

Co-ВМІСНІ СИСТЕМИ НА ОСНОВІ ЦЕОЛІТІВ ZSM-5, ЕРІОНІТУ, Al_2O_3 ТА SiO_2 В ОКИСНЕННІ CO

Л.П. Олексенко, Л.В. Луценко

*Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
вул. Володимирська 64, 01033 Київ-33
e-mail: olexludmil@ukr.net*

Досліджено вплив природи носія (SiO_2 , Al_2O_3 , ZSM-5 та еріоніту) та умов формування поверхні Co-вмісних нанесених систем на їхню каталітичну активність в реакції окиснення монооксиду вуглецю. Дериватографічне дослідження умов формування активних центрів систем Co-носії свідчить про різний характер і ступінь взаємодії сполук кобальту з носіями. Каталітична активність цих систем обумовлена певним вмістом і співвідношенням іонів металу в різних координаціях (Co^{2+}_{Td} , Co^{2+}_{Oh} і Co^{3+}_{Oh}) і залежить від здатності до відновлення поверхневих сполук кобальту.

The effect has been studied of carrier nature (SiO_2 , Al_2O_3 , ZSM-5 and Erionite) and conditions of surface formation of Co-containing systems on their catalytic activity in CO oxidation. Derivatographic data on formation conditions of Co-carrier system active sites testify different character and interaction grade of cobalt compounds with these carriers. The catalytic activity of these systems is caused by definite content and metal ion ratio in different coordination states (Co^{2+}_{Td} , Co^{2+}_{Oh} and Co^{3+}_{Oh}) and depends on the reducibility of surface Co compounds.

Вступ

Залежність адсорбційних та каталітичних властивостей нанесених систем від природи носія, методу нанесення металу на носій та попередньої термообробки каталізаторів була встановлена [1-3] при вивченні низки різноманітних каталітичних реакцій для систем, що містять іони 3d-металів, зокрема, іони кобальту [4, 5]. Вищезазначені фактори значною мірою можуть впливати на каталітичну активність нанесених систем внаслідок можливості формування на поверхні активних центрів різного типу та певного розподілення металу на поверхні носіїв. Поверхневі сполуки 3d-металів можуть відрізнятися здатністю до відновлення, що призводить до утворення різної кількості активних центрів при однаковому вмісті металу та обумовлює різницю в каталітичній активності. Відомо [6], що серед оксидних систем складний оксид кобальту Co_3O_4 є одним з найбільш активних каталізаторів в реакції окиснення монооксиду вуглецю. Ми дослідили вплив умов попередньої обробки деяких нанесених Co-вмісних систем з різною кількістю металу на координаційний і електронний стан катіонів, їхню здатність до відновлення та активність Co-вмісних каталізаторів в реакції окиснення CO.

Експериментальна частина

Нанесені Co-вмісні каталізатори (1,2 та 10% Co) на основі SiO_2 (силохром С-120), Al_2O_3 та цеолітів ZSM-5 і еріоніту (Eri) одержували традиційним методом просочування розчином $Co(NO_3)_2$. Дериватографічне дослідження кобальтвмісних каталізаторів проводили на дериватографі Паулік-Паулік-Ердей. Швидкість нагріву - $2,5^\circ C/xв.$ в інтервалі температур $25-500^\circ C$. Наважка зразка - 0,5 г.

Каталітичну активність зразків вивчали як у вихідному стані, так і після їх формування в реакційній газовій суміші (1% CO+20% O₂+79% He) при 200°C протягом 1 год, у струмені водню при 300-350°C протягом 3 год. та попередньо прогрітими до 500°C. Активність каталізаторів в реакції окиснення монооксиду вуглецю досліджували в проточному реакторі. Аналіз складу реакційної суміші здійснювали хроматографічно за допомогою детектора за теплопровідністю. Розділення газів (O₂, CO, CO₂) проводилося на колонці, заповненій активованим вугіллям СКТ з нанесеним NiSO₄. Каталітичні дослідження здійснювали при атмосферному тиску в інтервалі температур 20–300°C в реакційній суміші, збагаченій киснем (1% CO при сталому вмісті O₂ - 20%, як газ-носії використовували гелій). Швидкість газового потоку становила 0,1 л/хв. Наважка зразка була 0,25 г. Мірою каталітичної активності слугувала температура повного перетворення монооксиду вуглецю (T₁₀₀).

Термопрограмоване відновлення (ТПВ) нанесених каталізаторів здійснювали хроматографічним методом в проточній установці при атмосферному тиску з використанням газової суміші 10% H₂+90% Ar при лінійній швидкості нагрівання 10°C/хв.

Електронні спектри дифузного відбиття (ЕСДВ) записували на спектрометрі Specord M-40 в інтервалі частот 12000–30000 см⁻¹.

Результати та їхнє обговорення

Дериватографічний аналіз показав, що процес розкладу Co(NO₃)₂·6H₂O супроводжується видаленням фізично-сорбованої, кристалізаційної води, суміші оксиду азоту NO₂ і кисню, що відповідає наявності ендотермічних ефектів на кривій ДТА з максимумами при 50, 110, 210 і 240°C. Відповідні втрати маси на кривій ТГ складають 3; 37, 17,5 і 18,5%. Повний розклад кристалогідрату нітрату кобальту (втрата маси 72,5%) відбувається після досягнення температури 300°C.

У випадку нанесених систем з більшим (10 мас.%) вмістом металу розклад Co(NO₃)₂ відбувається в різних температурних інтервалах. Для Co/Al₂O₃, Co/SiO₂, Co/ZSM-5 та Co/Eгі температури, що відповідають завершенню процесу видалення продуктів розкладу з поверхні цих систем, складають відповідно 225, 220, 232 та 300°C. Характер зміни маси в дослідженому інтервалі температур також істотно різниться. Результати термічного аналізу вказують на те, що системи Co/Al₂O₃, Co/SiO₂, Co/ZSM-5 втрачають масу в три стадії, як і у випадку кристалогідрату нітрату кобальту, а для зразка Co/Eгі крива ТГ змінюється більш плавно. У випадку 10%Co/Eгі цей процес відбувається при більш високих температурах, порівняно з іншими системами.

Наявність екзотермічних ефектів на кривих ДТА при 423-468°C може свідчити як про утворення фази оксидів кобальту (в цьому випадку екзоєфекти обумовлені переходом речовини із аморфного стану в кристалічний), так і про взаємодію активних компонентів каталізаторів з носіями. Рентгенофазовий аналіз зразків 10% Co-носії, прогрітих до 500°C, свідчить про наявність оксидної фази – шпінелі Co₃O₄ для всіх досліджених систем.

Дослідження каталітичної активності кобальтвмісних нанесених систем (10% Co) в реакції окиснення CO показало, що найбільш активним серед досліджених каталізаторів після їхньої попередньої термообробки при 500°C є 10% Co/Eгі (табл.). Обробка систем в реакційній газовій суміші призводить до збільшення активності лише зразка Co/ZSM-5. Активність інших систем в II циклі каталітичної реакції практично не змінюється. Сталість температур повного перетворення для цих систем свідчить про формування активних центрів каталізатора в процесі термообробки до 500°C.

Відмінність в каталітичній активності систем, що містять 10 мас.% Co на різних носіях, може бути обумовлена особливостями процесів формування активної фази та її структурних перетворень на поверхні. Оскільки температура кристалізації може слугувати критерієм концентраційної однорідності [7, 8], то згідно з різними температурними

інтервалами формування фази шпінелі на поверхні нанесених систем може реалізовуватися різний ступінь гомогенності складних оксидів кобальта. Найбільш однорідними, мабуть, є кристали шпінелі на поверхні еріоніту, що, можливо, і обумовлює його найвищу каталітичну активність. Крім цього, поступове виділення газоподібних продуктів розкладу нітрату кобальту у випадку системи 10% Co/Eri, про що свідчить плавний характер кривої ДТА, може сприяти утворенню більш високодисперсних частинок активної фази.

Таблиця. Каталітична активність 1,2%Co та 10%Co-вмісних нанесених систем

Система 10% Co- носії	T ₁₀₀ , °C		Система 1,2% Co- носії	T ₁₀₀ , °C			
	I цикл	II цикл		Вихідний зразок		Зразок після обробки воднем	
				I цикл	II цикл	I цикл	II цикл
Co/ZSM-5	194	184	Co/ZSM-5	151	150	153	153
Co/Eri	181	181	Co/Eri	222	222	222	226
Co/SiO ₂	208	208	Co/SiO ₂	200	185	203	193
Co/Al ₂ O ₃	206	203	Co/Al ₂ O ₃	173	160	206	191

У випадку нанесених систем 10%Co/ZSM-5, 10%Co/Al₂O₃ та 10%Co/SiO₂, за даними дериватографічного дослідження, шпінельна фаза утворюється при більш низьких температурах, ніж для 10%Co/Eri. Тому в системах, що виявляють дещо меншу каталітичну активність, порівняно з 10%Co/Eri, в процесі подальшої термообробки, можливо, відбувається часткове спікання частинок утвореної шпінелі. Це може призводити до зменшення кількості активних центрів на поверхні каталізатора.

При вивченні каталітичної активності вихідних Co-вмісних каталізаторів в реакції окиснення CO, раніше [9] було встановлено, що серед систем Co/ZSM-5 з малим вмістом кобальту (0,5-2,0 мас.%) найвищу каталітичну активність має зразок, що містить 1,2 мас.% Co. Тому дослідження впливу різних видів обробок (відновлення воднем, обробка в реакційній газовій суміші) на формування нанесених каталізаторів та їхню активність в реакції окиснення CO було проведено для зразків 1,2%Co/Al₂O₃, 1,2%Co/SiO₂, 1,2%Co/ZSM-5 та 1,2%Co/Eri. Було встановлено, що серед вихідних каталізаторів найбільш активним є 1,2%Co/ZSM-5 (рис. 1). Формування каталізаторів в реакційній газовій суміші підвищує активність Co/ZSM-5 та Co/Al₂O₃ порівняно з вихідними зразками і не впливає на каталітичні властивості Co/Eri та Co/SiO₂.

Визначення оптимальних умов формування каталізаторів в струмені водню та дослідження здатності до відновлення сполук кобальта на поверхні Co-вмісних каталізаторів було здійснено методом термопрограмованого відновлення (ТПВ). На ТПВ-спектрах 1,2%Co-систем (рис.2) при температурах 215 – 355 °C спостерігаються піки, що відповідають розкладу нітрату кобальта з можливим частковим відновленням утворених іонів кобальта. Оскільки для цеолітів цей процес зафіксовано при дещо вищих температурах порівняно з Co/Al₂O₃ та Co/SiO₂, очевидно, за рахунок входження іонів Co²⁺ в канали носія, відновну обробку 1,2%Co-систем в струмі H₂ здійснювали при 300-350°C.

Формування 1,2%Co-вмісних каталізаторів у струмені водню та в реакційній газовій суміші призводить до підвищення активності Co/ZSM-5 порівняно з вихідними зразками і не впливає на каталітичні властивості Co/SiO₂. У випадку Co/Al₂O₃ каталітична активність збільшується після прогрівання в реакційній суміші та зменшується після формування в струмені водню.

Різний вплив обробок на каталітичну активність нанесених 1,2%Co-вмісних систем можна пояснити різною здатністю до відновлення іонів металу та одержаним в результаті

відновної обробки каталізаторів і формування їх в реакційній газовій суміші співвідношенням вмісту октаедричної та тетраедричної координації іонів кобальту на поверхні нанесених систем.

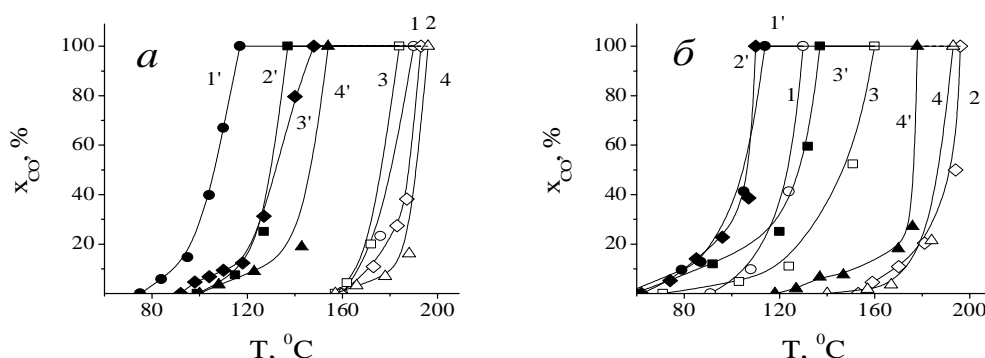


Рис. 1. Залежності ступеня перетворення CO від температури для нанесених 1,2% Co-каталізаторів (0,5% CO+20% O₂): *a* – вихідні зразки, *б* – зразки після формування в реакційній газовій суміші (1-Co/ZSM-5; 2-Co/SiO₂; 3-Co/Al₂O₃; 4-Co/Eri - підвищення температури; 1'-4' - відповідно зниження температури).

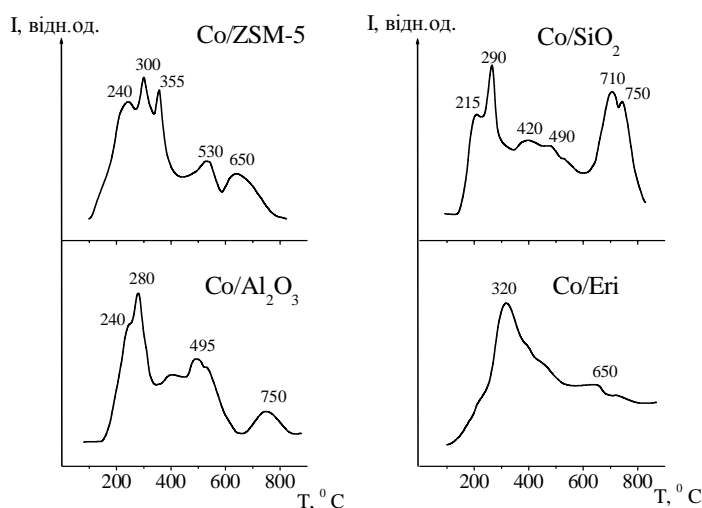


Рис. 2. Спектри термопрограмованого відновлення систем 1,2% Co-носії.

Аналіз ТПВ-спектрів систем 1,2% Co-носії показав, що на поверхні досліджених зразків існує декілька форм кобальту, які відрізняються здатністю до відновлення. В більш жорстких умовах - при температурах вищих за 350°C - відбувається відновлення форм кобальту, що утворилися за рахунок взаємодії іонів металу з носієм. При цьому іони кобальту в октаедричній координації Co_{Oh} відновлюються в інтервалі температур 400-650°C, а іони кобальту в тетраедричній координації Co_{Td} - при температурах, вищих за 650°C [10]. Більша інтенсивність сигналу, що відповідає відновленню форми Co_{Oh}, порівняно з сигналом, що характеризує відновлення Co_{Td} для каталізаторів 1,2% Co/ZSM-5 та 1,2% Co/Al₂O₃, корелює з їхньою більшою активністю порівняно з іншими системами. Залежність каталітичної активності від кількісного співвідношення іонів кобальту в октаедричній та тетраедричній координації підтверджується також даними ЕСДВ. Співвідношення інтенсивностей смуг поглинання в області 15000-17000 та 19000-22000 см⁻¹, що відповідають *d-d* переходам для іонів кобальту в октаедричній та

тетраедричній координації, більше для систем 1,2%Co/ZSM-5 та 1,2%Co/Al₂O₃, що мають вищу каталітичну активність. В спектрах дифузійного відбиття для систем 1,2%Co/SiO₂ та 1,2%Co/Eгі переважає форма Co_{Td}. Відсутність чітко виражених максимумів на ТПВ спектрах у випадку 1,2%Co/Eгі (рис. 2) також може свідчити про низьку здатність до відновлення іонів Co²⁺ в цій системі. Таким чином, аналіз спектрів ТПВ та ЕСДВ показав, що більш висока активність систем Co/ZSM-5 та Co/Al₂O₃ порівняно з Co/SiO₂ та Co/Eгі може бути обумовлена більшою кількістю на їхній поверхні активних центрів - поверхневих форм кобальту Co_{Oh} в октаедричній координації.

Висновки

Найбільшу активність в реакції окиснення СО серед досліджених систем з великим вмістом іонів кобальту має каталізатор 10%Co/Eгі, а з малим вмістом - 1,2%Co/ZSM-5. Процеси утворення активних центрів каталізаторів при термічному розкладі нітрату кобальту на носіях Al₂O₃, SiO₂, ZSM-5, Eгі, що містять 10мас.%Co, мають різний характер та відбуваються в різних температурних інтервалах. Це призводить до різниці в їхній каталітичній активності, яка визначається кількістю поверхневої форми кобальта в октаедричній координації (Co_{Oh}), що здатна відновлюватися при більш низьких температурах.

Література

1. Горященко С.С., Словецкая К.И., Слинкин А.А. Влияние условий предварительной обработки на каталитическую активность кобальт-силикагелевых катализаторов в реакции полного окисления метана // Кинетика и катализ. - 2001.- Т. 42, № 4. - С.579-580.
2. Волкова Г.Г., Юрьева Т.М., Плясова Л.М. Синтез высших спиртов на Cu-Co-Al-катализаторах. Зависимости от состава и структуры соединения-предшественника // Кинетика и катализ. - 1995. - Т. 36, № 6.- С.883-888.
3. Кучеров А.В., Слинкин А.А. Введение ионов переходных металлов в катионные позиции ВК-цеолитов по реакции в твердой фазе. II. Взаимодействие мордернита и пентасилов с соединениями Cr, Mo и V // Кинетика и катализ. - 1986. - Т. 86, № 3. - С.678-684.
4. Крылова А.Ю., Лapidус А. Л., Зукал А. Влияние природы носителя на свойства Со-катализаторов синтеза углеводородов из СО и Н₂, подвергнутых предварительной термообработке в токе воздуха // Изв. АН СССР. Сер. хим. - 1991. - № 11.- С.2450-2455.
5. Лapidус А.Л. Об особенностях каталитического действия Со-систем в синтезе углеводородов из СО и Н₂ // Изв. АН СССР. Сер. хим. - 1984. - № 1. - С.60-66.
6. Голодец Г.И. Гетерогенно-каталитические реакции с участием молекулярного кислорода. - Киев: Наукова думка, 1977. - 359 с.
7. Стрекаловский В.Н., Полежаев Ю.М., Пальгуев С.Ф. Оксиды с примесной разупорядоченностью: Состав, структура, фазовые превращения. - М.: Наука, 1987. - 160 с.
8. Номура Т., Ямагучи Т., Конно Х. Термическое разложение соосаженных гидроокисей железа и алюминия // Нихон кагаку кайси. - 1976. - № 8. - С.1177-1180.
9. Яцимирський В.К., Олексенко Л.П., Луценко Л.В. Вплив природи носія та умов формування Со-вмісних каталізаторів на їх активність в реакції окиснення СО // Міжн. симпозиум "Сучасні проблеми фізичної хімії" (Донецьк, 2002): Тези доп. - С.58.
10. Лapidус А.Л., Крылова А.Ю., Казанский В.Б. Влияние предварительной термообработки на физико-химические свойства катализатора 10%Co/Al₂O₃ и его поведение в синтезе углеводородов из СО и Н₂ // Изв. АН СССР. Сер. хим. - 1991. - № 11. - С.2444-2449.