.09	68.3 ± 1.8	0.04
10	Zr/I	757.4	Против часовой стрелки	300 - 630	575	7.13 ± 1.63	97.8 ± 4.1	0.08
11	Fe/I	410.1	нет	300 - 685	600	3.08 ± 0.05	55.6 ± 3.3	0.06
12	Mn-Ni/I		нет	200 - 780	670	3.18 ± 0.13	60.5 ± 2.1	0.01
13	Носитель I		нет	450 - 840	810	2.09 ± 0.18	47.8 ± 2.9	
14	Co-Ni/II		нет	200 - 350	240	6.62 ± 0.11	69.1 ± 2.4	6.55
15	Cu/II		нет	185 - 632	260	5.81 ± 0.23	61.7 ± 3.4	4.26
16	Ni/II		нет	240 - 392	290	8.0 ± 1.2	89.4 ± 2.8	3.1
17	Co/II		Против часовой стрелки	170 - 370	323	11.96 ± 1.08	137.9 ± 2.8	2.39
18	Fe/II		нет	200 - 394	345	9.79 ± 0.7	112.7 ± 3.5	2.12
19	Cr/II		Против часовой стрелки	275 - 740	400	4.66 ± 0.3	62.5 ± 3.6	0.26
20	Zr/II		Против часовой стрелки	250 - 780	470	5.95 ± 1.2	82.2 ± 4.5	0.11
21	Mn-Ni/II		По часовой стрелке	300 - 700	615	2.73 ± 0.16	48.1 ± 2.4	0.05
22	Mn-Cu/II		По часовой стрелке	327 - 700	620	2.47 ± 0.07	44.8 ± 1.1	0.05
23	Mn/II		По часовой стрелке	450 - 750	725	1.70 ± 0.52	40.6 ± 4.0	
24	Cu-Ni/II		нет	600 - 800	765	5.9 ± 0.26	121.9 ± 4.9	
25	Носитель II		нет	220 - 800	500	9.11 ± 1.19	101.9 ± 3.9	

Таким образом, на носителе I наиболее активными были катализаторы, промотированные твердыми металлосодержащими продуктами совместного

термораспада смесей β -дикетонатов Co-Cu и Cu-Ni (табл. 4). Реакция на них начиналась уже при 100°C, а полная конверсия CO в CO₂ наблюдалась при 250–300°C соответственно. Типичные кривые конверсии для катализаторов на носителе I приведены на рис. 4-6.

Как видно из рис. 4 активность монометаллических катализаторов Cu/I и Ni/I ниже, чем биметаллического Cu-Ni/I. Тот же самый эффект наблюдается в случае монометаллических катализаторов Co/I, Cu/I (рис. 5) и его биметаллического аналога Co-Cu/I.

Высокая активность медно-никелевых и медно-кобальтовых катализаторов (рис. 4 и 5) при окислении CO объясняется синергетическим эффектом, вызванным взаимодействием ионов Cu-Co и Cu-Ni, в результате которого, как и в случае с медно-цериевыми катализаторами, медь легко встраивается в решетку оксида кобальта и никеля. Из-за замены на ион Cu⁺ образуются кислородные вакансии, что и является причиной высокой подвижности кислорода в решетке катализатора и, соответственно, высокой реакционной способности бинарных медных катализаторов.

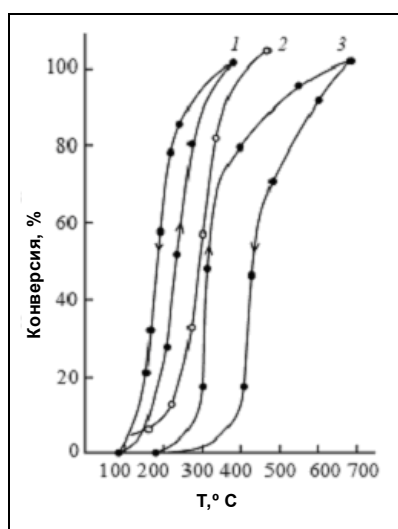


Рис. 4.

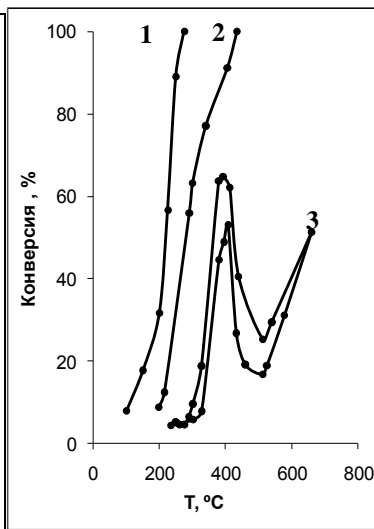


Рис. 5.

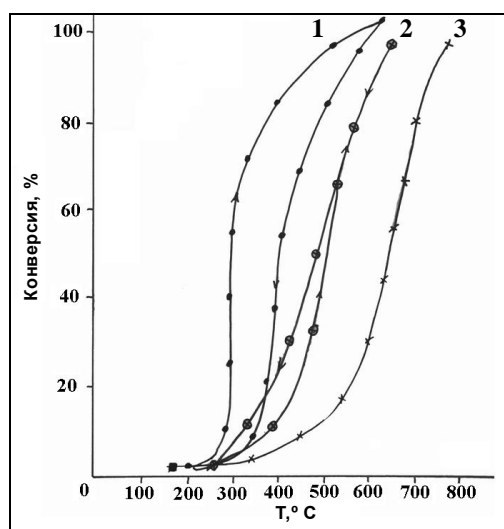


Рис. 6.

Сравнение каталитической активности катализаторов в импульсной системе на носителе I в присутствии кислорода воздуха.

Рис. 4. Катализаторы: 1 – Cu-Ni/I; 2 – Cu/I; 3 – Ni/I.

Рис. 5. Катализаторы: 1 – Co-Cu/I; 2 – Cu/I; 3 – Co/I.

Рис. 6. Катализаторы: 1 – Ni/I, 2 – Mn/I; 3 – Mn-Ni/I.

Наименее активным в реакции окисления CO был Mn-Ni/I катализатор (рис. 6). Причем его активность была намного ниже, чем монометаллических катализаторов Ni/I и Mn/I. В этом случае имеет место антагонизм в сочетании ионов на поверхности катализатора, влияющих на каталитическую активность. Известно, что особую роль на поверхности сложного оксида катализатора играют октаэдрически координированные ионы металлов, так как именно они преимущественно определяют каталитическую активность. Уменьшение активности бинарных катализаторов, содержащих оксиды марганца, объясняется

тем, что ионы Mn^{2+} способны относительно легко окисляться с образованием ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} , которые имеют октаэдрическую координацию и вытесняют более активные ионы (в данном случае Ni) из октаэдрических позиций в тетраэдрические.

Ранее было обнаружено, что скорость каталитической реакции окисления CO в CO_2 варьируется при изменении размера нанесенных частиц активного компонента, т.е. реакция окисления CO является **структурно-чувствительной**. В случае с Mn-содержащим катализатором (Mn/I) наблюдается **отрицательный характер** «размерного эффекта» (скорость реакции уменьшается при уменьшении размера нанесенных частиц на носитель). В случае с Co-, Cr- и Ni-содержащих катализаторов «размерный эффект» имеет **положительный характер** (скорость реакции увеличивается). В случае с Fe-содержащим катализатором мы имеем дело со **структурно-нечувствительной** реакцией.

Изученные нами монометаллические катализаторы на основе носителя I по своей каталитической активности в реакции окисления CO кислородом воздуха располагаются в следующий ряд (сравнение проведено по температуре, соответствующей 50%-ой конверсии по восходящей ветви гистерезиса):



Он находится в соответствии с величиной энергии связи металл-кислород (табл. 4), причем, чем меньше энергия связи M-O, тем активнее катализатор.

В результате проведенного исследования показано, что очень активными на носителе I оказались **все** биметаллические катализаторы, особенно медь-содержащие, они оказались активнее монометаллических, при этом исключение составляет лишь Mn-Ni-катализатор. Катализаторы, полученные на основе носителя I, стабильно работают в широком интервале температур до $1000^\circ C$.

Исследования катализаторов на носителе II дали следующие ряды активности в присутствии кислорода в системе



Значения рассчитанных по активационным параметрам (табл. 4) эффективных констант скоростей каталитической реакции окисления CO при $350^\circ C$ на этих катализаторах, как и для катализаторов на носителе I, хорошо согласуются с рядом активности катализаторов, полученным при их сравнении по температуре, соответствующей 50%-ной конверсии CO.

Наиболее активным на носителе II был Co-Ni-катализатор. На нем реакция начиналась уже при $200^\circ C$, а полная конверсия CO в CO_2 наблюдалась при $350^\circ C$, наименее активным был Cu-Ni-катализатор. Необходимо отметить, что в отличие от катализаторов на носителе I, монометаллические катализаторы на носителе II более активны, чем биметаллические. Монометаллические катализаторы на основе носителя II согласно их каталитической активности в реакции окисления CO кислородом воздуха можно выстроить в следующий ряд:



Этот ряд активности катализаторов находится в хорошем соответствии с величиной энергии связи металл-кислород.

Надо отметить, что конверсии CO в CO₂ на катализаторах на основе носителя II имеют сложный волнообразный вид с максимумами и минимумами на кинетических кривых (рис. 7-9).

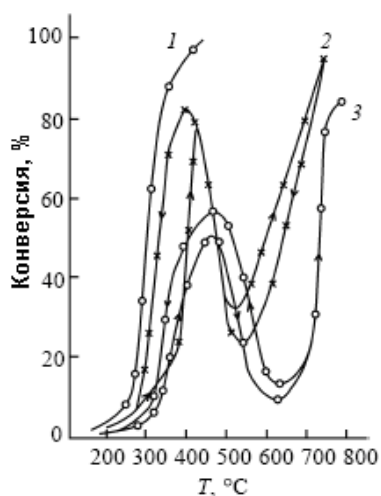


Рис. 7. Сравнение каталитической активности катализаторов в импульсной системе на носителе II в присутствии кислорода воздуха ($F=0.5 \text{ см}^3/\text{с}$, фракция 0.3-0.5 мм). Катализаторы: 1 – Fe/II; 2 – Cr/II; 3 – Zr/II

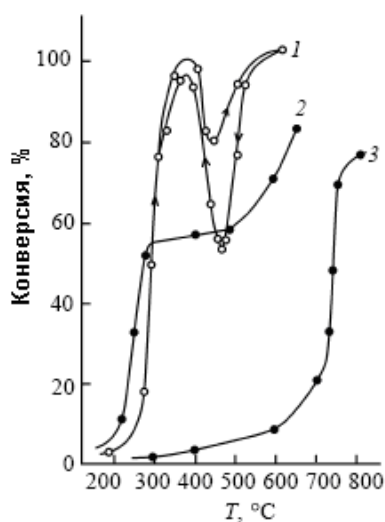


Рис. 8. Сравнение каталитической активности катализаторов в импульсной системе на носителе II в присутствии кислорода воздуха ($F=0.5 \text{ см}^3/\text{с}$, фракция 0.3–0.5 мм). Катализаторы: 1 – Ni/II; 2 – Cu/II; 3 – Cu-Ni/II.

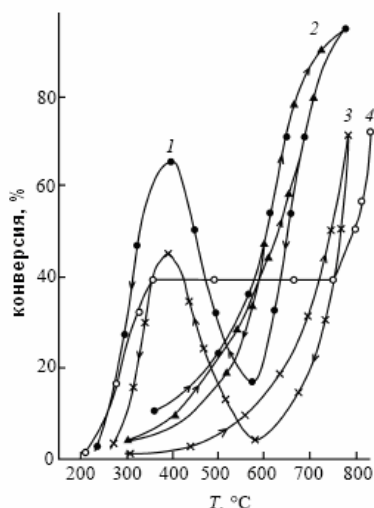


Рис. 9. Сравнение каталитической активности Mn-содержащих катализаторов окисления CO в импульсной системе в присутствии кислорода воздуха на носителе II ($F=0.5 \text{ см}^3/\text{с}$, фракция 0.3 - 0.5 мм). Катализаторы: 1 – Mn-Ni/II; 2 – Mn-Cu/II; 3 – Mn/II, 4 – чистый носитель.

Такой характер конверсии обусловлен сложным составом носителя II, состоящим в основном из солей (хлоридов, сульфатов и фосфатов) переходных металлов и присутствием на его поверхности перовскито-подобных структур.

Необходимо отметить, что для некоторых катализаторов на носителях I и II на кривых зависимости конверсии от температуры обнаружено явление «гистерезиса», когда значения конверсий различались при подъеме и понижении температуры. При этом наблюдался гистерезис как «против часовой стрелки»: Co/I, Mn/I, Cu-Ni/I, Zr/I (носитель I) и Co/II, Cr/II, Zr/II (носитель II), так и редко встречающийся гистерезис «по часовой стрелке»: Ni/I и Mn-Cu/I (носитель I) и Mn/II, Mn-Cu/II и Mn-Ni/II (носитель II). Наличие гистерезиса объясняется множественностью стационарных состояний, изменением фазового состава катализатора и разными формами адсорбированного кислорода, локальным перегревом активных центров и низкой теплопроводностью пористого носителя.

Общий ряд активности изученных катализаторов в присутствии кислорода, за исключением Mn-содержащих, имеет следующий вид (сравнение проведено по температуре при 50%-ной конверсии):

Cu-Ni/I > Cu/II > Cu/I > Ni/II ≥ Ni/I > Co/II > Fe/II > Cr/I ≥ Co/I = Cr/II > Zr/II > Zr/I > Fe/I > Cu-Ni/II

Из этого ряда следует, что монометаллические катализаторы окисления, полученные на носителе II, активнее аналогичных, полученных на носителе I. Также видно сильное различие в активности Cu-Ni-содержащего катализатора на носителях I и II ($\Delta T = 550^\circ\text{C}$ для 50% конверсии), которое может быть связано с наличием хлорид ионов в носителе II, отравляющих этот катализатор. Данный ряд находится в хорошем соответствии с величиной энергии связи M-O.

Таким образом, в результате исследования каталитических систем окисления CO, полученных методом CVD на носителях I и II, было установлено, что активность изученных катализаторов зависит не только от **активности** нанесенного **металла** на поверхность носителя, но и от **природы** самого **носителя**. Катализаторы на носителе I являются более универсальными, т.к. работают без изменения в широком интервале температур, а носитель II при температурах выше 760°C плавится.

Влияние способа нанесения металла на активность катализатора изучалась на примере Cu- и Co-содержащих катализаторов, полученных на носителе II. На рис. 10 сопоставлена активность Cu-содержащих катализаторов, полученных различными способами. Наименьшей активностью обладал Cu/II катализатор, полученный при введении нитрата меди в состав носителя при его приготовлении; его активность была такой же, как активность чистого носителя II. Большей активностью обладал катализатор, полученный пропиткой поверхности носителя II раствором $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ с последующим отжигом. Такая различная активность катализаторов, содержащих CuO, полученных из нитрата меди, связана с различной поверхностной концентрацией CuO. В случае катализатора, полученного введением нитрата меди в состав носителя, CuO сосредоточен внутри массы носителя и в его внутренних порах, а при гетерогенно-каталитическом окислении CO в данных экспериментальных условиях работает внешняя поверхность катализатора.

Наибольшей каталитической активностью до 50% конверсии обладал катализатор, полученный пиролизом $\text{Cu}(\text{acac})_2$ по методу CVD (табл. 4). Близок к нему по активности катализатор, полученный пропиткой носителя раствором

$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$. Это связано с близким составом твердой фазы, формирующейся при разложении ацетатов и ацетилацетонатов меди.

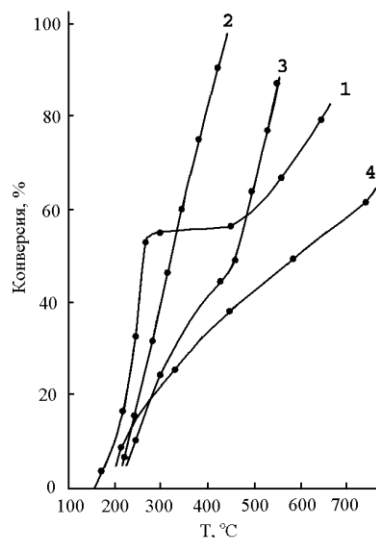


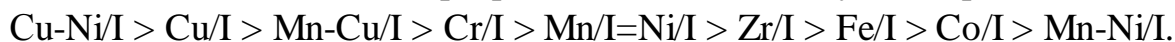
Рис. 10. Зависимость конверсии СО в СО₂ на Cu-содержащих катализаторах в присутствии кислорода воздуха, полученных различными методами на носителе II: 1 – CVD, 2 – пропитка раствором $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$ в ацетоне, 3 – пропитка водным раствором $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 4 – введение $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в состав носителя.

Аналогичная картина наблюдалась на Co-содержащих катализаторах. Лучшим оказался Co-содержащий катализатор на носителе II, полученный методом CVD, конверсия на котором начиналась при 170°C, а 80%-ная конверсия достигалась при 340°C. Катализаторы, полученные пропиткой, оказались менее активны.

Таким образом, катализаторы, полученные в вакууме методом нанесения из газовой фазы (CVD), по своим каталитическим свойствам превосходят катализаторы, полученные традиционным методом пропитки.

3.3. Сравнение каталитической активности катализаторов окисления СО до СО₂ в отсутствие кислорода

Для установления механизма окисления СО до СО₂ на всех катализаторах было изучено окисление СО в СО₂ **в отсутствие кислорода** в газовой смеси (рис. 11). Сравнение активности катализаторов было проведено по температуре, соответствующей **10%-ному** превращению исходных реагентов. На носителе I по своей активности катализаторы располагаются в следующий ряд:



Активность катализаторов в отсутствие кислорода падает, кривые конверсии СО в СО₂ сдвигаются в высокотемпературную область на **50–150°C** по сравнению с конверсией в присутствии кислорода. Наибольшей активностью в этих условиях обладают Cu-содержащие катализаторы Cu-Ni/I, Cu/I и Mn-Cu/I, а наименьшей – Mn-Ni/I-катализатор. Отмечено, что общий ряд активности катализаторов, полученных на основе **носителя I**, как в присутствии, так и в отсутствие кислорода воздуха в реакционной смеси, одинаков.

На носителе II при отсутствии кислорода конверсия СО в СО₂ на всех катализаторах также падает и сдвигается в высокотемпературную область уже на **200–400°C** и при 700°C не превышает 15%. На **носителе II** в этих условиях изученные катализаторы располагаются в следующий ряд:

Ni/II > Co/II > Mn-Cu/II > Mn-Ni/II > Co-Ni/II > Zr/II ≥ Cr/II > Cu-Ni/II ≥ Mn/II > Fe/II
 При этом наибольшей активностью обладает Ni-содержащий катализатор, а наименьшей – Fe-содержащий катализатор. Активационные параметры окисления CO в CO₂ в этих условиях приведены в табл. 6.

Активность катализаторов на носителе II в отсутствие кислорода мала по сравнению с катализаторами, полученными на носителе I (рис. 11)

Таблица 6

Активационные параметры реакции каталитического окисления CO в CO₂ на катализаторах, полученных методом CVD, в отсутствие кислорода

№	Катализатор	Температурный интервал, °С	T, °С для α=10%	lg k ₀	E _a ^{каж.} , кДж/моль
1	Co/I	350- 725	600	3.45 ± 0.52	70.4 ± 2.1
2	Mn/I	365 - 675	450	2.73 ± 0.25	50.5 ± 3.4
3	Zr/I	460 - 660	520	4.51 ± 0.15	80.4 ± 2.3
4	Fe/I	415 - 670	540	4.42 ± 0.73	83.9 ± 2.5
5	Cr/I	275 - 675	325	2.28 ± 0.32	37.8 ± 4.4
6	Ni/I	270 - 600	450	1.16 ± 0.37	24.3 ± 5.6
7	Cu/I	225 - 500	275	3.16 ± 0.10	41.9 ± 1.1
8	Mn-Ni/I	435 - 763	625	3.81 ± 0.86	83.9 ± 3.6
9	Mn-Cu/I	192 - 540	300	3.18 ± 0.24	46.1 ± 1.4
10	Cu-Ni/I	200 – 350	210	2.57 ± 0.35	26.1 ± 3.3
11	Co/II	275 – 670	480	0.85 ± 0.13	27.2 ± 1.9
12	Mn/II	500 – 800	680	2.94 ± 0.09	69.0 ± 1.6
13	Zr/II	382 – 765	610	1.92 ± 0.50	51.9 ± 4.4
14	Fe/II	684 – 800	760	4.74 ± 0.37	111.8 ± 7.3
15	Cr/II	400 – 750	615	0.13 ± 0.1	37.7 ± 1.5
16	Ni/II	300 – 712	450	0.67 ± 0.10	24.9 ± 5.6
17	Mn-Ni/II	375 – 750	580	3.44 ± 0.42	70.4 ± 3.6
18	Mn-Cu/II	400 – 750	550	4.0 ± 0.74	76.6 ± 3.3
19	Cu-Ni/II	425 – 825	680	2.41 ± 0.06	63.5 ± 1.0
20	Co-Ni/II	290 – 740	600	0.83 ± 0.11	27.3 ± 1.82

Известно, что окисление CO на поверхности катализатора в отсутствие кислорода идет за счет кислорода кристаллической решетки носителя.

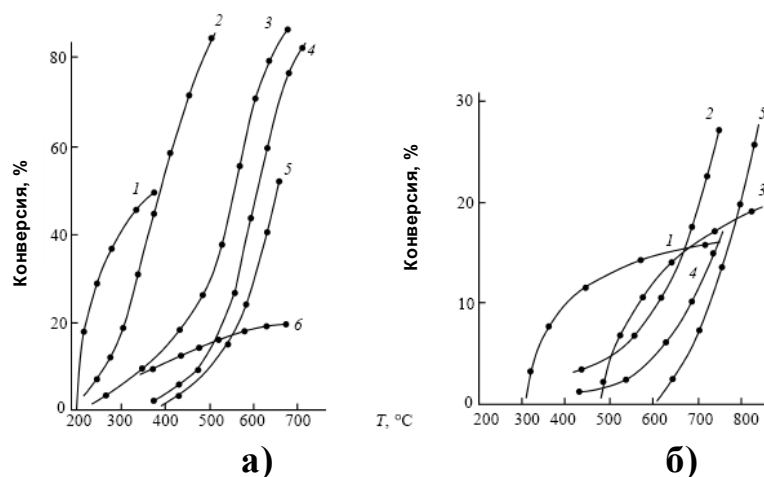


Рис. 11. Сравнение каталитической активности катализаторов в импульсной системе на носителе I (а) и на носителе II (б) в отсутствие кислорода в реакционной смеси.

а) Катализаторы: 1 – Cu-Ni/I, 2 – Cu/I, 3 – Cr/I, 4 – Zr/I, 5 – Fe/I, 6 – Ni/I.

б) Катализаторы: 1 – Ni/II, 2 – Cr/II, 3 – Zr/II, 4 – Co-Ni/II, 5 – Fe/II.

Это означает, что активность катализаторов в отсутствие кислорода определяется в большей степени природой самих носителей. В состав носителя I входят оксиды, которые могут отдавать кислород для окисления CO в отсутствие кислорода в газовой смеси, а в состав носителя II входят в основном соли металлов.

3.4. Обсуждение механизма реакции окисления CO в CO₂ на катализаторах

Для более детального изучения механизма каталитического окисления были сняты ИК-спектры наиболее активных катализаторов в реакции окисления CO до и после реакции окисления. Нанесение активных металлов на носители I и II не изменяло вида ИК-спектров самих носителей, что является следствием низкого содержания металлов (менее 5%). Поэтому ИК-спектры катализаторов Co-Ni/II и Co-Cu/I до реакции окисления повторяют ИК-спектры самих носителей. Были сняты ИК-спектры этих катализаторов до и после реакции окисления CO, причем на Co-Ni/II катализаторе в отсутствие кислорода в реакционной смеси, а на Co-Cu/I в присутствии кислорода.

ИК-спектры катализатора Co-Ni/II, полученные на носителе II, до и после реакции окисления в отсутствие кислорода в реакционной смеси не отличались. ИК-спектры катализатора Co-Cu/I, полученные на носителе I, до и после реакции окисления в присутствии кислорода в реакционной смеси значительно отличались (рис. 12). При этом наблюдалось увеличение площади полосы пропускания, отвечающей колебаниям связи группы Si-O, что говорит о том, что окисление CO протекает за счет кислорода SiO₂. Таким образом, мы показали, что в окислении CO на катализаторах, полученных на носителе I, принимает участие кислород матрицы.

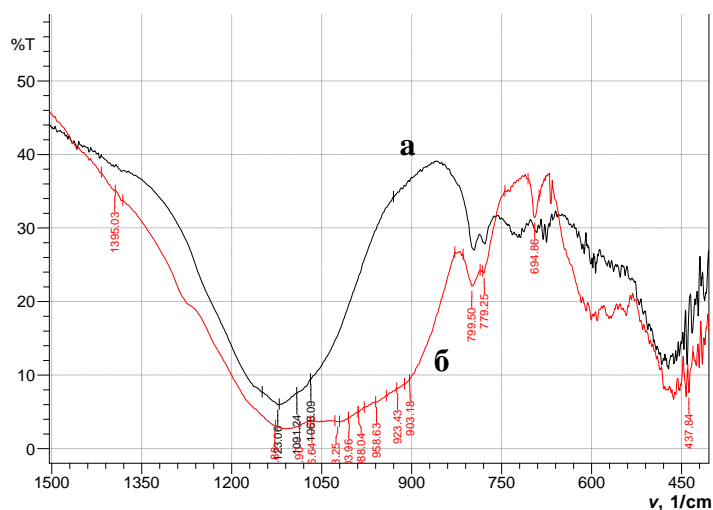


Рис. 12. ИК-спектры образцов катализатора Co-Cu/I до реакции окисления (а) и после реакции (б) окисления СО в СО₂ в присутствии кислорода в реакционной смеси при 250°С.

Окисление на катализаторах, полученных на носителе I, в присутствии кислорода проходит по двум механизмам: сначала «слитному» (Ленгмюра-Хиншельвуда) при низких температурах, а потом, при достижении определенной температуры включается «раздельный» (Марса-Ван-Кревелена) механизм окисления. Причем, температура вступления «раздельного» механизма для каждого катализатора вполне определенная, и она совпадает с начальной температурой температурного интервала работы катализатора в отсутствие кислорода. На катализаторах на основе носителя II окисление СО идет преимущественно по «слитному» механизму, вклад «раздельного» для многих из них настолько мал, что им можно пренебречь.

Таблица 7

Зависимость конверсии СО в СО₂ от температуры в присутствии (α_1) и отсутствие (α_2) кислорода на катализаторах, полученных на носителе I и II

Катализатор на носителе I	T, °C	α_1 , %	α_2 , %	$\alpha_2/\alpha_1 \times 100$, %	Катализатор на носителе II	T, °C	α_1 , %	α_2 , %	$\alpha_2/\alpha_1 \times 100$, %
Co/I	400	51	1	2	Co/II	300	20	2	10
	500	16	4	25		400	82	5	6.1
	650	40	25	62.5					
Co/I пропитка	400	12	4	33.3	Co/II пропитка	500	20	2	10
	500	60	17	28.3		600	80	4	5
	600	98	50	51					
Cr/I	300	33	10	30.3	Cr/II	400	51	2.2	4.3
	400	62	20	32.3		425	81.3	2.5	3.1
	550	100	50	50					
Ni/I	300	66	2.5	3.8	Ni/II	328	90.5	4	4.4
	340	76.6	8	10.4		340	98	5	5.1
	350	80	8.5	10.6					
Cu/I	250	25	7.5	30	Co-Ni/II	235	40.7	0	0
	325	75	25	33.3		275	75.8	0	0
	400	90	55	61.1		330	95.2	0	0
Fe/I	415	8	1.9	23.7	Fe/II	315	21.8	0	0
	620	63.2	28.4	45		340	38.3	0	0
	670	100	50.5	50.5		368	75.8	0	0

Из табл. 7. видно, каково соотношение вклада «раздельного» механизма в процессе окисления для разных температур. Для катализаторов на носителе I доля раздельного механизма возрастает с температурой, а для катализаторов на носителе II доля «раздельного» механизма мала и убывает с температурой.

Таким образом, из кинетических данных реакции окисления CO в CO₂ в присутствии и в отсутствие кислорода воздуха, а также на основании ИК-спектров катализаторов, полученных до и после реакции окисления, было установлено, что на катализаторах, полученных на носителе I, окисление сначала идет по «слитному» механизму до определенной температуры, после достижения которой включается «раздельный» механизм. Оба механизма существуют независимо друг от друга, так что можно рассчитать долю каждого при любой температуре. На катализаторах, полученных на носителе II, окисление, в основном, идет по «слитному» механизму.

3.5. О кинетическом компенсационном эффекте и механизме реакции окисления CO

На оксидных катализаторах часто наблюдается компенсационный эффект, количественно описываемый соотношением Кремера–Констэбла:

$$\ln k = b \cdot E_a + c$$

где k – предэкспоненциальный множитель; b и c – константы; E_a – энергия активации. При наличии компенсационного эффекта уменьшение энергии активации реакции на различно модифицированных катализаторах сопровождается уменьшением частотного фактора.

На разработанных нами новых катализаторах также наблюдается компенсационный эффект. На рис. 13-16 представлены компенсационные эффекты в реакции окисления CO в присутствии кислорода на катализаторах на основе носителя I и II. Наличие компенсационных эффектов на разработанных нами катализаторах на обоих носителях позволяет сделать предположение о том, что механизм изученной реакции окисления CO на этих катализаторах общий. По тангенсу угла наклона прямых на рисунках 13 - 16, который равен $1/(R\theta)$, где R – универсальная газовая постоянная, можно определить изокинетическую температуру θ , при которой скорость изученной реакции на всех катализаторах данной группы одинакова.

Низкий коэффициент корреляции на всех кривых (рис. 13 и 14) для катализаторов носителя I, подтверждает тот факт, что механизм реакции окисления CO на этих катализаторах сложный. При низких температурах механизм «слитный», но с повышением температуры присоединяется «раздельный» механизм, когда объемная фаза носителя начинает участвовать в каталитическом акте окисления CO. Оба механизма идут одновременно, но вклад раздельного увеличивается с увеличением температуры. Однако для каждого катализатора на основе носителя I, температура вступления раздельного механизма разная, именно этим можно объяснить низкий коэффициент корреляции на всех кри-

вых компенсационных эффектов в реакции окисления CO в CO_2 на катализаторах на основе носителя I.

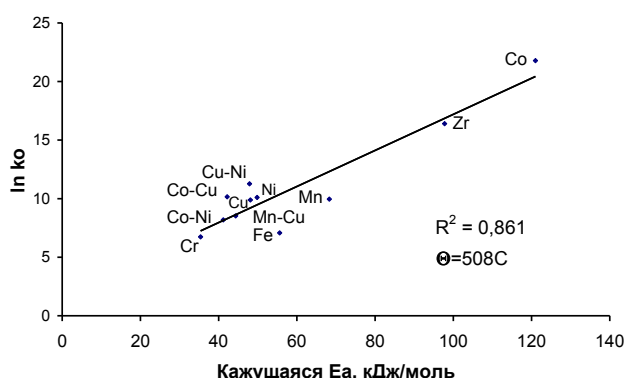


Рис. 13. Компенсационный эффект в реакции окисления CO в присутствии кислорода на всех катализаторах на основе носителя I. Коэффициент корреляции $\rho=0.86$, $\theta=508^\circ\text{C}$.

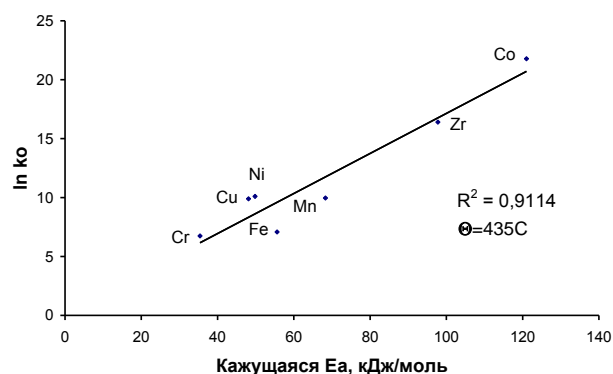


Рис. 14. Компенсационный эффект в реакции окисления CO в присутствии кислорода воздуха на монометаллических катализаторах на основе носителя I. Коэффициент корреляции $\rho=0.91$, $\theta=435^\circ\text{C}$.

Высокий коэффициент корреляции компенсационного эффекта на всех кривых для катализаторов на основе носителя II (рис. 15 и 16) свидетельствует о едином механизме окисления CO на этой группе катализаторов независимо от природы переходного металла. На этих катализаторах преобладает «слитный» или адсорбционный (Ленгмюра-Хиншельвуда) механизм окисления CO .

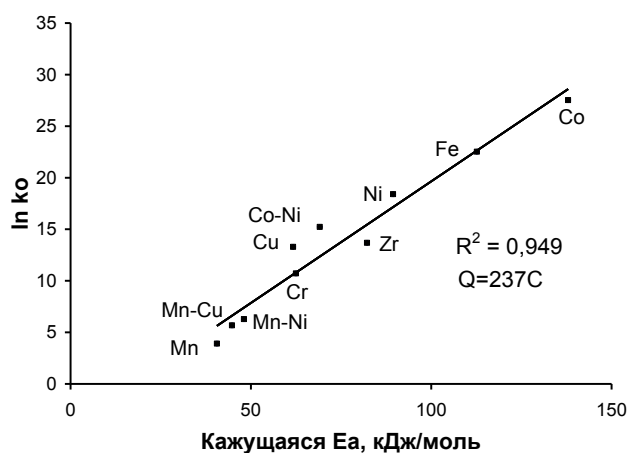


Рис. 15. Компенсационный эффект в реакции окисления CO в CO_2 в присутствии кислорода на всех катализаторах на носителе II. Коэффициент корреляции $\rho=0.95$, $\theta=237^\circ\text{C}$.

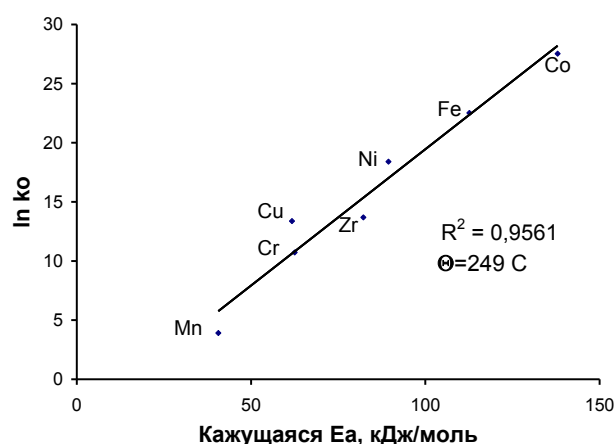


Рис. 16. Компенсационный эффект в реакции окисления CO в CO_2 в присутствии кислорода воздуха на монометаллических катализаторах на носителе II. Коэффициент корреляции $\rho=0.96$, $\theta=249^\circ\text{C}$.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

1. Разработаны два оригинальных синтетических керамических носителя катализаторов окисления CO до CO₂, пористые, обладающие удельной поверхностью до 60 м²/г, механической прочностью до 30 кг/см², полученный на основе экологически чистого продукта – природной глины (инертный носитель I), термоустойчивый до 1000°С, и с применением отходов гальванического производства (активный носитель II), термоустойчивый до 760°С.

2. Показано, что активность катализаторов окисления CO зависит от способа нанесения активного компонента. Наибольшей активностью обладают катализаторы, полученные методом газофазного термического разложения β-дикетонатов переходных металлов в вакууме. Предложена эффективная методика нанесения активных центров на носитель путем газофазного термического разложения β-дикетонатов переходных металлов в вакууме в статических условиях, позволяющая равномерно распределить активный компонент на носителе.

3. Методом газофазного термического разложения β-дикетонатов переходных металлов в вакууме синтезировано 23 катализатора для реакции окисления CO на основе синтетического керамического носителя для решения задачи очистки промышленных газовых выбросов.

4. Обнаружен синергетический эффект в реакции окисления CO на биметаллических Co-Cu/I и Cu-Ni/I катализаторах на носителе I и на Co-Ni/II катализаторе на носителе II. Обнаружен антагонизм в сочетании биметаллического Mn-Ni/I катализатора.

5. Установлено, что активность катализаторов окисления CO в присутствии кислорода в рабочей смеси зависит от природы нанесенного металла и носителя. В отсутствие кислорода в рабочей смеси активность катализаторов зависит в основном от наличия оксидов в носителе. Показано участие кислорода кристаллической решетки носителя I в реакции окисления CO в CO₂.

6. Определены кинетические и активационные параметры гетерогенно-каталитической реакции окисления CO в CO₂ на каждом из исследованных катализаторов. По полученным данным построены ряды активности для катализаторов на основе носителя I в присутствии кислорода в рабочей смеси:

$Co-Cu \geq Cu-Ni > Cu > Ni \geq Co-Ni > Mn-Cu > Cr > Co > Mn > Zr > Fe > Mn-Ni$;

и в отсутствие кислорода в рабочей смеси:

$Cu-Ni > Cu > Mn-Cu > Cr > Mn=Ni > Zr > Fe > Co > Mn-Ni$.

Катализаторы на основе носителя II в присутствии кислорода в рабочей смеси по своей активности располагаются в следующий ряд:

$Co-Ni > Cu > Ni > Co > Fe > Cr > Zr > Mn-Ni \geq Mn-Cu > Mn > Cu-Ni$;

а в отсутствие кислорода в рабочей смеси:

$Ni > Co > Mn-Cu > Mn-Ni > Co-Ni \geq Zr \geq Cr > Cu-Ni \geq Mn > Fe$.

7. Установлено, что реакция окисления CO на катализаторах на основе носителя I протекает одновременно по «раздельному» и «слитному» механизмам, а на катализаторах на основе носителя II – преимущественно по «слитному».

СПИСОК РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Didenkulova I.I., Shekunova V.M., Alexandrov Y.A., Tsyganova E.I. Metallcontain ceramic – perspective material for wide applications // Тез. Докл. Межд. Конф. «МОС – материалы будущего тысячелетия» г.Н.Новгород. 2000, С.132.

2. Александров Ю.А., Диденкулова И.И., Цыганова Е.И., Шекунова В.М., и др. Получение и применение полифосфатной высокотемпературной керамики // Тез.Докл.Межд.Научно-техн.Конф. «Новые материалы и технологии на рубеже веков» 2000г. Пенза. ч.1. С.111.

3. Александров Ю.А., Шекунова В.М., Диденкулова И.И., Цыганова Е.И., Сафонов В.А. Утилизация отходов гальванических производств завода «Салют» в процессе формирования синтетической пенокерамики // Тез.Докл.Межд.Научно-техн.Конф. «Ресурсо- и энергосбере-

гающие технологии в химической промышленности и производстве строит. Материалов. 2000г. Минск. С.10-11.

4. Александров Ю.А., Цыганова Е.И., Шекунова В.М., Ворожейкин И.А., Ивановская К.Е., Диденкулова И.И. Разработка новых эффективных катализаторов окисления монооксида углерода на вспененных керамич. носителях // Тез.Докл.Всерос.Конф, «Катализ в биотехнологии, химии и химич. технологии». Тверь. 2000г. С.3.

5. Alexandrov Y.A., Didenkulova I.I., Tsyqanova E.I, Shekunova V.M. Poliphosphate and polysilicate ceramic materials. Low temperature synthesis properties. // Тез. VI Китайско-Российского симп. «Новые материалы и технологии.» Пекин. 2001г. Р.471.

6. Александров Ю.А., Диденкулова И.И., Цыганова Е.И., Шекунова В.М. Утилизация отходов гальванических производств Нижегородского завода ГАЗ в процессе формирования синтетической пенокерамики. // Тез.Всеросс. Н-техн.Конф. «Новые химические технологии: производство и применение» Пенза. 2001г. С.12-13.

7. Александров Ю.А., Диденкулова И.И., Цыганова Е.И., Шекунова В.М. Создание новых каталитических систем окисления монооксида углерода в диоксид на основе вспененных керамических материалов. // Тез.Всеросс. Н-техн.Конф. «Новые химические технологии: производство и применение» Пенза. 2001г. С.11-12.

8. Александров Ю.А., Лукутцов А.А., Драбовская А.Е., Диденкулова И.И., Цыганова Е.И. Изучение возможности использования керамических катионообменников в ионной хроматографии // ЖПХ. 2002г. Т.75. В.4. С.545-548.

9. Didenkulova I.I., Tsyqanova E.I., Shekunova V.M., Alexandrov Y.A. Oxidation carbon monoxide by Co-, Ni-, Cu- containing catalysis obtained by thermal decomposition metal β -diketonates on synthetic froth ceramic. // Тез.Межд.Конф. «New approaches in Coordination and Organometallic Chemistry» N.Novgorod. 2002. С.202.

10. Tsyqanova E.I., Didenkulova I.I., Faerman V.I., Shekunova V.M., Alexandrov Y.A Kinetics of the thermal decomposition of cobalt β -diketonates. // Тез.Межд.Конф. «New approaches in Coordination and Organometallic Chemistry» N.Novgorod. 2002. С.201.

11. Цыганова Е.И., Диденкулова И.И., Шекунова В.М. Окисление монооксида углерода на Co-, Ni-, Cu- содержащих катализаторах, полученных пиролизом β -дикетонатов металлов на синтетической пенокерамике // Тез.Всес. конф. «Катализ в биотехнологии, химии и химич. Технологиях» Тверь 2002. В.4. С.90-91.

12. Александров Ю.А., Цыганова Е.И., Шекунова В.М., Диденкулова И.И. Сб. статей «Проблемы машиностроения на рубеже веков» Полифункциональные пористые синтетические керамические материалы. Пенза. 2003г. С.102.

13. Александров Ю.А., Шекунова В.М., Цыганова Е.И., Диденкулова И.И. Пористые синтетические керамические материалы // Тез.Межд.Научно-техн.Конф. «Химия-XXI век: новые технологии, новые продукты» г.Кемерово.

14. Цыганова Е.И., Диденкулова И.И., Шекунова В.М., Александров Ю.А. Окисление монооксида углерода на Zr-, Fe-, Cr-, Ni-, Cu- содержащих катализаторах, полученных пиролизом β -дикетонатов металлов на синтетической пенокерамике. // Тез.Межд.Научно-техн.Конф. «Химия-XXI век: новые технологии, новые продукты» г.Кемерово.

15. Александров Ю.А., Шекунова В.М., Диденкулова И.И. Синтетические керамические материалы как сорбенты для улучшения качества лекарственных настоек // Сб. материалов Всеросс.Заочн. Конф. «Катализ и сорбция в биотехнологии, химии, химич.технологиях и экологии» Тверь 2004г. С.34-35.

16. Цыганова Е.И., Диденкулова И.И., Шекунова В.М. Разработка новых Zr-, Fe-, Cr-, Ni-, Cu- содержащих катализаторах окисления CO в CO₂ на синтетической пенокерамике // Сб. материалов Всеросс.Заочн. Конф. «Катализ и сорбция в биотехнологии, химии, химич.технологиях и экологии» Тверь 2004г. С.28-29.

17. Диденкулова И.И., Цыганова Е.И., Шекунова В.М., Александров Ю.А. Пенокерамические материалы для решения экологических проблем // Сб. статей IV сессии научной шко-

лы семинара «Промышленная и экологическая безопасность» Саров, РФ ЯЦ-ВНИИЭФ. 2004. С.15-17.

18. Цыганова Е.И., Диденкулова И.И., Шекунова В.М., Фаерман В.И., Александров Ю.А. Кинетические закономерности термораспада ацетилацетоната кобальта и создание на его основе катализаторов окисления монооксида углерода // ЖОХ. 2004. Т.74. Вып.11. С.1770-1774.

19. Цыганова Е.И., Диденкулова И.И., Шекунова В.М., Александров Ю.А. Окисление монооксида углерода на Со-, Ni-, Cu- содержащих катализаторах, полученных пиролизом β-дикетонатов металлов на синтетической пенокерамике //ЖОХ. 2004. Т.74. Вып.5. С.742-746.

20. Цыганова Е.И., Диденкулова И.И., Шекунова В.М., Александров Ю.А. Окисление монооксида углерода на Zr-, Fe-, Cr-, Ni-, Cu- содержащих катализаторах, полученных пиролизом β-дикетонатов металлов на синтетической пенокерамике // ЖОХ. 2005. Т.75. Вып.9. С.1426-1431.

21. Цыганова Е.И., Диденкулова И.И., Шекунова В.М., Александров Ю.А. Окисление монооксида углерода на Mn- содержащих катализаторах, полученных пиролизом β-дикетонатов металлов на синтетической пенокерамике //ЖОХ. 2005. Т.75. Вып.10. С.1678-1680.

22. Лукутцов А.А, Александров Ю.А., Степанова А.А., Малышев А.В., Диденкулова И.И., Цыганова Е.И. Извлечение меди(II), железа(II и III) и фосфат-ионов из пенокерамических материалов контактирующими средами // Аналитика и контроль. 2006. Т.10. №3-4. С.321-326.

23. Цыганова Е.И., Диденкулова И.И., Шекунова В.М., Александров Ю.А. Разработка новых катализаторов окисления СО в СО₂ на основе β-дикетонатов металлов и синтетической пенокерамики // Вест. ННГУ 2007. №2. С.95-101.

24. Диденкулова И.И., Цыганова Е.И., Шекунова В.М., Александров Ю.А. Применение синтетических пенокерамических материалов в современной технике // Вест. ННГУ 2007. №3. С.257-266.

25. Диденкулова И.И., Цыганова Е.И., Шекунова В.М., Кириллов А.И., Пищурова И.А., Александров Ю.А. Физико-химическое исследование синтетической пенокерамики и катализаторов на ее основе.// Вест. ННГУ 2008. №3. С.79-86.

26. I. Didenkulova, E. Tsyganova, V. Shekunova, Yu. Alexandrov, A. Kirillov, A. Zaitsev, I. Pishyurova Investigation of the structure of synthetic foamed ceramic and of the catalyst CO-Cu/SFC made from it by methods TGV, XRPA, IR-SPECTROSCOPE and XRFA//Abstracts. Int. Conf. on Organometallic and Coordination Chemistry. 2008. N.Novgorod. P.20.

27. Авт. Свидетельство №1565827 1990г. Александров Ю.А., Диденкулова И.И., Лиогонья А.И. «Шихта для изготовления огнеупорного материала». Опубл. 19 БИ от 23.05.1990.

28. Пат. Рег.№2006117921 Александров Ю.А., Диденкулова И.И., Цыганова Е.И. «Состав для изготовления высокотемпературного пенокерамического материала» (положительное решение).

29. Пат. №2327672 Александров Ю.А., Диденкулова И.И., Цыганова Е.И., «Состав для изготовления теплоизоляционного материала». Опубл. 18 БИ от 27.06.2008.

Подписано в печать 23.12.2008. Формат 60×84 1/16. Бумага офсетная.
Печать офсетная. Уч.-изд. л. 1,0. Тир. 70 экз. Зак. 792.

Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е.Алексеева
Типография НГТУ.
Адрес университета и полиграфического предприятия:
603950, г. Нижний Новгород, ул. Минина, 24.