

Г. П. Богатирьова, Т. М. Захарова, В. Л. Веселовський,
Г. Г. Цапюк, О. А. Бєда, В. Г. Полторацький (г. Київ)

Mo₂C як носій оксидних Cu–Co–Fe каталізаторів в реакції окиснення CO

Вивчено фізико-хімічні характеристики Cu–Co–Fe оксидних каталізаторів, нанесених на карбід молібдену, та їх каталітичну активність в реакції окиснення CO. Показано, що для більш ефективного використання Mo₂C як носія для каталізаторів його потрібно обробляти сумішшю кислот HF + HNO₃ з метою підвищення дефектності структури.

Ключові слова: окиснення CO, оксидні каталізатори, карбід молібдену.

Практичне значення окиснення карбон монооксиду (CO) до карбон діоксиду (CO₂) зумовлене високою токсичністю CO і, відповідно, необхідністю очистки від нього викидних газів автотранспорту та викидів промисловості. Для даного каталітичного процесу поширеними є каталізатори на основі платини та паладію [1], крім того, одним із перспективних напрямків є використання сумішей оксигенвмісних сполук перехідних металів. Але через нестабільність роботи таких систем вони потребують вдосконалення. Шляхи вирішення цієї проблеми можуть бути наступними: варіювання складу та вмісту оксидних компонентів, вдосконалення умов їх приготування або нанесення каталітично активних фаз на носії, властивості яких будуть відповідати заданим умовам. Для даної цілі може бути використано новий перспективний клас каталітичних систем на основі надтвердих матеріалів, таких як карбіди тугоплавких металів, а саме – карбід молібдену (Mo₂C). Карбіди молібдену стабільні протягом багатьох циклів завдяки їх термічній та механічній стійкості, тоді як активність та реакційна поверхня відомих каталізаторів, в тому числі й на основі благородних металів, деградує.

У Київському національному університеті ім. Тараса Шевченка було систематично досліджено каталітичну активність, адсорбційні властивості поверхні і фазовий склад Cu–Co–Fe оксидної системи [2, 3]. Показано, що синтезований оксидний каталізатор Cu–Co–Fe складу, % (за масою): 90,25 Cu, 4,75 Co та 5 Fe (фазовий склад, % (за масою): 85 Cu₂(OH)₃NO₃ та 15 CuO), має високу каталітичну активність в реакції окиснення CO. Для розробки високоефективних каталізаторів окиснення CO важливим є пошук для них носія, особливо в тих випадках, коли такі каталізатори працюють при температурах в декілька сотень градусів. Таким носієм може бути Mo₂C.

Метою даної роботи було вивчення Mo₂C як носія для оксидних каталізаторів.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Каталізатори одержували просочуванням носія водними розчинами нітратних солей активного компонента з наступним упарюванням, висушу-

ванням при температурі 120 °С протягом 8 год і формуванням протягом 2 год в реакційному середовищі складу, % (за об'ємом): 20O₂, 2CO, 78He. Активним компонентом була оксидна система наступного складу, % (за масою): 90,25Cu, 4,75Co та 5Fe.

Каталізатори також наносили на модифікований Mo₂C (оброблений сумішню кислот HF + HNO₃ протягом доби при температурі 90 °С) з подальшим його просочуванням як і попередні зразки.

Кількість нанесеного активного компоненту на носій складала 10, 20 та 25 % від маси носія. Слід зазначити, що при нанесенні активного компоненту більше 25 % (за масою) спостерігається виділення Cu–Co–Fe оксидної системи в окрему фазу, що не дає можливості якісно оцінити властивості носія.

Каталітичну активність зразків у реакції окиснення CO вивчали на установці проточного типу при атмосферному тиску з хроматографічним аналізом газової суміші за допомогою хроматографа Shimadzu GC-2014 (Японія) з детектором за теплопровідністю. Реакційна газова суміш складала, % (за об'ємом) – 20O₂, 2CO та 78He. Мірою каталітичної активності була температура 100 %-ного перетворення CO в CO₂ – T^{100} .

Стан поверхні оксидних каталізаторів вивчали методом програмованої термодесорбції з використанням мас-спектрометра MX 7304A як детектора частинок, що десорбуються. Каталітичну активність всіх зразків досліджували в однакових умовах.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Активність нанесених каталізаторів представлено в табл. 1. Для всіх зразків на типових залежностях ступеня перетворення CO в CO₂ від температури спостерігали гістерезис „проти годинникової стрілки”. Гістерезис може бути пояснено присутністю на поверхні фрагментів, які містять водень. Наявність воденьвмісних частинок сприяє переходу реакції в приповерхневий об'єм і, відповідно, реалізації додатково гомогенного механізму, що при зниженні температури дає вищі значення ступеня перетворення CO в CO₂. На рис. 1 наведено температурну залежність ступеня перетворення CO в CO₂ для зразка з нанесеним активним компонентом у кількості 20 % (за масою). Вигляд даної залежності обумовлений утворенням на поверхні Mo₂C кристалічної фази Cu₂(OH)₃NO₃ з подальшим її розкладом при підвищенні температури. Згідно з результатами попередніх робіт, для масивного зразка розклад фази Cu₂(OH)₃NO₃ проходить в діапазоні температур 180–200 °С, що підтверджується експериментальними даними [4].

Таблиця 1. Температура 100 %-ного перетворення та максимумів десорбції CO₂ для Cu–Co–Fe оксидних каталізаторів, нанесених на карбід молібдену (II)

Вміст активного компонента, нанесеного на Mo ₂ C, % (за масою)	T^{100} , °С	T_{max} , °С			
		α_1 (< 110)	α_2 (110–200)	α_3 (200–300)	α_4 (> 300)
10	220	100	–	260	520, 590
20	230	100	–	270	525, 590

Як випливає з даних табл. 1, більш активним виявився зразок з нанесеною активною фазою в кількості 10 % (за масою).

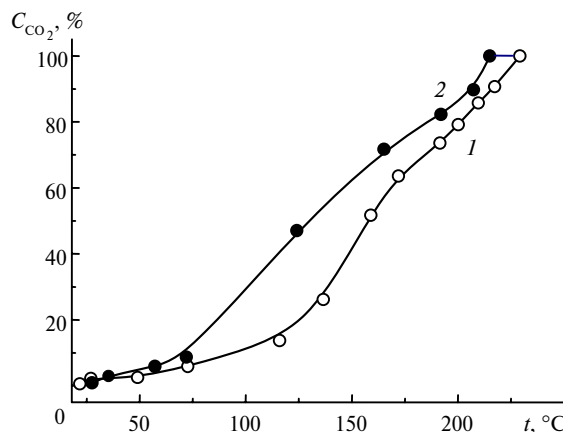


Рис. 1. Температурна залежність ступеня перетворення CO в CO₂ для Mo₂C з нанесеним активним компонентом (20 % (за масою)) при підвищенні (1) і зниженні (2) температури.

Після каталітичного експерименту зразки переносили в кварцову кювету, вакуумували та реєстрували термодесорбційні (ТД) спектри. Характерні ТД-спектри зразків даної серії з нанесеним на поверхню активним компонентом (20 % (за масою)) наведено на рис. 2. На ТД-спектрах з поверхні вихідного носія – карбіду молібдену (II) – спостерігали десорбцію CO₂ при температурах 500–700 °С, яку можна пояснити наявністю у ґратці карбіду атомів кисню, який, на думку авторів, поглинається карбідом молібдену (II) при його синтезі.

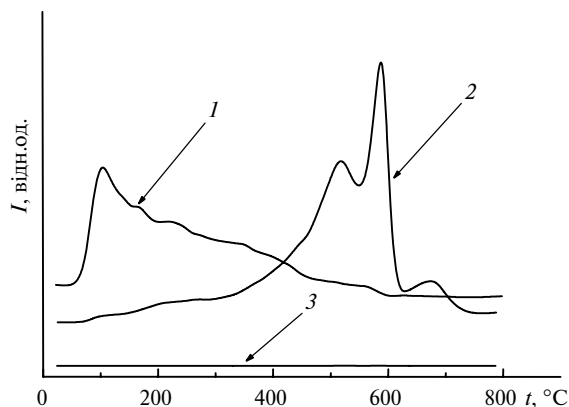


Рис. 2. ТД-спектри з поверхні Mo₂C з нанесеним активним компонентом (20 % (за масою)): 1 – H₂O; 2 – CO₂; 3 – O₂.

На рис. 2 наявний десорбційний максимум, характерний для води, що десорбується при низьких температурах (близько 100 °С) і відповідає за гетерогенно-гомогенний механізм реакції окиснення CO, яким пояснюється гістерезис на температурній залежності ступеня перетворення CO в CO₂ [5].

На рис. 2 та з даних табл. 1 видно, що на поверхні зразків спостерігається характерна α₃-форма десорбції CO₂ (максимум десорбції знаходиться при T_{max} = 200–300 °С). Наявність та кількість цієї форми корелює з каталітичною активністю. Імовірно, α₃-форма відповідає порівняно міцно зв'язаній біденатній карбонатній структурі (двоточкова адсорбція CO), яка утворюється при взаємодії CO з двома сусідніми хемосорбованими на поверхні носія атомами кисню.

При високих температурах на ТД-спектрах разом з α_3 -формою проявляється α_4 -форма, але, на думку авторів, не приймає участі в каталітичному процесі. Можливо, ця форма десорбції CO_2 утворюється при взаємодії CO з киснем ґратки носія з утворенням відносно більш міцного карбоксилатного комплексу.

При нанесенні на носій активний компонент каталізатора знаходиться в поверхневому шарі у дрібнодисперсному стані. На поверхні наявні окремі активні центри, тому на ТД-спектрах видно характерну α_3 -форму CO_2 . Ймовірно, цими центрами є CuO . T_{max} десорбції CO_2 з поверхні зразків має досить високі значення, що свідчить про міцне зв'язування CO_2 . Це призводить до порівняно високих значень температур 100 %-ного перетворення CO в CO_2 .

У попередніх дослідженнях було встановлено кореляцію між наявністю на поверхні носія адсорбованого CO_2 в α_2 -формі ($T_{\text{max}} = 160\text{--}190\text{ }^\circ\text{C}$) та високою каталітичною активністю нанесених $\text{Cu}\text{--}\text{Co}\text{--}\text{Fe}$ оксидних каталізаторів при утворенні активної фази складу, % (за масою): 85 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ і 15 CuO [6]. Для одержання достатньої дефектності поверхневого шару носія і формування активного компоненту у вигляді $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ в [6] носій обробляли сумішню кислот $\text{HF} + \text{HNO}_3$ у співвідношенні 1:3. Тому для модифікації носія було також проведено обробку Mo_2C сумішню кислот $\text{HF} + \text{HNO}_3$ з витримкою протягом доби при температурі $90\text{ }^\circ\text{C}$.

Для отриманих зразків активним компонентом була оксидна система $\text{Cu}\text{--}\text{Co}\text{--}\text{Fe}$ наступного складу, % (за масою): 90,25 Cu , 4,75 Co та 5 Fe . Було одержано серію зразків з нанесеним активним компонентом (10, 15, 20 та 25 % (за масою)).

Для оброблених зразків на температурній залежності ступеня перетворення CO в CO_2 також спостерігали гістерезис “проти годинникової стрілки” (рис. 3). Як і для зразків з необробленим носієм, вигляд даної залежності обумовлено утворенням на поверхні Mo_2C кристалічної фази $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ з подальшим її розкладом при підвищенні температури.

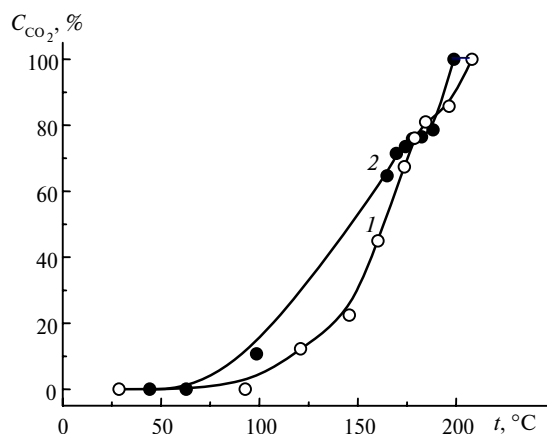


Рис. 3. Типова температурна залежність ступеня перетворення CO в CO_2 для обробленого сумішню кислот Mo_2C з нанесеним активним компонентом (20 % (за масою)) при підвищенні (1) і зниженні (2) температури.

Значення температур 100 %-ного перетворення CO синтезованих зразків наведено в табл. 2. Як видно, найнижчу T^{100} має каталізатор, на поверхню якого нанесено 25 % (за масою) активного компоненту (подальші

дослідження даного зразка показали, що Cu–Co–Fe оксидна система виділилась в окрему фазу), але й для інших зразків даної серії обробка Mo₂C привела до підвищення каталітичної активності в реакції окиснення CO.

Таблиця 2. Температура 100 %-ного перетворення та максимумів десорбції CO₂ для Cu–Co–Fe оксидних каталізаторів, нанесених на модифікований карбід молібдену (II)

Вміст активного компонента, нанесеного на модифікований Mo ₂ C, % (за масою)	T ¹⁰⁰ , °C	T _{max} , °C			
		α ₁ (< 110)	α ₂ (110–200)	α ₃ (200–300)	α ₄ (> 300)
10	210	90	–	220	710
15	209	–	–	240	320, 490, 600, 750
20	220	100	–	240	690, 740
25	180	–	200	250	485, 610, 670

Також в табл. 2 наведено результати термодесорбційних досліджень каталізаторів, а на рис. 4 – ТД-спектри для обробленого сумішшю кислот зразка Mo₂C з нанесеним активним компонентом (10 % (за масою)). У даному випадку CO₂ десорбується з поверхні каталізатора у таких формах: α₁, α₃ та α₄.

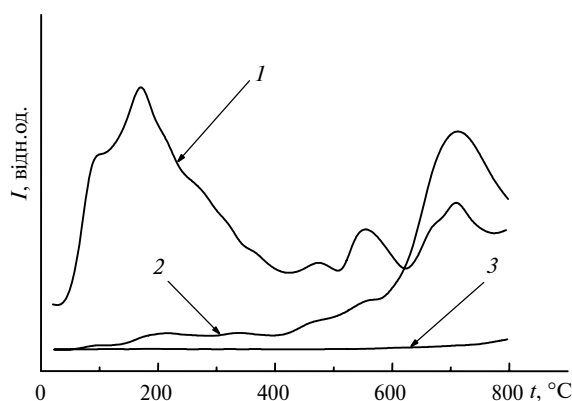


Рис. 4. ТД-спектри з поверхні обробленого сумішшю кислот Mo₂C з нанесеним активним компонентом (10 % (за масою)): 1 – H₂O; 2 – CO₂; 3 – O₂.

З рис. 1–4 та даних табл. 1 і 2 видно, що для зразка з нанесеним активним компонентом (25 % (за масою)) спостерігається α₂-форма CO₂ при 200 °C. Для об'ємних Cu–Co–Fe оксидних каталізаторів було показано [4], що наявність на термодесорбційних спектрах α₂-форми CO₂ є сприятливою для каталізу за рахунок одностовкової адсорбції CO та, відповідно, відносно низького значення енергії активації десорбції E_д = 108–148 кДж/моль.

На поверхні досліджених зразків спостерігається характерна α₃-форма CO₂ (T_{max} = 200–300 °C) з меншою температурою десорбції у порівнянні з необробленим носієм, що відповідає меншій енергії зв'язку CO₂ з поверхневим шаром каталізатора.

Обробка носія призвела до збільшення кількості низькотемпературної форми води (ОН⁻-група) в температурному інтервалі 100–300 °С, що може бути спричинено збільшенням дефектності поверхні зразків.

Таким чином, для більш ефективного використання Mo₂C як носія для каталізаторів його потрібно обробляти сумішшю кислот HF + HNO₃ для підвищення дефектності структури, що сприяє утворенню активної фази складу, % (за масою): 85 Cu₂(OH)₃NO₃ та 15 CuO.

ВИСНОВКИ

При вивчені фізико-хімічних характеристик Cu–Co–Fe оксидної системи, нанесеної на карбід молібдену, та каталітичної активності в реакції окиснення CO встановлено, що в поверхневому шарі оксидних Cu–Co–Fe каталізаторів карбон монооксид адсорбується в декількох формах, причому за низькотемпературне окиснення CO найбільш ймовірно відповідає α₃-форма.

Показано, що модифікація Mo₂C сумішшю кислот HF + HNO₃ сприяє збільшенню дефектності носія, що, в свою чергу, спричинює збільшення кількості води, що десорбується при низьких температурах на поверхні зразка.

Изучены физико-химические характеристики Cu–Co–Fe оксидных катализаторов, сформированных на Mo₂C, и их каталитическая активность в реакции окисления CO. Показано, что для более эффективного использования Mo₂C в качестве носителя для катализаторов его необходимо обрабатывать смесью фторводородной и нитратной кислот для повышения дефектности структуры Mo₂C.

Ключевые слова: окисление CO, оксидные катализаторы, карбид молибдена.

Physico-chemical characteristics of Cu–Co–Fe oxide catalysts, supported on the Mo₂C, and their catalytic activity in the reaction of CO oxidation have been studied. It was shown, that for more effective use of Mo₂C as supporter for catalysts, it should be treated by the mixture of acids (HF and HNO₃) for the increasing of Mo₂C structure faultiness.

Keywords: CO oxidation, oxide catalysts, molybdenum carbide.

1. Golodets G. I. Heterogeneous catalytic reaction involving molecular oxygen – Amsterdam: Elsevier Sci. Publ., 1983. – 567 p.
2. Яцимирський В. К., Іщенко О. В., Гайдай С. В. Оксидні Fe–Co–Cu каталізатори в реакції окиснення CO // Хімія, фізика і технологія поверхності. – 2004. – Вып. 10. – С. 128–131.
3. Пат. 89920 Україна, МПК B01D 53/86, B01J 23/76, F01N 3/022. Спосіб виготовлення керамічного фільтра / П. М. Силенко, О. В. Іщенко, А. М. Шлапак та ін. – Заявл. 19.03.09; Опубл. 10.03.10, Бюл. № 5.
4. Яцимирський В. К., Максимов Ю. В., Суздальєв І. П. і др. Фізико-хімічні властивості та каталітична активність оксидних Fe–Co–Cu каталізаторів в реакції окиснення CO // Теор. і експерим. хімія. – 2003. – 39, № 6. – С. 70–72.
5. Яцимирський В. К., Іщенко О. В., Гайдай С. В. Температурно-гістерезисні ефекти при окисненні CO на оксидних Fe–Co–Cu каталізаторах // Тез. докл. XV симп. "Современная химическая физика", Туапсе, Росія, 18–29 сент. 2003 г. – С. 57–58.
6. Іщенко О. В., Силенко П. М., Шкода Т. М. та ін. Оксидний Cu–Co–Fe каталізатор окиснення CO на носії із нановолокон карбиду кремнію // Хімія, фізика і технологія поверхності. – 2009. – Вып. 16. – С. 279–283.

Київський національний ун-т
ім. Тараса Шевченка
Ін-т надтвердих матеріалів
ім. В. М. Бакуля НАН України

Надійшла 24.09.12