

## КАТАЛІТИЧНА АКТИВНІСТЬ Mn-ВМІСНИХ НАНЕСЕНИХ СИСТЕМ У РЕАКЦІЇ ОКИСНЕННЯ МОНООКСИДУ ВУГЛЕЦЮ

*Досліджено каталітичну активність у реакції окиснення монооксиду вуглецю Mn-вмісних нанесених систем на носіях різної хімічної природи. Установлено, що різниця в активності нанесених каталізаторів Mn-носії з високим вмістом металу (10 мас.% Mn), що сформовані при 500 °С, може зумовлюватися температурними інтервалами розкладу прекурсору в ході каталітичної реакції та різним характером розкладання  $Mn(NO_3)_2$  за певної температури. Виявлено, що найвищу активність серед каталізаторів 10 % Mn-носії, що сформовані при 500 °С, має система 10 % Mn-ZSM-5.*

*Catalytic activity in CO oxidation of Mn-containing systems, loaded at the carriers of various chemical nature was investigated. It was established, that the difference in activity of catalysts with high metal content (10 wt.% Mn, formed at 500 °C) can result by temperature interval of precursor's decomposition during catalytic reaction and various character of  $Mn(NO_3)_2$  decomposition at the definite temperature. It was found that 10 % Mn-ZSM-5 system has the higher activity among catalysts 10 % Mn-carriers, formed at 500 °C.*

**Вступ.** Створення ефективних каталітичних систем для окиснення монооксиду вуглецю на носіях різної хімічної природи й дослідження їхніх фізико-хімічних і каталітичних властивостей є актуальною задачею як для вирішення екологічних проблем очищення атмосфери від газових викидів промисловості та автотранспорту, так і для вивчення природи активних центрів нанесених каталізаторів окиснення СО. Носії гетерогенних каталізаторів повинні мати розвинену поверхню, високу термічну, механічну і хімічну стійкість [3; 4]. Велику роль відіграє хімічна будова носія, пориста структура та наявність на поверхні функціональних груп, що можуть впливати на адсорбцію реагентів і продуктів. Найбільш уживаним і вивченим носієм для металів платинової групи є оксид алюмінію. Перспективними носіями для одержання нанесених каталітичних систем є також цеоліти. Їхня кристалічна структура з однорідним діаметром пор і розгалуженою каналіною структурою, в якій напрямок та розміри пор строго визначені [1; 10] дозволяє досягнути певного розподілення і дисперсності активного компонента, а також стабілізації певних валентних станів металу в матриці і в поверхневому шарі цеоліту [6; 11; 13; 16]. Тому цікавим є дослідження в реакції окиснення СО металовмісних каталізаторів на основі цеолітів і порівняння їх з активністю металовмісних систем на основі  $Al_2O_3$  та  $SiO_2$ , оскільки кремнійкисневі та алюмокисневі тетраедри є основними структурними елементами цеолітів.

Найбільш вивченими системами в реакції окиснення СО є каталізатори на основі Pt і Pd [8; 9; 15]. Останнім часом велика увага приділяється дослідженню каталітичних властивостей систем на основі 3d-металів, нанесених на різноманітні носії [12]. При цьому перспективною є розробка високоефективних нанесених каталізаторів реакції окиснення СО, що базується на оптимальному використанні каталітично активного металу або його сполук при нанесенні на поверхню носія. Практично не вивченим на сьогоднішній день залишається вплив модифікації цеолітних систем перехідними d-металами на активність цеолітних контактів у каталітичних процесах окиснення та природу їхніх активних центрів. Каталітична активність нанесених систем, що містять d-метали, у гетерогенно-каталітичних реакціях може визначатися природою носія, кількістю нанесеного активного компонента, умовами формування каталізаторів і ступенем взаємодії активних центрів з поверхнею носія [2; 7].

Оскільки одними з найактивніших у реакції окиснення СО серед масивних оксидних каталізаторів є оксиди марганцю, цікаво було дослідити активність Mn-каталізаторів і встановити особливості формування їх на оксидних носіях –  $Al_2O_3$  і  $SiO_2$  та на основі висококремнеземних цеолітів, які відрізняються за силікатним модулем і каналіною структурою – ZSM-5 ( $SiO_2/Al_2O_3=42$ ) і ERI ( $SiO_2/Al_2O_3=6$ ).

**Об'єкти й методи дослідження.** Для одержання нанесених Mn-вмісних каталізаторів як носії використовували  $SiO_2$  (силохром С-120),  $\alpha-Al_2O_3$  і цеоліти ZSM-5, ERI (фракція 0,5–1 мм). Нанесені каталізатори з вмістом 10 мас.% мангану на  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ , ZSM-5 та ERI готували методом просочування попередньо гранульованих носіїв розчином  $Mn(NO_3)_2$ .

Каталітичну активність зразків у реакції окиснення монооксиду вуглецю вивчали у проточному реакторі з хроматографічним контролем складу реакційної суміші. Аналіз газів проводили з використанням детектора з теплопровідністю. Розділення газів ( $O_2$ , СО,  $CO_2$ ) здійснювали на колонці, заповненій активованим вугіллем СКТ з нанесеним  $NiSO_4$  (як газ-носії використовували гелій). Активність досліджували при атмосферному тиску в інтервалі температур 20–300 °С у реакційній газовій суміші з надлишком кисню (1 %  $CO+20$  %  $O_2+79$  % He). Швидкість газового потоку – 0,1 л/хв, наважка зразка – 0,25 г, насипний об'єм каталізатора – 1 см<sup>3</sup>. Мірою каталітичної активності була температура практично повного перетворення монооксиду вуглецю ( $T_{100}$ ). Каталітичну активність одержаних каталізаторів вивчали після формування їх в інтервалі температур 20–350 °С та 20–500 °С з лінійною швидкістю нагріву 2,5 °С/хв.

Дериватографічне дослідження металовмісних каталізаторів проводили на дериватографі Паулік Ф., Паулік Д. і Ердей А. Температуру печі підвищували з лінійною швидкістю нагріву 2,5 °С/хв в інтервалі температур 25–700 °С. Термограми реєструвалися при ТГ = 200, 500; ДТА=100; ДТГ = 500. Для кривої втрати маси шкала вибиралася в межах 100–200 мг. Наважка зразків становила 0,5 г.

**Результати та їх обговорення.** Для встановлення оптимальної кількості металу в мангановмісних каталізаторах, що необхідна для приготування нанесених систем, були одержані каталізатори на основі оксиду алюмінію ( $\alpha-Al_2O_3$ ), що містять 5, 10, 15 та 20 мас.% Mn. Дослідження каталітичної активності систем Mn– $Al_2O_3$  після попередньої термообробки в інтервалі температур 20–350 °С і в реакційній газовій суміші показало, що найвищу активність у I-му і II-му циклах каталітичної реакції має каталізатор, що містить 10 мас.% Mn. Температура практично повного перетворення СО для нього становить 196 і 212 °С відповідно в I-му і II-му циклі каталізу. Збільшення величини  $\Delta T_{100}$  для зразків, що містять 5, 15 та 20 мас.% Mn порівняно з температурами повного перетворення для 10 % Mn– $Al_2O_3$  становлять відповідно 99, 84 і 74 °С в I-му та 85, 63 і 56 °С в II-му циклі каталізу. Найвища активність каталізатора 10 % Mn– $Al_2O_3$  може бути зумовленою як найбільш однорідним розподіленням частинок оксидної фази, так і оптимальною кількістю активних центрів у поверхневому шарі каталізатора.

Для вивчення впливу природи носія на активність мангановмісних каталізаторів було одержано системи

Mn-носії з оптимальною кількістю металу – 10 % Mn та проведено формування зразків у інтервалі температур 20–500 °C за умови лінійного підйому температури зі швидкістю 2,5 °C/хв.

Дослідження каталітичної активності Mn-вмісних систем показало, що найвищу активність серед нанесених каталізаторів має зразок 10 % Mn–ZSM-5 (табл. 1). Тем-

пература повного перетворення для 10 % Mn – ZSM-5 нижча на 33, 40 і 53 °C порівняно із значеннями  $T_{100}$  в I циклі каталізу для систем 10 % Mn–ERI, 10 % Mn – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> і 10 % Mn – SiO<sub>2</sub> відповідно. Установлено, що активність мангановмісних систем у реакції окиснення CO зменшується в ряду: 10 % Mn – ZSM-5 > 10 % Mn – ERI > 10 % Mn–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > 10 % Mn–SiO<sub>2</sub>

Таблиця 1. Каталітична активність і дані термічного аналізу 10 % Mn-вмісних систем

Система Mn-носії	$T_{100}$ , °C		Ширина гістерезису $\Delta T$ , °C		$T_{max}$ за ДТА, °C	$\Delta m_{зар}$ , мг (T=300–500 °C)
	каталіз					
	I цикл	II цикл	I цикл	II цикл		
10 %Mn-ZSM-5	250	265	5	10	130 620	19
10 %Mn-ERI	283	277	10	16	130; 180 300 560	17
10 %Mn-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	290	291	–	–	110, 160 550	5,5
10 %Mn-SiO <sub>2</sub>	303	297	–	–	115; 180 250 510; 560	3,3

Слід відзначити наявність гістерезису "проти годинникової стрілки" на температурних залежностях ступеня перетворення монооксиду вуглецю для цеолітичних каталізаторів 10 % Mn–ZSM-5 і 10 % Mn–ERI, що мають найбільш високу активність серед досліджених нанесених каталізаторів (рис.1).

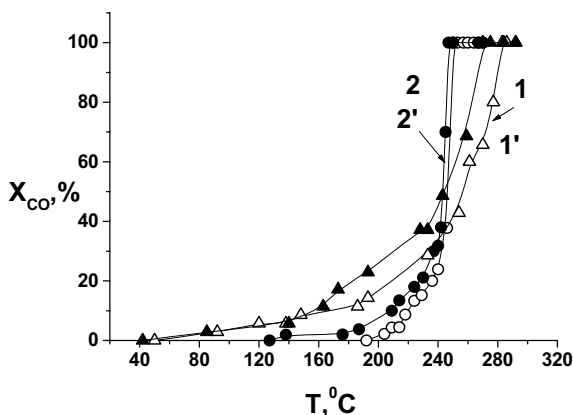


Рис. 1. Каталітична активність мангановмісних систем в окисненні CO: 1, 1' – 10 % Mn–ERI; 2, 2' – 10 % Mn–ZSM-5 (1, 2 – підвищення та 1', 2' – зниження температури)

Залежності ступеня перетворення CO від температури для мангановмісних систем на основі оксидних носіїв 10 % Mn–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> і 10 % Mn–SiO<sub>2</sub> збігаються одна з одною при підвищенні та зниженні температури в ході каталітичної реакції. Різниця у виявленні активності одержаних каталізаторів може бути пов'язана з особливостями формування активної фази на поверхні носіїв. У випадку більш активних цеолітичних систем може відбуватися додаткове формування, перебудова та перерозподілення активних центрів у поверхневому шарі каталізатора, що може бути зумовлено наявністю структурно-зв'язаної цеолітичної води. У випадку систем, де активна фаза нанесена на оксидні носії, кристаліти активної фази практично не змінюються в ході каталітичної реакції.

Оскільки на активність нанесених систем може впливати температура і ступінь розкладу прекурсору, було досліджено термічну стійкість нанесених 10 % Mn-каталізаторів на носіях різної хімічної природи. Дериватографічне дослідження показало, що розклад Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O на

поверхні цеолітичних і оксидних носіїв має різний характер і відбувається за різних температур. Відомо [14], що розклад кристалогідрату нітрату мангану Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O проходить ступінчасто – за температур, які вищі за 100–110 °C відщеплюються 4 молекули H<sub>2</sub>O, що приводить до утворення дигідрату Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, а за температур вищих за 170 °C починається розклад Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O → MnO<sub>2</sub> + 2NO<sub>2</sub> + 2H<sub>2</sub>O.

Для найменш активного каталізатора 10 % Mn–SiO<sub>2</sub> розклад прекурсору відбувається в три етапи, що узгоджується з наявністю трьох ендотермічних ефектів на кривій ДТА з максимумами при 110, 180 і 250 °C. У випадку активніших в окисненні CO систем 10 % Mn–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> і 10 % Mn–ERI на кривих ДТА і ДТГ спостерігається по два екстремуми, що відповідають видаленню кристалізаційної води і NO<sub>2</sub> при 125, 180 °C – для 10 % Mn–ERI і 120, 160 °C – для 10 % Mn–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Для найактивнішого в окисненні CO зразка 10 % Mn–ZSM-5 виділення кристалізаційної води і газоподібного продукту розкладу (NO<sub>2</sub>) відбувається в інтервалі температур 80–250 °C. Наявність лише одного мінімуму на кривих ДТА і ДТГ при 130 °C свідчить про практично одночасне видалення води і NO<sub>2</sub>, що може приводити до утворення вискодисперсних частинок оксидної фази (MnO<sub>2</sub>) з більшою кількістю активних центрів і зумовлювати високу активність цього каталізатора. Зіставлення даних ДТА з каталітичною активністю Mn-вмісних нанесених систем показало, що чим нижча температура розкладу Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> і формування оксидної фази на поверхні носія, тим вищу активність має каталізатор на його основі. Нижча температура розкладу прекурсору може свідчити про порівняно незначний ступінь взаємодії сполуки-прекурсору, а відповідно, і активної оксидної фази з поверхнею носія. Саме такий випадок реалізується для зразка 10 % Mn–ZSM-5, що має найвищу активність. Одержані результати добре узгоджуються також з даними отриманими для 10 % Si-вмісних каталізаторів окиснення CO [5]. Крім цього, наявність у цеолітичних каталізаторах значної кількості структурно-зв'язаної води, яка поступово вивільняється в інтервалі температур 300–500 °C у процесі формування нанесених систем (табл. 1) і зумовлює плавний характер кривих втрати маси ТГ, може перешкоджати агломерації кристалітів утвореної активної фази. Подальше нагрівання менш активних зразків 10 % Mn–SiO<sub>2</sub> і 10 % Mn–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> після

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  $\alpha_2$ -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  $\alpha_2$ -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-