

О. В. Іщенко, П. М. Силенко, Т. М. Захарова,  
А. В. Яцимирський, А. М. Шлапак (м. Київ)

**Кінетичні закономірності окиснення СО  
на оксидних каталізаторах, основою яких  
є 3d-метали, нанесених на  $\beta$ -SiC  
та нановолокна SiC**

*Наведено вивчені кінетичні закономірності перебігу реакції окиснення СО на оксидних Cu—Co—Fe каталізаторах, які нанесені на порошкоподібний  $\beta$ -SiC та нановолокна SiC. Запропонована кінетична схема, згідно якої виведене кінетичне рівняння, що збігається з експериментальним.*

**Ключові слова:** оксиди перехідних металів, окиснення СО, карбід силіцію, нановолокна карбїду силіцію.

Реакція окиснення СО є важливою в екологічному каталізі, а також є однією з модельних реакцій для теоретичного пояснення перебігу гетерогенно-каталітичних процесів окиснення. Відомо [1—3], що перехідні метали та системи на їх основі досить успішно використовують як каталізатори реакції окиснення монооксиду вуглецю. Вивчення активності та стану поверхні оксидних трикомпонентних Cu—Co—Fe каталізаторів показало, що каталізатор з масовим співвідношенням металів Cu — 90,25, Co — 4,75, Fe — 5,00 (фазовий склад 85 %  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$  та 15 % CuO) є високоефективним каталізатором реакції окиснення СО [4]. Нанесені оксидні каталізатори на нановолокнах карбїду силіцію та порошкоподібному  $\beta$ -SiC були вивчені в реакції окиснення СО [5, 6].

Метою даної роботи було вивчення кінетичних закономірностей реакції окиснення СО на оксидних трикомпонентних Cu—Co—Fe каталізаторах, які нанесені на порошкоподібний  $\beta$ -SiC та нановолокна SiC:

- 20 % (за масою) активної маси, нанесеної на  $\beta$ -SiC;
- 25 % (за масою) активної маси, нанесеної на нановолокна карбїду силіцію (нановолокна піддавали обробці кислоти HF протягом 20 год при температурі 90 °C перед нанесенням активної маси);
- 25 % (за масою) активної маси, нанесеної на нановолокна карбїду силіцію (нановолокна піддавали обробці суміші кислот (HF +  $\text{HNO}_3$ ) протягом 20 год при температурі 90 °C перед нанесенням активної маси);

Кінетичні закономірності вивчали в безградієнтному реакторі [7] в інтервалі температур 160—200°C. Концентрацію СО змінювали в інтервалі  $(2,22—11,12) \cdot 10^{-4}$  моль/л (при  $C(\text{O}_2) = \text{const} = 4,46 \cdot 10^{-3}$  моль/л), концентрацію кисню — в інтервалі  $(0,45—5,35) \cdot 10^{-3}$  моль/л (при  $C(\text{CO}) = \text{const} = 8,9 \cdot 10^{-4}$  моль/л).

Зразки готували розчиненням у надлишку концентрованої азотної кислоти відповідних металів у заданому співвідношенні. Розчини нітратів металів наносили на  $\beta$ -SiC та нановолокна, випаровували та висушували протягом 36 год при 200 °C. Потім зразки формувалися 3 год при 170 °C в реакційній суміші.

**Результати та їх обговорення.** За даними рентгенівського фазового аналізу зразок 1, що отриманий нанесенням Fe (5,0), Cu (90,25), Co (4,75) на  $\beta$ -SiC, складається з фази CuO. Зразки, що отримані нанесенням оксидного каталізатору на нановолокна SiC, містять фазу  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ .

Для всіх вивчених зразків спостерігаються аналогічні криві в координатах  $r-C_{\text{CO}}$  та  $r-C_{\text{CO}_2}$ .

Залежності швидкості каталітичного окиснення CO від його концентрації для оксидних Cu—Co—Fe систем на нановолокнах (зразок 2) та залежності швидкості реакції окиснення карбон монооксиду від концентрації  $\text{O}_2$  для цього ж зразка наведені на рис. 1 та 2 відповідно.

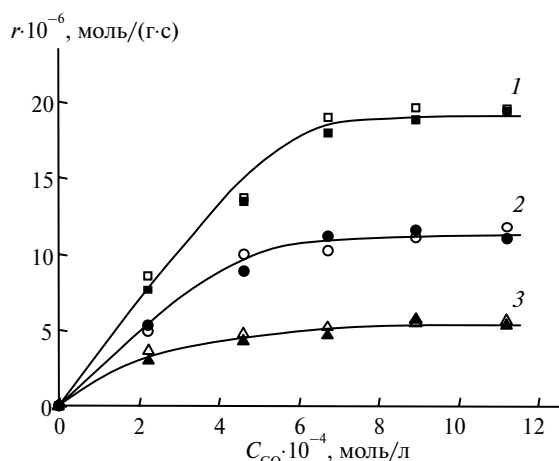


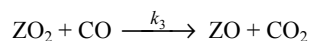
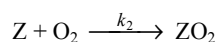
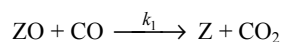
Рис. 1. Залежність швидкості реакції окиснення карбон монооксиду від концентрації CO ( $C_{\text{O}_2} = 4,46 \cdot 10^{-3}$  моль/л) для зразка 2 при температурі дослідження 190 (1), 180 (2), 160 (3) °C.

Залежність швидкості реакції окиснення CO від концентрації CO для зразка, активну масу якого наносили на нановолокна, що були оброблені HF, для всіх трьох досліджених температур має вигляд кривих (див. рис. 1). При цьому для температур 160 та 180 °C при малих концентраціях спостерігається перший порядок реакції за CO, при більших за  $C_{\text{CO}} = 6 \cdot 10^{-4}$  моль/л крива виходить на насичення, що свідчить про нульовий порядок за CO. Для температури 190 °C для даного зразка на інтервал насичення крива виходить після  $C_{\text{CO}} = 6,5 \cdot 10^{-4}$  моль/л, тобто порядок реакції до цієї концентрації є першим, а після — нульовим за CO.

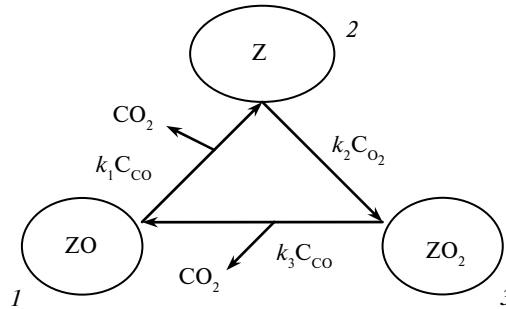
Швидкість реакції для зразка 2 (рис. 2) лінійно залежить від концентрації  $\text{O}_2$ , що свідчить про перший порядок цієї реакції за  $\text{O}_2$ .

Схожість характеру кривих для всіх зразків говорить про те, що реакція окиснення монооксиду вуглецю перебігає за однаковим механізмом на всіх вивчених зразках.

Виходячи з отриманих експериментальних даних, перебіг реакції можна пояснити механізмом, який представлений наступною кінетичною схемою [1]:



Згідно даної схеми представлено граф



де  $Z$  — відновлена форма активного центру поверхні оксидного каталізатора.

Вершинами графа є проміжні сполуки  $Z$ ,  $ZO$ ,  $ZO_2$  — активні центри каталізатора у відповідній формі. Вершинам графа відповідає визначник  $D_i$ , який дорівнює сумі усіх довжин шляхів, що ведуть до даного вузла. Швидкість реакції визначається рівнянням

$$r = \frac{\sum D_i k_i}{\sum D_j} \quad (1)$$

де  $D_i$  — визначники вершин, де утворюються продукти,  $D_j$  — визначники усіх вершин.

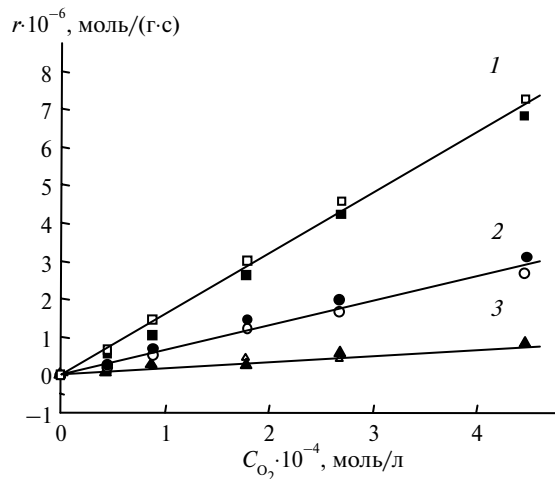


Рис. 2. Залежність швидкості реакції окиснення  $CO$  від концентрації  $O_2$  для зразка 2 при температурі дослідження 190 (1), 180 (2), 160 (3) °С.

У нашому випадку  $r = \frac{r_1 D_1 + r_3 D_3}{D_1 + D_2 + D_3}$ , звідки

$$D_1 = k_2 C_{O_2} k_3 C_{CO};$$

$$D_2 = k_1 C_{CO} k_3 C_{CO};$$

$$D_3 = k_1 C_{CO} k_2 C_{O_2}.$$

$CO_2$  (продукт реакції) утворюється в першій і третій стадіях. Вираз для швидкості окиснення  $CO$  набуває вигляду

$$r = \frac{k_2 C_{\text{CO}} k_1 C_{\text{CO}} k_2 C_{\text{O}_2} + k_1 C_{\text{CO}} k_2 C_{\text{O}_2} k_3 C_{\text{CO}}}{k_1 C_{\text{CO}} k_3 C_{\text{CO}} + k_1 C_{\text{CO}} k_2 C_{\text{O}_2} + k_2 C_{\text{O}_2} k_3 C_{\text{CO}}} \quad (2)$$

Після скорочення на  $C_{\text{CO}}$  і ділення чисельника і знаменника на  $k_1$  рівняння (2) перетворюється в рівняння:

$$r = \frac{2k_2 k_3 C_{\text{CO}} C_{\text{O}_2}}{k_3 C_{\text{CO}} + k_2 C_{\text{O}_2} \left(1 + \frac{k_3}{k_1}\right)} \quad (3)$$

При великих концентраціях кисню, тобто за умови

$$k_2 C_{\text{O}_2} \left(1 + \frac{k_3}{k_1}\right) \gg k_3 C_{\text{CO}} \quad (4)$$

рівняння (3) перетворюється в рівняння

$$r = \frac{2k_3 C_{\text{CO}}}{1 + \frac{k_3}{k_1}} = 2k_{\text{еф}} C_{\text{CO}} \quad (5)$$

де  $k_{\text{еф}} = \frac{k_1 k_3}{k_1 + k_3}$ .

При великих концентраціях карбон монооксиду, тобто за умови

$$k_2 C_{\text{O}_2} \left(1 + \frac{k_3}{k_1}\right) \ll k_3 C_{\text{CO}}$$

рівняння (3) перетворюється в рівняння

$$r = 2k_2 C_{\text{O}_2} \quad (6)$$

Таким чином, за умови великих концентрацій карбон монооксиду спостерігається нульовий порядок за CO і перший порядок за киснем, у повній відповідності з експериментальними даними.

Із залежності швидкості реакції від концентрації кисню  $k_2$  можна розрахувати як тангенс кута нахилу в координатах  $r$ — $C_{\text{O}_2}$ . Тобто

$$k_2 = \frac{\text{tg}\alpha}{2} \quad (7)$$

Результати розрахунків  $k_2$ , що отримані з рівняння (7), наведені в таблиці.

Порівнювати значення  $k_2$  як міру каталітичної активності можна тільки при однаковій температурі дослідів. Для досліджених каталізаторів це — температура 180 °С. Як видно з таблиці, найменше значення константи має зразок 1, на поверхні носія (порошкоподібний SiC) якого оксидна система формується у вигляді CuO, де йони Cu частково заміщені на ферум та кобальт. Найактивніший зразок 3, нановолокна до нанесення активної маси якого обробляли сумішшю кислот, показав при даній температурі найбільше значення константи.

**Значення констант швидкості реакції окиснення СО для нанесених на порошкоподібний карбід силіцію та нановолокна карбіду силіцію оксидних Cu—Co—Fe систем, розраховані значення енергії активації процесу та передекспоненти**

Зразок	Кількість активної фази, % (за масою)	Носій	t, °C	k <sub>2</sub> , 10 <sup>4</sup> л/(г·с)	E <sub>ак</sub> , кДж/моль	ln k <sub>0</sub> , с <sup>-1</sup> /г
1	20	порошкоподібний β-SiC	180	3,11±0,03	49±4	4,82±0,5
			190	3,74±0,02		
			200	5,38±0,03		
2	25	нановолокна SiC + HF	160	10,9±0,2	111±8	23,9 ± 2,4
			180	37,5±0,2		
			190	82,5±0,3		
3	25	нановолокна SiC + (HF+HNO <sub>3</sub> )	140	17,6±0,2	58±5	10,7± 0,5
			160	42±0,3		
			180	78±0,2		

Підтвердження високої активності може бути знайдене у визначенні активаційних параметрів процесу окиснення монооксиду вуглецю. Відомо, що температурна залежність константи швидкості реакції визначається рівнянням Арреніуса:  $k = k_0 e^{E_{ак}/RT}$ . Значення E<sub>ак</sub> були розраховані з експериментально визначених констант швидкості гетерогенно-каталітичного окиснення СО нанесеною оксидною Cu—Co—Fe системою (рис. 3). В таблиці наведені значення E<sub>ак</sub>, розраховані за лінеаризованою формою рівняння Арреніуса.

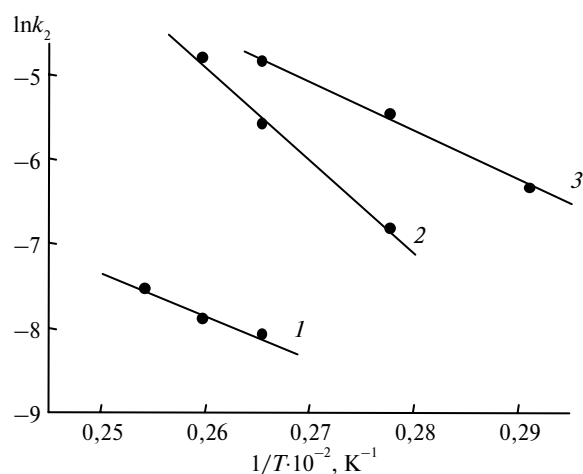


Рис. 3. Залежність константи швидкості реакції окиснення СО від температури в арреніусівських координатах при кількості активної маси каталізатора: 20 % (за масою) на порошкоподібному β-SiC (1); 25 % (за масою) на нановолокнах SiC, оброблених HF (2); 25 % (за масою) на нановолокнах SiC, що обробляли сумішшю кислот (3).

Таким чином, вивчення кінетичних закономірностей перебігу реакції окиснення СО на нанесених на порошкоподібний β-SiC та нановолокна SiC оксидних Cu—Co—Fe каталізаторах показало, що для всіх досліджених зразків отримано перший порядок за киснем та змінний (від 1 до 0) — за кар-

бон монооксидом. Запропоновано механізм окиснення CO, що відповідає схемі Лі-Ріділа, згідно якого молекула (в даному випадку — CO) взаємодіє з адсорбованою молекулою кисню безпосередньо з газової фази.

1. *Голодец Г. И.* Гетерогенно-каталитические реакции с участием молекулярного кислорода. — Київ: Наук. думка, 1977. — 325 с.
2. *Крылов О. В., Киселев В. Ф.* Адсорбция и катализ на переходных металлах и их оксидах. — М.: Химия, 1981. — 242 с.
3. *Водянкин А. Ю., Курина Л. Н., Попов В. Н.* Многокомпонентные оксидные катализаторы глубокого окисления монооксида углерода // Кинетика и катализ. — 1999. — **40**, № 4. — С. 636—638.
4. *Яцимирський В. К., Іщенко О. В., Гайдай С. В.* Fe—Co—Cu оксидні каталізатори в реакції окиснення CO // Химия, физика и технология поверхности. — 2004. — Вып. 10. — С. 128—131.
5. *Іщенко О. В., Силенко П. М., Шкода Т. М. та ін.* Оксидний Cu—Co—Fe каталізатор окиснення CO на носії із нановолокон карбїду кремнію // Там же. — 2009. — Вып. 16. — С. 279—283.
6. *Іщенко О. В., Силенко П. М., Захарова Т. М. и др.* Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>NO<sub>3</sub>, нанесений на SiC, як активний каталізатор окиснення CO // Катализ и нефтехимия. — 2009. — Вып. 14. — С. 179—182.
7. *Корнейчук Г. П., Остапюк В. А., Болдырева Н. А.* Безградиентный реактор с совместным и раздельным вводом компонентов реакции // Катализ и катализаторы. — 1984. — Вып. 22. — С. 77—79.

Київський національний ун-т  
ім. Тараса Шевченка

Надійшла 30.09.09