

ления связей Me–Me и ослабления Me–Ge в рассматриваемом ряду.

РЕЗЮМЕ. Вперше досліджено теплоємність та ентальпію HoGe_{1.5} в широкій області температур. Отримано значення основних термодинамічних функцій при стандартних умовах: $C_p^0(298.15\text{ K}) = 64.78 \pm 0.26$; $S^0(298.15\text{ K}) = 107.3 \pm 0.9$; $\Phi'(298.15\text{ K}) = 59.2 \pm 0.9$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹; $H^0(298.15\text{ K}) - H^0(0\text{ K}) = 14337 \pm 72$ Дж·моль⁻¹. Температурні залежності ентальпії германіду (Дж·моль⁻¹) в інтервалах температур 298.15—1178, 1178—1686, 1714—1837 К мають вигляд: $H^0(T) - H^0(298.15\text{ K}) = 6.444 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 63.34 \cdot T + 213190 \cdot T^{-1} - 20171$, $H^0(T) - H^0(298.15\text{ K}) = 8.422 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 64.25 \cdot T + 399581 \cdot T^{-1} - 21246$, $H^0(T) - H^0(298.15\text{ K}) = 118.04 \cdot T - 35193$ відповідно. Розраховано ентальпії і ентропії поліморфного перетворення та плавлення HoGe_{1.5}: $T_{\text{пр}} = 1178 \pm 15$ К, $\Delta H_{\text{пр}} = 2.9 \pm 1.4$ кДж·моль⁻¹, $\Delta S_{\text{пр}} = 2.5 \pm 1.2$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹ і $T_{\text{пл}} = 1686 \pm 25$ К, $\Delta H_{\text{пл}} = 52.6 \pm 4.6$ кДж·моль⁻¹, $\Delta S_{\text{пл}} = 31.2 \pm 2.7$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹.

SUMMARY. Heat capacity and enthalpy of HoGe_{1.5} was investigated for the first time in wide temperature range. The values of thermodynamic functions were determined under standard conditions: $C_p^0(298.15\text{ K}) = 64.78 \pm 0.26$; $S^0(298.15\text{ K}) = 107.3 \pm 0.9$; $\Phi'(298.15\text{ K}) = 59.2 \pm 0.9$ J·mole⁻¹·K⁻¹; $H^0(298.15\text{ K}) - H^0(0\text{ K}) = 14337 \pm 72$ J·mole⁻¹. Temperature dependences of enthalpy (J·mole⁻¹) of germanide were determined as: $H^0(T) - H^0(298.15\text{ K}) = 6.444 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 63.34 \cdot T + 213190 \cdot T^{-1} - 20171$, $H^0(T) - H^0(298.15\text{ K}) = 8.422 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 64.25 \cdot T + 399581 \cdot T^{-1} - 21246$, $H^0(T) - H^0(298.15\text{ K}) = 118.04 \cdot T - 35193$ respectively.

Институт проблем материаловедения
им. И.Н. Францевича НАН Украины, Киев

Поступила 20.04.2007

УДК 54.128.13:541.124:[542.943–386+546.262–386]:549.67

Т.Л. Ракитская, Т.А. Киосе, В.Я. Волкова

АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА БАЗАЛЬТОВОГО ТУФА И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ЗАКРЕПЛЕННЫХ НА НЕМ АЦИДОКОМПЛЕКСОВ Pd(II) И Cu(II) В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА

Показано, что кислотно-модифицированный базальтовый туф (Н-БТ6) избирательно адсорбирует Cu(II) из растворов, содержащих K₂PdCl₄ и CuX₂ (X = Cl, NO₃⁻). Установлена взаимосвязь между адсорбируемостью CuX₂ и активностью катализатора Pd(II)-Cu(II)/Н-БТ6 в реакции низкотемпературного окисления монооксида углерода.

Базальтовый туф (БТ) — природный полиминеральный цеолит, содержащий клиноптилолит, морденит и монтмориллонит в определенном соотношении, является перспективным сорбентом для очистки сточных вод от ионов Cu(II) [1], а

118.04·T – 35193, for 298.15—1178, 1178—1686, 1714—1837 K, respectively. The enthalpies and entropies of HoGe_{1.5} polymorphic transformation and melting were calculated: $T_{\text{tr}} = 1178 \pm 15$ K, $\Delta H_{\text{tr}} = 2.9 \pm 1.4$ kJ·mole⁻¹, $\Delta S_{\text{tr}} = 2.5 \pm 1.2$ J·mole⁻¹·K⁻¹ and $T_{\text{tr}} = 1686 \pm 25$ K, $\Delta H_{\text{tr}} = 52.6 \pm 4.6$ kJ·mole⁻¹, $\Delta S_{\text{tr}} = 31.2 \pm 2.7$ J·mole⁻¹·K⁻¹.

1. Буянов Ю.И., Великанова Т.Я., Марценюк П.С. и др. Фазовые равновесия и термодинамика фаз в двойных системах редкоземельных металлов с германием. -Киев, 1998.
2. Єременко В.Н., Обушенко І.М., Буянов Ю.І. // Доп. АН УРСР. Сер.А. -1980. -№ 7. -С. 87—91.
3. Болгар А.С., Крикля А.И., Суодис А.П., Блиндер А.В. // Журн. физ. химии. -1998. -72, № 4. -С. 439—443.
4. Болгар А.С., Горбачук Н.П., Блиндер А.В. // Теплофизика высоких температур. -1996. -34, № 4. -С. 541—545.
5. Болгар А.С., Турчанин А.Г., Фесенко В.В. Термодинамические свойства карбидов. -Киев: Наук. думка, 1973.
6. Hultgren R., Desai R.D., Hawkins D.T. et al. Selected values of the thermodynamic properties of the elements. -Metal Park: Amer. Soc. Metals, 1973.
7. Литвиненко В.Ф., Болгар А.С., Муратов В.Б. и др. Деп. в ВИНТИ 19.04.1984, № 6300-В.
8. Горбачук Н.П., Болгар А.С. // Порошк. металлургия. -2001. -№ 1–2. -С. 71—75.
9. Ельяшевич М.А. Спектры редких земель. -М.: ГИТТЛ, 1953.
10. Горбачук Н.П., Болгар А.С. // Порошк. металлургия. -1999. -№ 9–10. -С. 41—44.

его кислотно-модифицированные формы (Н-БТ) были впервые применены в качестве носителя ацидокомплексов Pd(II) и Cu(II), катализирующих при совместном присутствии низкотемпературное окисление монооксида углерода кислородом воз-

© Т.Л. Ракитская, Т.А. Киосе, В.Я. Волкова, 2008

духа [2, 3]. Показано [4, 5], что активность таких катализаторов зависит не только от соотношения Pd (II) и Cu (II), но и от природы ацидолигандов, формирующих их координационные сферы. При этом наибольший каталитический эффект достигается в присутствии бромид-ионов. Кроме того, на активность катализатора существенно влияет природа носителя, определяющая механизм закрепления Pd (II) и Cu (II) на его поверхности. На носителях, обладающих слабыми ионообменными свойствами, например, SiO₂ (МСМК), трепел марки ТЗК-М, при импрегнировании водным раствором K₂PdCl₄, CuX₂ (X = Cl⁻, NO₃⁻) и KBr формируются каталитически активные биядерные комплексы, которые легко разрушаются водой при комнатной температуре, при этом все компоненты десорбируются с поверхности практически количественно [5]. Природным цеолитам свойственны ионообменные процессы, во многих случаях характеризующиеся высокой селективностью в рядах как однозарядных, так и двухзарядных ионов металлов [6–9]. В этой связи следует ожидать, что формирование каталитически активного гетероядерного комплекса может осложняться конкурентной адсорбцией ионов Pd (II) и Cu (II), зависящей как от природы адсорбционных центров носителя, так и от состава находящихся в растворе ацидокомплексов Pd (II) и Cu (II).

Цель работы — установить взаимосвязь между адсорбционными свойствами кислотно-модифицированного базальтового туфа и активностью закрепленных на нем ацидокомплексов Pd (II) и Cu (II) в реакции окисления монооксида углерода.

Кислотно-модифицированный базальтовый туф (Н-БТ6) получали обработкой природного БТ (с. Полицы, Ровенская обл.) 3 М раствором HNO₃ при 98 °С в течение 6 ч. Рентгенофазовый анализ (CuK_α-излучение) показал, что образцы Н-БТ6 являются кристаллическими и сохраняют цеолитные фазы, свойственные исходному БТ. В результате кислотной обработки возрастают молярное соотношение SiO₂/Al₂O₃ — от 9.1 до 10.1 и величина удельной поверхности, измеренная по тепловой десорбции аргона — от 17 до 30 м²/г [2], что свидетельствует о dealюминировании образца БТ и изменении его структурных характеристик. Изучение суспензионного эффекта показало, что образцы Н-БТ6 в водной среде отщепляют ионы водорода, в результате чего рН водной суспензии уменьшается до 6.0.

Адсорбцию меди (II) образцами Н-БТ6 из водных растворов Cu(NO₃)₂ и CuCl₂ исследовали при

20 °С в статических условиях при постоянном встряхивании в течение 2 ч (время установления равновесия); соотношение масса образца : объем раствора = 1:100. Определение меди проводили в соответствии с пламенным вариантом атомно-абсорбционного метода на спектрофотометре Сатурн. Источником первичного излучения служила спектральная лампа с полым катодом типа ЛСП-1. Величину атомного поглощения — абсорбционность — регистрировали по аналитической спектральной линии меди (λ = 324.8 нм); нижняя граница определения элемента составляла 0.1 мкг/мл.

Образцы катализатора окисления монооксида углерода получали методом импрегнирования. 10 г носителя (Н-БТ6, средний размер зерен — 0.75 мм (фракция 0.5—1.0 мм)) пропитывали 4 мл водного раствора, содержащего в заданных соотношениях хлорид палладия (II), нитрат или хлорид меди (II) и бромид калия. Поскольку активность таких катализаторов существенно зависит от содержания воды [5], для оптимизации их состава и воспроизводимости результатов полученный влажный образец сушили в воздушной среде при температуре 110 °С до постоянной массы, а затем выдерживали в эксикаторе над раствором серной кислоты (30—35 %) в течение 1 ч так, чтобы образец адсорбировал 0.03 г H₂O на 1 г носителя. При таком содержании воды обеспечивается динамическое равновесие по парам воды при пропускании через слой катализатора газовой смеси (ГВС) с постоянной относительной влажностью (φ_{ГВС}), равной 76 %. В полученных образцах катализаторов K₂PdCl₄-CuX₂-KBr-H₂O/Н-БТ6 (X = Cl⁻, NO₃⁻) варьировали C_{CuX₂} при C_{Pd(II)} = 1.36·10⁻⁵ и C_{KBr} = 1.02·10⁻⁴ моль/г. Содержание компонентов катализатора рассчитывали на единицу массы сухого носителя.

Тестирование образцов на каталитическую активность в реакции окисления СО осуществляли в проточной по газу, термостатированной при 20 °С установке, в реакторе с неподвижным слоем катализатора. Размеры реактора, дисперсность образцов и линейная скорость ГВС (U = 4.2 см/с) соответствуют режиму идеального вытеснения и протеканию реакции в кинетической области [2].

ГВС с концентрацией СО 300 мг/м³ получали разбавлением концентрированного газа (98—99 % об. СО) воздухом, очищенным с помощью фильтрующего материала ФП и активированного угля марки СКН-К. Начальную (C_{СО}^Н) и конечную (C_{СО}^К) концентрации монооксида углерода определяли с помощью газоанализатора 621ЭХО4 (Аналітприлад, Украина) чувствительностью 2 мг/м³,

время установления показаний — не более 45 с.

Скорость реакции окисления СО рассчитывали по формуле:

$$W = \frac{\omega (C_{\text{CO}}^{\text{H}} - C_{\text{CO}}^{\text{K}})}{m_{\text{K}}}, \text{ моль}/(\text{г}\cdot\text{с}), \quad (1)$$

где $\omega = 1.67 \cdot 10^{-2}$ — объемный расход ГВС, л/с; C_{CO}^{H} , C_{CO}^{K} — начальная и конечная концентрации СО, моль/л; m_{K} — масса образца катализатора, г.

Ранее [2] установлен первый порядок реакции по СО и, поскольку процесс протекает в кинетической области, для стационарных участков кинетических кривых константу скорости реакции находили по формуле:

$$k_{\text{I}} = \frac{1}{\tau'} \ln \frac{C_{\text{CO}}^{\text{H}}}{C_{\text{CO}}^{\text{K}}} \text{ с}^{-1}, \quad (2)$$

где $\tau' = 0.69 \text{ с}$ — фиктивное время контакта ГВС с катализатором, рассчитанное как отношение высоты слоя катализатора к линейной скорости ГВС [10].

Несмотря на то, что природные и кислотно-модифицированные образцы клиноптилолита и морденита эффективно адсорбируют из индивидуальных растворов ионы $\text{Cu}(\text{II})$ [6—9] и $\text{Pd}(\text{II})$ (в виде гидроксокомплексов $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_{4-n}(\text{OH})_n]^{2-n}$ или аммиачных комплексов $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ [11—13]), из смешанного раствора, содержащего одновременно K_2PdCl_4 , CuX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{NO}_3^-$) и KBr , $\text{Cu}(\text{II})$, независимо от аниона, адсорбируется избирательно и сравнительно прочно удерживается поверхностью носителя Н-БТ6. $\text{Pd}(\text{II})$ и KBr полностью десорбируются холодной водой.

Исследование адсорбции $\text{Cu}(\text{II})$ образцом Н-БТ6 из водных растворов CuX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{NO}_3^-$) (рис. 1) показывает, что величина адсорбции $\text{Cu}(\text{II})$ из нитратного раствора больше, чем из хлоридного, и особенно это проявляется при равновесной концентрации Cu^{2+} в растворе, превышающей $2 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Наблюдаемый эффект объясняется тем, что, в отличие от нитрат-иона, хлорид-ион хорошо адсорбируется и довольно прочно удерживается базальтовым туфом и поэтому конкурирует с медью (II), занимая те же активные центры носителя. Установлено, что нитрат-ионы полностью десорбируются после первой же обработки водой, тогда как хлорид-ионы остаются в образцах БТ даже после трехкратной промывки. Эти данные также послужили обоснованием выбора азотной кислоты для модифицирования БТ. Полученные результаты согласуются с данными [14] по сорбции $\text{Cu}(\text{II})$ из нитратных

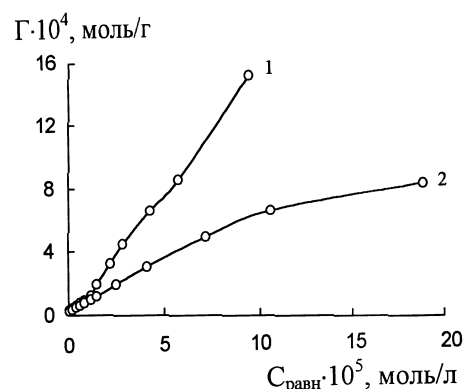


Рис. 1. Изотермы адсорбции меди (II) Н-БТ6 при 20 °С из водных растворов $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (1) и CuCl_2 (2).

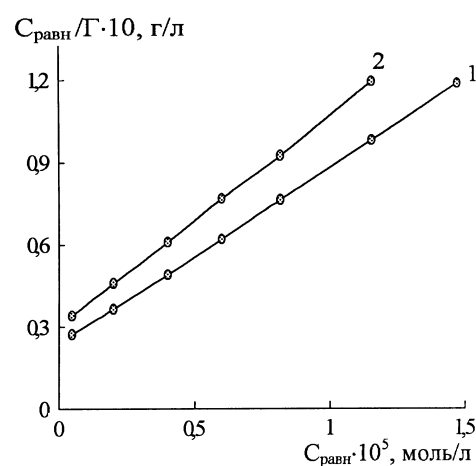


Рис. 2. Начальные участки изотерм адсорбции ионов меди (II) на Н-БТ6 из водных растворов $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (1) и CuCl_2 (2) в координатах уравнения Ленгмюра.

и хлоридных растворов природным клиноптилолитом (Северная Греция).

В соответствии с классификацией Гильса [15] начальные участки полученных изотерм адсорбции, отнесенных к ленгмюровскому типу, описываются линейным уравнением вида:

$$\frac{C_{\text{равн}}}{\Gamma_{\text{Cu}^{2+}}} = \frac{1}{\Gamma_{\infty} K} + \frac{1}{\Gamma_{\infty}} C_{\text{равн}}, \quad (3)$$

где $C_{\text{равн}}$ — равновесная концентрация Cu^{2+} , моль/л; $\Gamma_{\text{Cu}^{2+}}$ — величина удельной адсорбции при равновесной концентрации, моль/г; Γ_{∞} — предельная величина удельной адсорбции, моль/г; K — константа, определяющая адсорбируемость Cu^{2+} (средство адсорбата к адсорбенту), л/моль.

Судя по данным рис. 2, линейная зависимость реализуется в области концентраций $\text{Cu}(\text{II})$ от $1.0 \cdot 10^{-6}$ до $1.5 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Уравнение (3) с высокой ста-

статистической достоверностью ($R^2 > 0.99$) описывает экспериментальные данные по адсорбции Cu (II); значения констант уравнения Ленгмюра $\Gamma_\infty \cdot 10^4$ моль/г и $K \cdot 10^{-5}$ л/моль составляют соответственно: для системы Н-БТ6/Cu(NO₃)₂ — 1.7 и 2.5, для НБТ6/CuCl₂ — 1.2 и 2.8.

В случае адсорбционной системы Н-БТ6/Cu(NO₃)₂ по уравнению Б. Никольского [16] рассчитана константа ионного обмена $K_{H^+/Cu^{2+}}$, которая не является постоянной величиной и по мере заполнения поверхности уменьшается от 12.8 до 8.0, что свидетельствует об энергетической неоднородности поверхности адсорбента. В случае системы Н-БТ6/CuCl₂, из-за возможного участия в ионном обмене не только Cu²⁺, но и малых количеств комплексной формы Cu⁺_{aq}, применение упомянутого уравнения для расчета константы $K_{H^+/Cu^{2+}}$ не представляется возможным.

Избирательность и зависимость величины адсорбции Cu (II) от природы аниона, а также неоднородность поверхности носителя существенным образом влияют на активность гетероядерного катализатора Pd(II)-Cu(II)/НБТ6. Типичные кинетические кривые, представленные в координатах $C_{CO}^k - t$ (t — время протекания реакции) (рис. 3), получены при разных концентрациях нитрата меди (II) в составе катализатора K₂PdCl₄-Cu(NO₃)₂-KBr-H₂O/Н-БТ6. Для всех кинетических кривых наблюдаются стационарные участки, когда конечная концентрация СО не изменяется. Что касается

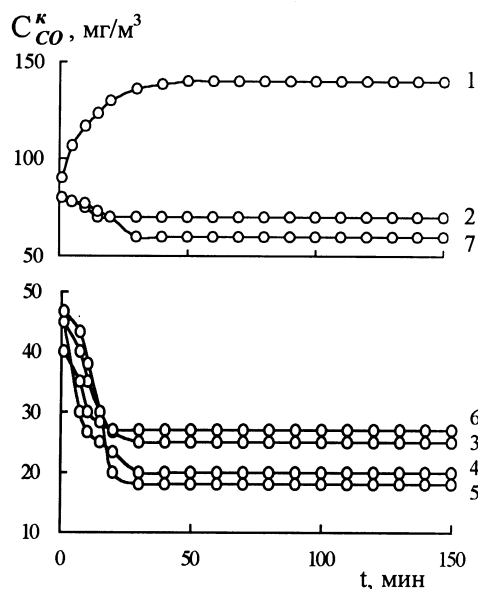


Рис. 3. Изменение C_{CO}^k во времени при разном содержании нитрата меди (II) в катализаторе K₂PdCl₄-Cu(NO₃)₂-KBr-H₂O/Н-БТ6. $C_{Cu(NO_3)_2} \cdot 10^5$ моль/г: 1 — 0.3; 2 — 0.6; 3 — 1.8; 4 — 2.9; 5 — 4.1; 6 — 5.9; 7 — 7.1.

начальных участков кинетических кривых, то они аналогичны, за исключением кривой 1, полученной при самой низкой $C_{Cu(NO_3)_2}$: здесь до установления стационарного режима реакции C_{CO}^k нарастает. Полученные данные свидетельствуют о сложности процессов формирования гетероядерного катализатора Pd(II)-Cu(II)/Н-БТ6, происходящих при окислении СО.

Показано, что с увеличением содержания нитрата меди (II) от $0.3 \cdot 10^{-5}$ до $7.1 \cdot 10^{-5}$ моль/г C_{CO}^k в стационарном режиме сначала понижается (кривые 1–5), достигая минимального значения при $C_{Cu(NO_3)_2} = 4.1 \cdot 10^{-5}$ моль/г, а затем повышается (кривые 6, 7).

Влияние концентрации нитрата и хлорида меди (II) на кинетические параметры реакции окисления СО в случае каталитических систем K₂PdCl₄-CuX₂-KBr-H₂O/НБТ6 отражено в табл. 1. Сравнением полученных результатов установлено, что характер изменения кинетических параметров реакции определяется природой аниона. Так, с увеличением содержания в составе катализатора нитрата меди (II) W_{H^+} , $W_{ст}$ и k_1 сначала возрастают, потом остаются практически постоянными. В этой области изменения $C_{Cu(NO_3)_2}$ достигается высокая степень окисления СО, при которой $C_{CO}^k \leq$ ПДК_{СО} (20 мг/м³). При $C_{Cu(NO_3)_2} \geq 5.9 \cdot 10^{-5}$ моль/г активность катализатора понижается. В случае хлорида меди (II), при прочих равных условиях, активность катализатора намного ниже и уже при $C_{CuCl_2} = 0.6 \cdot 10^{-5}$ моль/г W_{H^+} , $W_{ст}$ и k_1 проходят через максимум (степень окисления СО в точке максимума составляет всего 58 %). Аналогичные зависимости обнаружены как для жидкофазных, так и для закрепленных на оксидных носителях Pd(II)-Cu(II)-катализаторов окисления СО [4, 5]. С учетом полученных значений Γ_∞ для адсорбции Cu(NO₃)₂ и CuCl₂, а также их содержания в исследуемых катализаторах рассчитана доля ($\theta = C_{Cu(II)}/\Gamma_\infty$) заполненной поверхности носителя (табл. 1). Видно, что оба катализатора формируются при низких значениях θ , поэтому ход представленных кинетических зависимостей не может быть связан с насыщением поверхности носителя и образованием би- или полиядерных соединений Cu (II), менее активных в данном каталитическом процессе. Очевидно, нельзя не учитывать тот факт, что с увеличением C_{CuX_2} возрастает содержание X⁻-ионов, различающихся способностью образовывать ацидокомплексы с Pd (II): логарифмы ступенчатых констант устойчивости PdCl₄²⁻ составляют $\lg\alpha_1 = 4-6$; $\lg\alpha_2 = 3-5$; $\lg\alpha_3 = 2.1-2.6$; $\lg\alpha_4 = 1.4-2.6$ [17], тогда как в широком диапазоне

Т а б л и ц а 1

Влияние концентрации меди (II) в составе катализаторов $K_2PdCl_4-CuX_2-KBr-H_2O/H-БТ6$ на кинетические параметры реакции окисления СО кислородом

$C_{Cu(II)} \cdot 10^5$, МОЛЬ/Г	θ	$W \cdot 10^9$, МОЛЬ/Г·С		k_1 , c^{-1}	C_{CO}^k , МГ/М ³	$\eta_{ст}$, %
		W_n	$W_{ст}$			
$K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr-H_2O/H-БТ6$						
0.3	0.018	12.6	9.6	1.1	140	53.3
0.6	0.036	14.7	13.8	2.1	70	76.6
1.8	0.105	15.3	16.5	3.6	25	91.7
2.9	0.170	15.3	16.8	3.8	20	93.3
4.1	0.240	15.2	16.9	3.9	18	94.0
5.9	0.350	15.6	16.4	3.5	27	91.0
7.1	0.420	13.2	14.0	2.2	66	78.0
$K_2PdCl_4-CuCl_2-KBr-H_2O/H-БТ6$						
0.3	0.025	8.1	6.9	0.7	185	38.3
0.6	0.050	8.6	10.5	1.3	125	58.3
1.2	0.100	7.8	9.0	1.0	150	50.0
1.8	0.150	7.5	8.1	0.9	165	45.0
2.9	0.240	6.0	7.8	0.8	170	43.3
4.1	0.340	5.4	7.2	0.7	180	40.0

Т а б л и ц а 2

Результаты тестирования образцов катализатора состава $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr-H_2O/H-БТ6$ в реакции окисления монооксида углерода

Параметры	Исходный образец	Десорбция		
		холодной водой	кипячением в воде	кипячением в 0.1 М HNO_3
Содержание Cu (II), моль/г	$2.90 \cdot 10^{-5}$	$1.93 \cdot 10^{-5}$	$3.60 \cdot 10^{-6}$	$1.45 \cdot 10^{-7}$
Степень извлечения Cu (II), %	—	33.4	87.6	99.5
Степень превращения СО в стационарном режиме, %	93.3	90.0	46.6	0

концентраций нитрат-ионов в водном растворе формируется лишь мононитратный комплекс $PdNO_{3aq}^+$, характеризующийся $lg\alpha_1 = 1.6 \pm 0.3$ [18]. Ввиду большего сродства к Pd (II) хлорид-иона по сравнению с нитрат-ионом его тормозящий эффект обнаруживается при меньшей концентрации соответствующей соли Cu (II).

Известно [5], что в отсутствие в составе катализатора Cu (II), так же, как и Pd (II), каталитическое окисление монооксида углерода не наблюдается. При тестировании образца катализатора $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr-H_2O/H-БТ6$ после десорб-

ции его компонентов холодной водой установлено, что он полностью теряет активность из-за удаления Pd (II) и бромид-ионов. Только при повторном импрегнировании образца раствором с первоначальным содержанием K_2PdCl_4 и KBr его каталитическая активность практически полностью возобновляется: понижение степени окисления СО в стационарном режиме составляет всего 3 %, что обусловлено уменьшением содержания в катализаторе меди (II) (табл. 2). После десорбции Cu (II) кипячением образца в воде ее содержание понижается на 87.6 %, а активность катализатора после добавления K_2PdCl_4 и KBr убывает практически вдвое по сравнению с исходным. Cu (II) полностью удаляется из катализатора в результате его кипячения в 0.1 М HNO_3 , после повторной пропитки образца раствором K_2PdCl_4 и KBr каталитический эффект не обнаруживается.

На основании совокупности полученных данных — адсорбция (рис. 1,2), десорбция (табл. 2) Cu (II), константы ионного обмена $K_{H^+/Cu^{2+}}$, влияние C_{CuX_2} ($X = Cl, NO_3^-$) на кинетические параметры реакции (рис. 3, табл. 1) — можно заключить, что на энергетически неоднородной поверхности H-БТ6 формируются, по крайней мере, три типа связи Cu (II) с функциональными группами поверхности: очень слабая связь, разрушающаяся под действием молекул воды при температуре 20 °С (ее доля ~33 %); сравнительно слабая (~54 %) и более прочная (~13 %) связи, которые разрушаются, соответственно, при кипячении в воде и 0.1 М HNO_3 .

Таким образом, можно полагать, что около 67 % Cu (II) закреплено на H-БТ6 по ионообменному механизму и, судя по данным табл. 2, именно эта Cu (II) более всего влияет на активность катализатора. Носитель выступает в качестве полианионного лиганда [19, 20], избирательно адсорбирующего ионы меди; Pd (II) (который, учитывая протонную кислотность поверхности носителя (рН 6), скорее всего, пребывает в виде гидроксобромидного комплекса [5, 21]) связан с ионами Cu (II) через молекулу воды или X-ион ($X = Cl, NO_3^-$).

РЕЗЮМЕ. Показано, що кислотно-модифікований базальтовий туф (H-БТ6) вибірково адсорбує Cu (II) з розчинів, що містять K_2PdCl_4 і CuX_2 ($X = Cl, NO_3^-$). Встановлено взаємозв'язок між адсорбцій-

ною здатністю CuX_2 і активністю каталізатора $\text{Pd(II)-Cu(II)/H-БТ6}$ в реакції низькотемпературного окиснення монооксиду вуглецю.

SUMMARY. As is shown, the acid-modified basalt tuff (H-БТ6) adsorbs Cu (II) selectively from solutions containing K_2PdCl_4 and CuX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{NO}_3^-$). The relationship has been found between the CuX_2 adsorbability and the activity of $\text{Pd(II)-Cu(II)/H-БТ6}$ catalyst in the reaction of low-temperature carbon monoxide oxidation.

1. Швець О.М., Волощук А.Г. // Вісн. Одеськ. націон. ун-ту. Хімія. -2004. -9, вип. 7. -С. 138—145.
2. Ракитская Т.Л., Киосе Т.А., Волкова В.Я., Волощук А.Г. // Там же. -2005. -10, вип. 2. -С. 184—191.
3. Декларац. пат. 10634, Україна, МПК⁷ В01 J 23/44, В01 J 23/72. -Опубл. 15.11.2005; бюл. № 11.
4. Сокольский Д.В., Дорфман Я.А. Катализ лигандами окислительно-восстановительных реакций в водных растворах. -Алма-Ата: Наука КазССР, 1972.
5. Ракитская Т.Л., Эннан А.А., Волкова В.Я. Низкотемпературная каталитическая очистка воздуха от монооксида углерода. -Одесса: Экология, 2005.
6. Гарасевич Ю.И., Поляков В.Е., Пенчев В.Ж. и др. // Химия и технол. воды. -1991. -13, № 2. -С. 132—140.
7. Цицишвили Г.В., Андроникашвили Т.Г., Киров Г.Н., Филозова Л.Д. Природные цеолиты. -М.: Химия, 1985.
8. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. -М.: Мир, 1976.
9. Petrus R., Warchol J. // Micropor. Mezipor. Mater.

- 2006. -93, № 1—3. -P. 29—39.
10. Мухленов И.П., Добрыкина Е.И., Дерюжжина В.И., Сороко В.Е. Технология каталитических / Под ред. И.П. Мухленова. -Изд. 2-е, перераб. -Л.: Химия, 1979.
11. Vrublevs'ka T.Ya., Vrons'ka L.V., Korkuna O.Ya., Matvchouk N.M. // Adsorp. Sci. Technol. -1999. -17, № 1. -P. 29—38.
12. Dams M., Drijkoningen L., Pauwels B. et al. // J. Catal. -2002. -209, № 2. -P. 225—236.
13. Korkuna O., Lebeda R., Skubiszewska-Zieba J. et al. // Micropor. Mezipor. Mater. -2006. -87, № 1—3. -P. 243—254.
14. Doula M.K., Ioannou A. // Ibid. -2003. -58, № 2. -P. 115—130.
15. Adsorption from solution at the solid/liquid interface / Ed. G.D. Parfitt, C.H. Rochester. -London: Academ. Press Inc., 1983.
16. Никольский Б.И., Парамонова В.И., Мосевич А.Н. // Журн. физ. химии. -1960. -24, № 12. -С. 2664—2670.
17. Печенюк С.И. Сорбционно-гидролитическое осаждение платиновых металлов на поверхности неорганических сорбентов. -Л.: Наука, 1991.
18. Шойтцов Р. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. 02.00.01 -Неорганическая химия. -М.: МГУ, 1972.
19. Гончарук В.В., Камалов Г.Л., Ковтун Г.А. и др. Катализ. Механизмы гомогенного и гетерогенного катализа, кластерные подходы. -Киев: Наук. думка, 2002.
20. Zhang P., Zhang Z., Wang S., Mi X. // Catal. Commun. -2007. -8, № 1. -P. 21—26.
21. Ракитская Т.Л., Паина В.Я., Эннан А.А. // Координац. химия. -1987. -13, вып. 10. -С. 1393—1397.

Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова

Поступила 28.03.2007

УДК 541.128

О.В. Ищенко, А.Г. Дяченко, А.В. Яцимирський, С.В. Гайдай, Т.М. Шкода, О.І. Оранська **SiO_2 ЯК НОСІЙ ДЛЯ ОКСИДНИХ КАТАЛІЗАТОРІВ Cu-Co-Fe РЕАКЦІЇ ОКИСНЕННЯ CO**

Вивчено каталітичну активність та поверхневі властивості нанесених на силікагель оксидних каталізаторів Cu-Co-Fe реакції окиснення CO . Встановлено, що у зразка з 15 % мас. активної фази спостерігається максимальна каталітична активність. Термодесорбційні дослідження показали, що підвищення каталітичної активності корелює із збільшенням кількості низькотемпературної α_3 -форми CO_2 .

Проблема утилізації монооксиду вуглецю є одним з рушіїв пошуку каталізаторів для реакції окиснення CO . Цей каталітичний процес є зручним для вирішення різних теоретичних питань, тому окиснення монооксиду вуглецю є модельною реакцією у гетерогенному катализі. Матеріал носія належить до основних факторів, поряд з каталітичною активною фазою та присутністю про-

моторів, що визначає якості каталізатора. Дисперсні кремнезему використовуються в якості сорбентів, каталізаторів, носіїв у хроматографії та катализі, наповнювачів полімерів, кристалізуючих реагентів та ін. Практично безмежні властивості для направленої модифікації його поверхні значно поширюють спектр перспективних напрямків його використання в науці та техніці. Ці-

© О.В. Ищенко, А.Г. Дяченко, А.В. Яцимирський, С.В. Гайдай, Т.М. Шкода, О.І. Оранська, 2008