

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
ІНСТИТУТ ПРОБЛЕМ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА  
ІМ. І. М. ФРАНЦЕВИЧА

*На правах рукопису*

ЗУБКОВ ТИХОН СЕРГІЙОВИЧ

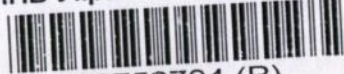
УДК 541.128.13

ОКИСНЕННЯ МОНООКСИДУ ВУГЛЕЦЮ  
НА МАСИВНИХ ТА НАНЕСЕНИХ  
Pd-Ag КАТАЛІЗАТОРАХ

02.00.04 - Фізична хімія

АБТОРЕФЕРАТ  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата хімічних наук

КИЇВ - 1997



Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Київському Національному університеті ім. Тараса Шевченка.

**НАУКОВИЙ КЕРІВНИК** - доктор хімічних наук, професор  
Яцимирський Віталій Костянтинович

**ОФІЦІЙНІ ОПОНЕНТИ** : доктор хімічних наук Вольфсон В.Я.  
ІФХ НАН України  
доктор хімічних наук Ніженко В.І.  
ІПМ НАН України

**ПРОВІДНА ОРГАНІЗАЦІЯ** : Інститут хімії поверхні НАН України

Захист відбудеться «24» червня 1997 р. о 10<sup>00</sup> год  
на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 01.88.01 з хімічних  
наук при Інституті проблем матеріалознавства ім. І.М.Францевича  
НАН України

Адреса: 252680, м.Київ, вул.Кржижановського, 3

З дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці Інститута  
проблем матеріалознавства ім. І.М.Францевича НАН України

Автореферат розіслано «23» травня 1997 р.

Вчений секретар спеціалізованої вченої ради,

кандидат хімічних наук

Гончарук Л.В.

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність проблеми.** Окиснення монооксиду вуглецю - одна з найважливіших реакцій екологічного каталізу. Крім цього, вивчення кінетичних закономірностей цієї реакції відкриває можливості для моделювання складніших реакцій окиснення. Для окиснення монооксиду вуглецю відомі каталізатори різних типів (метали, оксиди та ін.). Серед індивідуальних елементів найактивнішими каталізаторами є Pt та Pd. Але проблема створення каталізаторів, що ефективно працюють при температурах, близьких до кімнатних, повністю не вирішена і потребує систематичних досліджень.

На кафедрі фізичної хімії Київського університету раніше були одержані каталізатори на основі паладій-срібних сплавів, що мають каталітичну активність значно вищу за активність чистого паладію. Вивчення активності цих каталізаторів, нанесених на різні носії, є перспективним напрямком пошуку ефективних каталізаторів окиснення CO.

Для неемпіричного підбору носіїв важливе значення має вивчення впливу хімічної природи носіїв на властивості нанесених металічних каталізаторів та з'ясування природи активації компонентів газової реакції на їх поверхні.

**Мета роботи.** Метою даної роботи було дослідження кінетики та механізму реакції окиснення монооксиду вуглецю на паладій-срібних каталізаторах та вивчення впливу природи носіїв на каталітичну активність Pd-Ag сплавів та їх складових компонентів.

**Наукова новизна.** Вивчені каталітичні властивості в реакції окиснення монооксиду вуглецю носіїв різної хімічної природи. Встановлено, що каталітична активність носіїв зростає в ряду  $Al_2O_3 \ll TiO_2 < TiN_{0,65}$ , що пов'язане з впливом d-орбіталей та підвищенням частки металічної компоненти хімічного зв'язку в твердому тілі.

Досліджена каталітична активність нанесених паладієвих каталізаторів на носіях різної природи. Виявлено зростання активності в ряду:  $Pd / TiN_{0,65} < Pd/TiO_2 < Pd/Al_2O_3$ . Методом РФЕС показано, що перенос електронної густини з паладію на носій зменшується при переході від металоподібних сполук ( $TiN_{0,65}$ ) до

діелектриків ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Це веде до зменшення міцності зв'язку хемосорбованого CO з поверхнею при переході від  $\text{Pd}/\text{TiN}_{0,65}$  до  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$  і, відповідно, до зростання каталітичної властивості.

Вивчена кінетика окиснення CO на масивних Pd, Pd-Ag та Ag-каталізаторах. Встановлено різний характер залежності швидкості реакції від концентрації CO та  $\text{O}_2$  для паладієвих та Pd-Ag і срібних каталізаторів, а саме: на Pd-Ag та Ag каталізаторах відсутні нестационарні явища, критичність за температурою і концентрацією реагентів.

Вперше досліджені Pd-Ag каталізатори, нанесені на носії різної хімічної природи. З'ясовано вплив природи носія на каталітичну активність цих сплавів. Встановлено оптимальний склад найактивніших каталізаторів - Pd-Ag/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Одержані кінетичні дані для нанесених каталізаторів Pd, Ag та Pd-Ag. Встановлено, що кінетичні залежності на нанесених каталізаторах схожі з такими для відповідних масивних каталізаторів, а саме: на нанесених паладієвих каталізаторах мають місце нестационарні явища, в той час як на Ag та Pd-Ag ці явища відсутні.

Запропонований механізм реакції і одержані кінетичні рівняння, що задовільно описують результати експериментів.

**Практичне значення роботи.** В результаті проведеної роботи запропоновано підхід до вибору носіїв для металічних каталізаторів, оснований на уявленнях про характер взаємодії каталітично активних металів та носіїв різної хімічної природи. Запропоновані високоактивні каталізатори на основі Pd-Ag сплавів, нанесених на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , що ефективно працюють при температурах, близьких до кімнатних.

На захист виносяться такі положення :

1. Вплив хімічної природи носія на каталітичні та фізико-хімічні властивості нанесеного паладію.
2. Дані з каталітичної активності в реакції окиснення монооксиду вуглецю масивних паладію, срібла і паладій-срібних сплавів та дані з активності цих же систем, нанесених на носії різної природи.
3. Кінетика і механізм реакції окиснення CO на паладієвих, срібних та паладій-срібних каталізаторах.

**Апробація роботи.** Основні результати представлені та обговорювались на II Європейському конгресі з каталізу (EUROPACAT-II, Маастріхт, 1995), 11-му Міжнародному конгресі з

каталізу (Балтімор, 1996), 2 Міжнародній конференції «Катализ на порозі XXI століття. Наука і технології», (Новосибірськ, 1997), науковій конференції Київського університету ім. Тараса Шевченка (1996).

**Публікації.** За темою дисертації опубліковано 5 наукових робіт.

**Особистий внесок автора** полягає у виготовленні зразків каталізаторів, експериментальному дослідженні каталітичних властивостей систем, в аналізі та інтерпретації одержаних результатів. Дослідження здійснене за науково-дослідною тематикою кафедри фізичної хімії Київського університету ім. Тараса Шевченка.

**Структура та об'єм роботи.** Дисертація складається з вступу, 5 розділів, заключення, висновків та списку використаних літературних джерел з 180 найменувань. Дисертаційна робота викладена на 122 сторінках машинописного тексту, включає 5 таблиць та 36 рисунків.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ ДИСЕРТАЦІЇ

**Перший розділ** дисертації присвячено огляду літератури, де наведені дані про кінетику та механізм перебігу реакції окиснення CO на металах VIII та IB груп, описані особливості каталітичної дії бінарних металічних систем - сплавів та біметалічних плівок, розглянуто різні аспекти впливу носія на структуру нанесених металів і сплавів та їх фізико-хімічні і каталітичні властивості, а також наведено деякі уявлення про природу нестационарних явищ при гетерогенно-каталітичному окисненні CO.

**В другому розділі** описано методичну частину роботи. Масивні Pd, Ag та Pd-Ag сплави одержували відновленням гідрозин-гідратом розчинів нітратів відповідних металів або їх сумішей. При аналогічному приготуванні нанесених каталізаторів розчинами нітратів попередньо просочували носії. У ролі носіїв використано сполуки з різним типом хімічного зв'язку в твердому стані:  $TiN_{0,65}$ ,  $TiO_2$  (рутил) і  $\gamma-Al_2O_3$ . Стандартна попередня обробка каталізаторів полягала у прогріванні їх у робочій суміші (1% CO + 10%  $O_2$  + 89% He) при 220°C протягом 1 години.

Каталітичну активність визначали на проточній установці у реакторі з нерухомим шаром каталізатора. Для кінетичних досліджень використовували безградієнтний реактор. Компоненти реакції аналізували хроматографічно. Монооксид вуглецю одержували при 1000°C за реакцією:  $CO_2 + C = 2CO$ .

Питому поверхню зразків вимірювали хроматографічно за низькотемпературною адсорбцією аргону. ІЧ-спектри носіїв реєстрували на ІЧ-спектрометрі «Сресорд М80». Змочуваність носіїв рідким паладієм досліджувалась методом лежачої краплі. РФЕС дослідження проводили на спектрометрі «Kratos 800 XPS». Термодесорбцію CO досліджували методом термопрограмованої десорбції при неперервному і ступінчастому підйомі температури з використанням мас-спектрометра МИ1201 для реєстрації десорбованих частинок.

У третьому розділі наводяться результати досліджень каталітичної активності  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  і  $\text{TiN}_{0,65}$  та нанесених на них паладієвих каталізаторів. Як видно з температурних залежностей ступеня перетворення CO у  $\text{CO}_2$  на носіях (рис.1, криві 1,2) найвищу активність виявив  $\text{TiN}_{0,65}$ ,  $\text{TiO}_2$  менш активний як за температурою початку каталітичної реакції, так і за ступенем перетворення.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  неактивний у даній реакції аж до  $500^\circ\text{C}$ . Термодесорбційні дослідження виявили відсутність на ньому будь-яких форм адсорбованого CO.

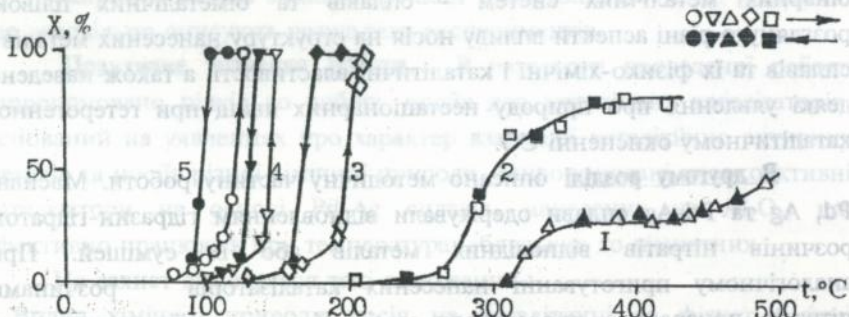


Рис.1. Залежність ступеня перетворення CO у  $\text{CO}_2$  від температури на носіях:  $\text{TiO}_2$  (1),  $\text{TiN}_{0,65}$  (2) та нанесених паладієвих каталізаторах: 0,5% Pd/ $\text{TiN}_{0,65}$  (3), 0,5% Pd/ $\text{TiO}_2$  (4), 0,5% Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  (5)

При аналізі цих закономірностей слід враховувати, що для здійснення каталітичного процесу окиснення CO необхідна активація обох реагентів. Крім активації кисню, що відбувається відносно легко на широкому спектрі твердих тіл, потрібний розрив одного з міцних π-зв'язків молекули CO. Він здійснюється при хемосорбції CO шляхом дативного переносу електронної густини з сорбента на антизв'язуючі

орбіталі молекули CO. Від  $\text{Al}_2\text{O}_3$  до  $\text{TiO}_2$  і далі до  $\text{TiN}_{0,65}$  зростає хемосорбційна здатність твердого тіла стосовно CO, а відтак, і здатність до активації  $\pi$ -зв'язків цієї молекули. Це зумовлює такий порядок каталітичної активності носіїв:  $\text{Al}_2\text{O}_3 \ll \text{TiO}_2 < \text{TiN}_{0,65}$ .

В аналогічних умовах досліджували активність паладієвих каталізаторів, що нанесені на згадані вище носії (0,5 мас.% Pd). Температурні залежності ступеня перетворення для них (рис.1, криві 3,4,5) мають вигляд, що є характерним для паладієвих каталізаторів. З даних, наведених на рис.1, видно, що порядок зміни активностей нанесених каталізаторів є протилежним до ряду активностей відповідних носіїв:  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Pd}/\text{TiO}_2 > \text{Pd}/\text{TiN}_{0,65}$ .

Слід зазначити, що нанесені каталізатори значно активніші за носії. В нанесених каталізаторах практично весь  $\text{CO}_2$  синтезується на паладії, а не на носіїві. Таким чином, роль носія зводиться до впливу на властивості паладію. За своєю природою оксид алюмінію - типовий діелектрик,  $\text{TiO}_2$  має властивості напівпровідника, а  $\text{TiN}_{0,65}$  має металоподібний характер. Зі збільшенням металічного характеру зв'язків у ряду  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiN}_{0,65}$  збільшується перенос електронної густини з паладію на носій. Зниження електронної густини на d-підрівні паладію зумовлює міцнішу хемосорбцію CO. А збільшення частки міцнозв'язаного CO несприятливе для каталізу.

Додаткові експерименти зі змочування згаданих носіїв паладієм показали, що в ряду  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiN}_{0,65}$  посилюється взаємодія носіїв з паладієм. Інформацію про характер цієї взаємодії з точки зору переносу електронної густини було отримано для нанесених каталізаторів методом РФЕС. На рис.2 наведені РФЕ-спектри паладію для досліджених зразків. Для систем  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$  та  $\text{Pd}/\text{TiO}_2$

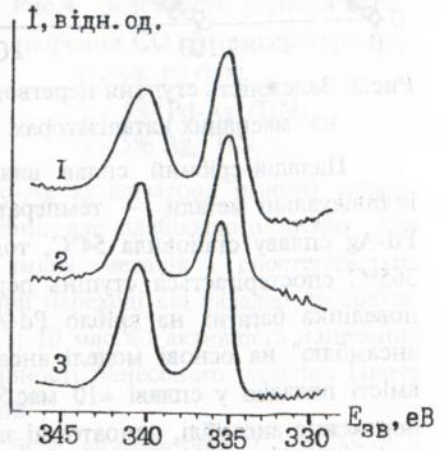


Рис.2. РФЕ-спектри паладію:

- 1- 0,5% Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;
- 2- 0,5% Pd/ $\text{TiO}_2$ ;
- 3- 0,5% Pd/ $\text{TiN}_{0,65}$ .

енергія зв'язку  $3d_{5/2}$ - електронів Pd дорівнює 335,0 еВ, що практично збігається з відповідним значенням для масивного паладію. Але для паладію, нанесеного на  $TiN_{0,65}$ , це значення становить 335,5 еВ, тобто, спостерігається збільшення енергії зв'язку на 0,5 еВ, що свідчить про перенос електронної густини з паладію на металоподобний носій, і, таким чином, підтверджує запропонований механізм впливу носія на адсорбційні та каталітичні властивості паладію.

У четвертому розділі наводяться результати досліджень каталітичної активності масивних та нанесених паладію, срібла та Pd-Ag сплавів. Рис.3 ілюструє дані з каталітичної активності для масивних Pd, Ag та Pd-Ag сплаву (складу 10% мас.Pd + 90% мас.Ag).

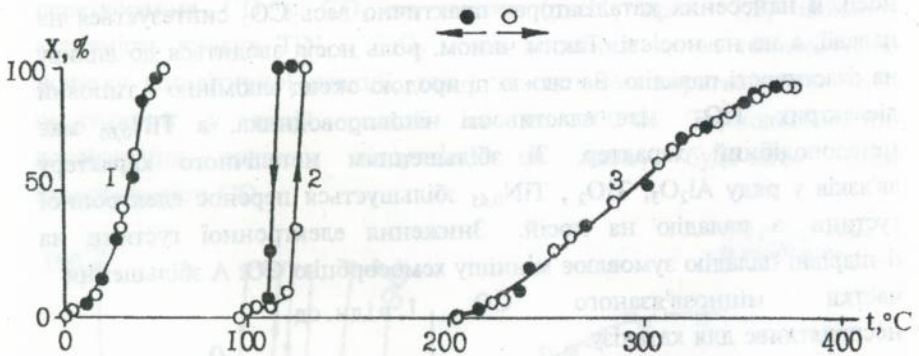


Рис.3. Залежність ступеня перетворення CO у CO<sub>2</sub> від температури на масивних каталізаторах: 1 - Pd; 2 - Pd-Ag; 3 - Ag.

Паладій-срібний сплав виявив значно вищу активність, ніж індивідуальні метали - температура повного перетворення CO для Pd-Ag сплаву становила 54°C, тоді як для Pd -130°C, а для Ag при 365°C спостерігається ступінь перетворення лише 94%. Раніше така поведінка багатих на срібло Pd-Ag сплавів була пояснена "ефектом ансамблю" на основі моделі ансамблів. Згідно з цією моделлю при вмісті паладію у сплаві  $\approx 10$  мас.% на поверхні каталізатора існують переважно ансамблі, одноатомні за паладієм, що унеможливує міцну багатоточкову адсорбцію CO, яка спостерігається для індивідуального паладію. Слабкозв'язаний CO реагує з киснем, хемосорбованим на атомах срібла, що оточують атом паладію.

Температурні залежності активності каталізаторів за своїм характером різні. Для паладію спостерігаються два стаціонарні стани: низькоактивний та високоактивний з критичними переходами і гістерезисом. Для Ag і Pd-Ag сплаву ці явища відсутні, криві характеризуються плавністю і повторюваністю в обох напрямках зміни температури.

З метою дослідження впливу природи носія Pd, Ag та Pd-Ag сплав наносили у кількості 5% на описані вище носії. При цьому поведінка систем на різних носіях істотно відрізнялась.

На рис.4 наведені дані з активності каталізаторів на основі  $TiN_{0,65}$  - носієві, для якого встановлено сильну взаємодію з нанесеним металом. Температура повного перетворення для нанесеного паладію становила  $150^{\circ}C$ , для нанесеного срібла -  $330^{\circ}C$ . Pd-Ag нанесений каталізатор на відміну від масивного паладій - срібного сплаву показав низьку активність, близьку до активності срібного каталізатора.

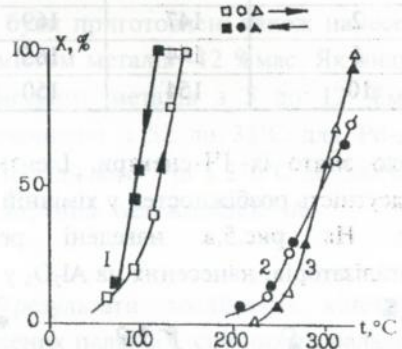


Рис.4. Залежність ступеня перетворення CO від температури на:

- 1 - 5% Pd/TiN<sub>0,65</sub>;
- 2 - 5% (Pd-Ag)/TiN<sub>0,65</sub>;
- 3 - 5% Ag/TiN<sub>0,65</sub>.

На оксиді титану нанесені Pd-Ag каталізатори різного складу, показали вищу активність, ніж срібні, але здебільшого нижчу, ніж паладієві (табл.1). При малому вмісті металів спостерігається зниження каталітичної активності при переході від паладію до срібла. Лише при великому вмісті металів (5; 10 мас.%) активність нанесених Pd-Ag каталізаторів близька до активності нанесеного паладію. Проте "ефект ансамблю" практично відсутній.

Для третього носія -  $Al_2O_3$  було використано 2 різновиди з різною питомою поверхнею:  $\gamma-Al_2O_3(I)$  ( $S_{пит.}=1,6m^2/g$ ) та  $\gamma-Al_2O_3(II)$  ( $S_{пит.}=48m^2/g$ ), що давало можливість виявити вплив питомої поверхні носія на каталітичну активність нанесених каталізаторів. Для перевірки наявності хімічних відмінностей цих двох форм  $Al_2O_3$

Таблиця 1.

Температури повного перетворення CO в CO<sub>2</sub> на каталізаторах, нанесених на оксид титану (°C).

Склад нанесеного сплаву

Нанесених металів, мас.%	Pd	40% Pd 60% Ag	20% Pd 80% Ag	10% Pd 90% Ag	Ag
0.2	165			340	430
0.5	160	320	330	390	475
1	150	192	210	312	437
2	147	169	154	297	397
5	144	165	154	263	362
10	154	150	150	146	335

було знято їх ІЧ-спектри. Ідентичність цих спектрів свідчила про відсутність розбіжностей у хімічній природі носіїв.

На рис.5,а наведені результати досліджень активності каталізаторів, нанесених на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> у кількості 5 мас.%.  
○ →  
● ←

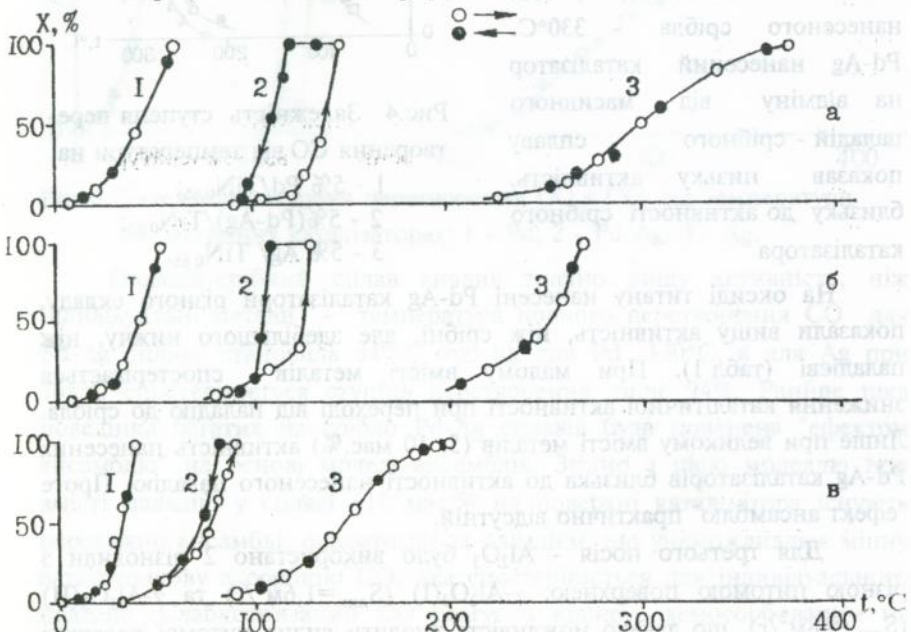


Рис.5. Температурна залежність ступеня перетворення CO для Pd-Ag сплаву (1), Pd (2) та Ag (3), нанесених на  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(I) в кількості 5 %мас (а) та на  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(II) в кількості 5 %мас (б) та 12 %мас (в)

Для зразків з різною питомою поверхнею нанесені Pd-Ag сплави виявляють набагато вищу активність, ніж Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Тобто, при використанні в ролі носія оксиду алюмінію, на відміну від TiO<sub>2</sub> та TiN<sub>0,65</sub>, зберігається "ефект ансамблю" для Pd-Ag сплаву. Збільшення питомої поверхні дещо підвищило активність нанесеного каталізатора, знизивши температуру повного перетворення з 60°C до 52°C для Pd-Ag каталізатора, з 145°C до 130°C для паладієвого і з 365°C до 270°C для срібного каталізатора. (рис.5, 6)

Для дослідження впливу кількості нанесених металів на оксиді алюмінію з розвинуеною поверхнею були приготовлені також нанесені каталізатори з більшим загальним вмістом металів - 12 %мас. Як видно з рис.5в, збільшення кількості нанесених металів з 5 до 12 %мас знизило температуру повного перетворення з 52 до 38°C для Pd-Ag каталізаторів, з 130°C до 90°C - для паладієвого та з 270°C до 200°C - для срібного каталізаторів. Якісна картина залежностей не змінилась.

У п'ятому розділі наведено результати досліджень кінетики окиснення СО на масивних та нанесених паладієвих, срібних та паладій-срібних каталізаторах та запропоновано механізм реакції на цих каталізаторах.

Кінетику реакції досліджували на масивних металічних каталізаторах та на тих, що нанесені на оксид алюмінію, зважаючи на те, що вони найбільш активні і саме на них спостерігався "ефект ансамблю" для Pd-Ag каталізаторів.

На рис.6 наведені кінетичні дані для зразка 12% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Залежність швидкості реакції від концентрації СО (рис.6,а) при 65° і 85°C характеризується існуванням двох стаціонарних станів - високоактивного з майже повним перетворенням СО, порядком за СО, близьким до 1, та низькоактивного з порядком за СО, близьким до 0. Між цими станами існують критичні переходи з гістерезисом "за годинниковою стрілкою". при 150°C спостерігається тільки високоактивний стан. На залежності швидкості реакції від концентрації кисню (рис.6,б) при 65°C і 85°C спостерігається тільки низькоактивний стан; при 150°C - тільки в високоактивний стан, з приблизно нульовим порядком за киснем; а при 110°C - низько- і

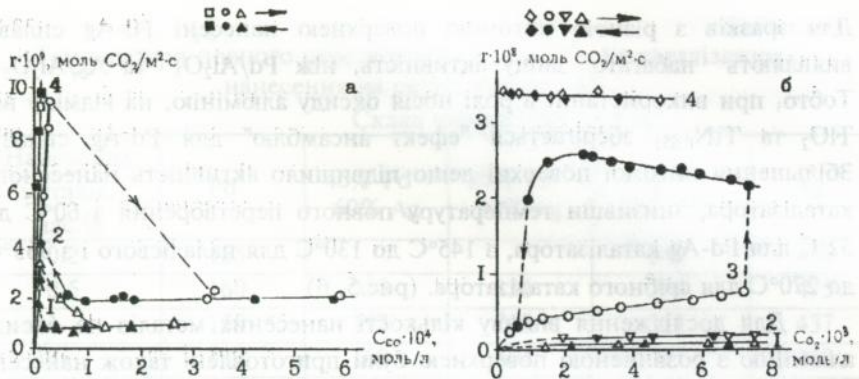


Рис.6. Залежності швидкості реакції від концентрацій: а) CO ( $C_{O_2} = 4,67 \cdot 10^{-3}$  моль/л) та б) O<sub>2</sub> ( $C_{CO} = 4,46 \cdot 10^{-4}$  моль/л) на зразку 12 %мас Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(II): 1- 65°C; 2- 85°C; 3- 110°C; 4- 150°C

високоактивні стани з порядками за киснем 0,35 та (-0,1), відповідно, та гістерезисом між цими станами.

Для нанесеного срібла залежності швидкості реакції від концентрацій обох реагентів мають принципово інший характер (рис.7). Вони позбавлені гістерезисів, критичності, множинності стаціонарних станів. При зниженні температури "насичення" на цих кривих досягається швидше.

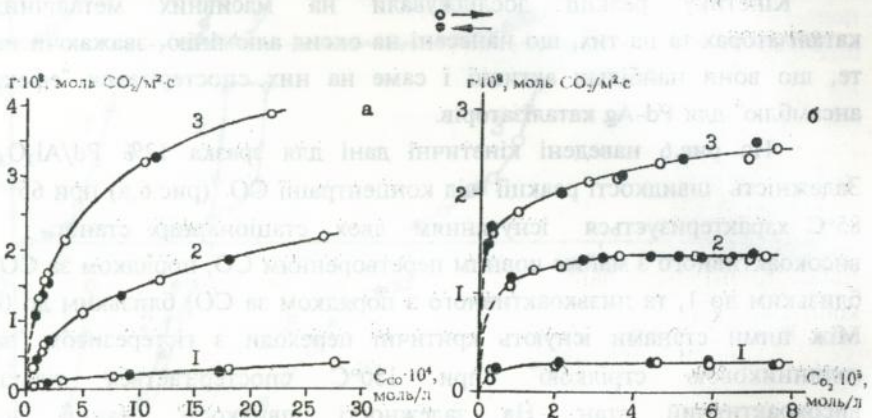


Рис.7. Залежності швидкості реакції від концентрацій: а) CO ( $C_{O_2} = 4,67 \cdot 10^{-3}$  моль/л) та б) O<sub>2</sub> ( $C_{CO} = 4,46 \cdot 10^{-4}$  моль/л) на зразку 12 %мас Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(II): 1 - 85°C; 2 - 150°C; 3 - 200°C

Для нанесеного Pd-Ag каталізатора швидкість реакції була в 30-40 разів вища за швидкість на срібному за тих самих умов, проте кінетичні залежності (рис.8) були якісно подібними до тих, що спостерігаються на нанесеному сріблі.

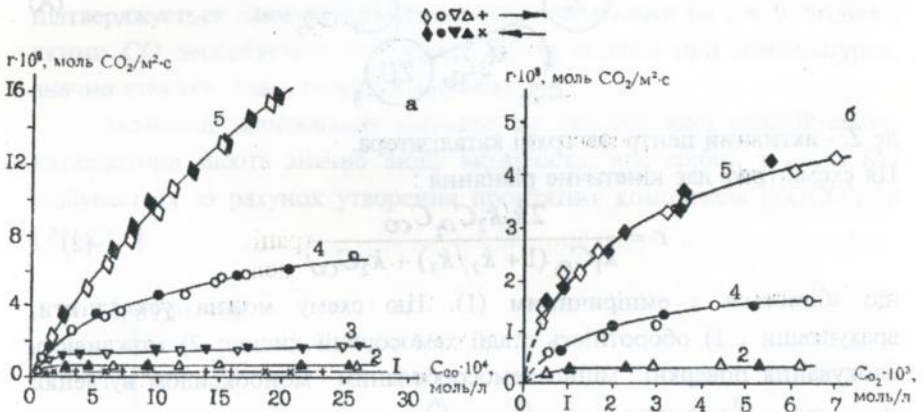


Рис.8. Залежності швидкості реакції від концентрацій: а) CO ( $C_{O_2} = 4,67 \cdot 10^{-3}$  моль/л) та б)  $O_2$  ( $C_{CO} = 4,46 \cdot 10^{-4}$  моль/л) на зразку 12 %мас (Pd-Ag)/ $Al_2O_3$ (II):  
1 - 22°C; 2 - 35°C; 3 - 50°C; 4 - 65°C; 5 - 85°C

Для паладію, срібла та паладій-срібних сплавів, нанесених на той самий носій у кількості 0,2%мас., так само як і в масивному вигляді, відповідні кінетичні залежності мали аналогічний вигляд.

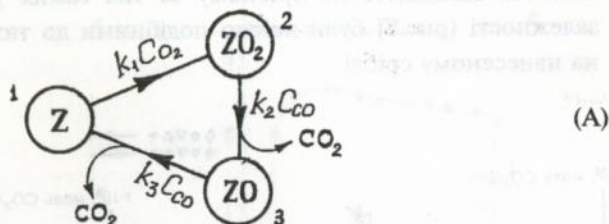
Залежність швидкості реакції від концентрації  $O_2$  та CO на Ag та Pd-Ag каталізаторах можна описати таким емпіричним рівнянням:

$$r = \frac{k_X k_Y C_{O_2} C_{CO}}{k_X C_{O_2} + k_Y C_{CO}} \quad (1)$$

Експериментальні дані вкладаються на пряму в лінеаризованих координатах  $1/r - 1/C_{CO} (O_2)$

Механізм Ленгмюра-Хіншельвуда, де лімітуючою є стадія взаємодії хемосорбованих CO та атомарного кисню, дає кінетичне рівняння, що при надлишку одного з компонентів газової суміші ( $O_2$  чи CO), приводить до від'ємних порядків за  $O_2$  та CO, відповідно, що не збігається з експериментальними даними.

За механізмом Лі-Ріділа, враховуючи можливість хемосорбції кисню, як в атомарній (ZO), так і в молекулярній (ZO<sub>2</sub>) формі маємо



де Z - активний центр поверхні каталізатора.

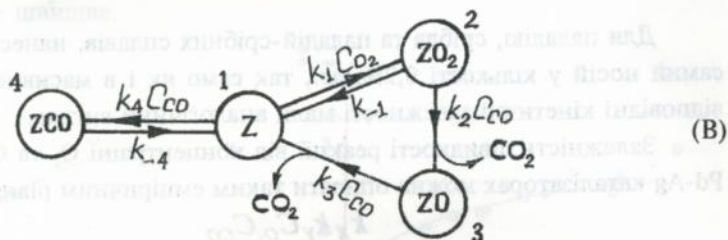
Ця схема-граф дає кінетичне рівняння :

$$r = \frac{2k_1k_2C_{O_2}C_{CO}}{k_1C_{O_2}(1 + k_2/k_3) + k_2C_{CO}} \quad (2)$$

що збігається з емпіричним (1). Цю схему можна ускладнити, врахувавши : 1) оборотність стадії хемосорбції кисню; 2) можливість блокування поверхні міцно хемосорбованим монооксидом вуглецю:

$Z + CO \xrightleftharpoons[k_{-4}]{k_4} ZCO$  ; 3) хемосорбцію CO з наступним його окисненням:  $Z + CO \xrightarrow{k_4} ZCO$ ;  $ZCO + O_2 \xrightarrow{k_5} ZO + CO_2$

Але всі ці ускладнення дають кінетичні рівняння, що не збігаються з емпіричним рівнянням (1). Наприклад зі схеми :



маємо :

$$r = \frac{2k_1k_2C_{O_2}C_{CO}}{k_1C_{O_2}(1 + k_2/k_3) + (k_{-1} + k_2C_{CO})(1 + K_4C_{CO})} \quad (3)$$

Це рівняння в надлишку CO (або при великих значеннях константи рівноваги  $K_4 = k_4/k_{-4}$ ) дає від'ємний порядок за CO, а при дуже малих тисках O<sub>2</sub> та CO маємо  $r = 2k_2K_1C_{O_2}C_{CO}$ , тобто, сумарний другий порядок.

Рівняння (3) збігається з емпіричним (1) лише при  $k_{-1} \rightarrow 0$  та  $K_4 \rightarrow 0$ , тобто, якщо вважати хемосорбцію O<sub>2</sub> необоротною, а

хемосорбцію CO не міцною. Ці припущення розумні, якщо врахувати, що для десорбції кисню потрібні високі температури, а монооксид вуглецю на поверхні Pd-Ag каталізаторів при малому вмісті паладію в сплаві хемосорбується лише в слабкій формі. Наявність слабкохемосорбованого CO на нанесених Pd-Ag каталізаторах підтверджується даними термодесорбції, наведеними на рис.9, згідно з якими CO десорбується з поверхні Pd-Ag сплавів при температурах, значно нижчих, ніж з поверхні паладію.

Активация монооксиду вуглецю, за рахунок якої паладій-срібні каталізатори мають значно вищу активність, ніж срібні, в схемі (A) відбувається за рахунок утворення проміжних комплексів  $[ZOCO^*]$  та  $[ZO_2CO^*]$ .

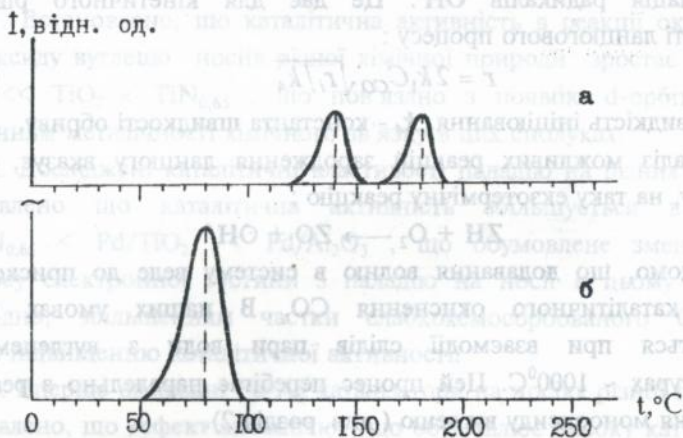


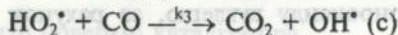
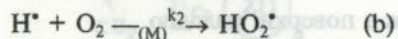
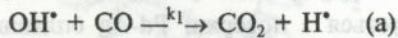
Рис. 9. Спектри термодесорбції CO з поверхні :

а) Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ; б) Pd-Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> .

Причиною докорінної різниці кінетичних залежностей для паладію, з одного боку, та срібних і паладій-срібних систем, з іншого, ми вважаємо можливість перебігу реакції окиснення CO на Pd за гетерогенно-гомогенним механізмом у певних умовах (підвищені температури, низькі концентрації CO), та неможливість здійснення такого механізму для цієї реакції на срібних та паладій-срібних системах. В експериментах з використанням насадки, обробленої NaCl, показано, що присутність такої насадки збільшує температуру повного перетворення для паладієвого каталізатора і змушує гістерезис,

у той самий час для паладій-срібних та срібних каталізаторів впливу насадки не виявлено.

Відомо, що перебіг реакції окиснення CO в газовій фазі за ланцюговим механізмом можливий лише при наявності таких радикалів як  $\text{OH}^*$ ,  $\text{H}^*$ ,  $\text{HO}_2^*$ . В газовій фазі при відносно високих тисках можливий такий нерозгалужений ланцюговий процес :

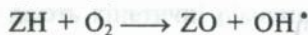


Відомо, що реакція (a) має невелику (3 кДж/моль) енергію активації, а для реакцій (b) та (c)  $E_a \cong 0$ . Отже, стадія (a) - найповільніша і обрив ланцюгу найбільш імовірно відбувається, як рекомбінація радикалів  $\text{OH}^*$ . Це дає для кінетичного рівняння швидкості ланцюгового процесу :

$$r = 2k_1 C_{\text{CO}} \sqrt{r_i / k_4} \quad (4)$$

де  $r_i$  - швидкість ініціювання,  $k_4$  - константа швидкості обриву.

Аналіз можливих реакцій зародження ланцюгу вказує, як на вірогідну, на таку екзотермічну реакцію :



Відомо, що додавання водню в систему веде до прискорення реакції каталітичного окиснення CO. В наших умовах водень утворюється при взаємодії слідів пари води з вуглецем при температурах  $\sim 1000^\circ\text{C}$ . Цей процес перебігає паралельно з реакцією одержання монооксиду вуглецю ( див. розділ 2).

Частина поверхні каталізатора, що вкрита хемосорбованим киснем, відновлюється воднем, який швидко на ній хемосорбується. Можна довести, що в цих умовах ступінь заповнення поверхні адсорбованим воднем дорівнює :  $\theta_{\text{ZH}} = k_{\text{ef}} C_{\text{H}_2}^{1,5} / C_{\text{O}_2}$  і , відповідно,

$$r_i = k_{\text{ef}} C_{\text{H}_2}^{1,5} \quad (5),$$

отже, 
$$r = k_{\text{ef}} C_{\text{CO}} C_{\text{H}_2}^{0,75} \quad (6).$$

Експериментально знайдений перший порядок за CO та нульовий за  $\text{O}_2$ , а також залежність швидкості окиснення CO від присутності водню підтверджують механізм гетерогенно-гомогенного окиснення CO на Pd у високоактивному стані.

Кінетику окиснення CO на Pd в низькоактивному стані можна описати рівнянням (1), що використовувалося для Pd-Ag каталізаторів, вважаючи, що на кривій залежності швидкості від концентрації CO реалізується лише ділянка «насичення» (нульовий порядок за CO), а на кривій залежності  $r$  від  $CO_2$ , навпаки, лише початкова та середня ділянка. Це можливо, якщо  $k_2 C_{CO} > k_1 C_{O_2}$ , тобто, при відносно повільній стадії окиснення поверхні паладію киснем газової фази порівняно з відновленням окисненої поверхні монооксидом вуглецю. Цьому сприяє слабша адсорбція кисню на паладії порівняно зі сріблом.

## ВИСНОВКИ

1. Встановлено, що каталітична активність в реакції окиснення монооксиду вуглецю носіїв різної хімічної природи зростає в ряду:  $Al_2O_3 \ll TiO_2 < TiN_{0,65}$ , що пов'язано з появою d-орбіталей та зростанням металічності хімічного зв'язку в цих сполуках.

2. Досліджені каталітичні властивості паладію на різних носіях і встановлено, що каталітична активність збільшується в ряду:  $Pd/TiN_{0,65} < Pd/TiO_2 < Pd/Al_2O_3$ , що обумовлене зменшенням переносу електронної густини з паладію на носії в цьому ряду, і, відповідно, збільшенням частки слабкохемосорбованого CO, що сприяє підвищенню каталітичної активності.

3. Вперше одержані Pd-Ag каталізатори на носіях різної природи; встановлено, що «ефект ансамблю», що обумовлює високу каталітичну активність Pd-Ag каталізаторів проявляється найбільш чітко в системі  $(Pd-Ag)/Al_2O_3$ , тобто при відсутності сильної взаємодії між каталітично активною масою та носієм.

4. Вивчені кінетичні закономірності реакції окиснення CO на масивних та нанесених на  $Al_2O_3$  Pd-Ag, срібних та паладієвих каталізаторах. Показано, що різний характер залежності швидкості реакції від концентрацій компонентів для Pd-Ag та Ag зразків (відсутність нестационарних явищ) у порівнянні з паладієвими каталізаторами пов'язаний з перебігом реакції на Pd-Ag та Ag каталізаторах за гетерогенним механізмом, а на паладії - за гетерогенно-гомогенним.

5. Запропоновано схему механізму окиснення СО на Pd-Ag та Ag каталізаторах; із застосуванням методу графів виведене кінетичне рівняння, що задовільно описує експериментальні дані.

6. Експериментально підтверджено, що гетерогенно-гомогенний механізм реакції окиснення СО на Pd в умовах експерименту здійснюється за участю слідів водню. Запропоновано схему механізму гетерогенно-гомогенного окиснення СО на Pd та кінетичне рівняння, що описує експериментальні дані.

7. Знайдені оптимальні за складом і характером взаємодії з носієм Pd-Ag нанесені каталізатори, що дозволяють здійснювати реакцію окиснення СО при температурах, близьких до кімнатних.

#### Основні результати дисертації опубліковані в таких роботах :

- 1) В.К.Яцимирський, Н.А. Болдирева, Т.С. Зубков, Г.Г. Цапюк, Н.Я. Нещименко. Титан і його сполуки як носії паладієвих каталізаторів в реакції окиснення монооксиду вуглецю.// Укр. хім. журн. -1996. -62, № 7. -С.27-30.
- 2) В.К.Яцимирський, Т.С.Зубков. Кінетичні закономірності окиснення монооксиду вуглецю на Pd-Ag каталізаторах.// Вісник Київського університету, сер.хім. - 1996. - №34. -С.94-99.
- 3) В.К. Яцимирський, Н.А. Болдирева, Г.Г.Цапюк, Н.Я. Нещименко, В.А. Стукало, Т.С. Зубков, Б.А. Ейчис. Окиснення монооксиду вуглецю на цеолітному каталізаторі.// Вісник Київського університету, сер.хім. - 1997. - №35. -С.3-8.
- 4) V.K.Yatsimirski, N.A.Boldyreva, E.V.Ishchenko, T.S.Zubkov. Carbon Monoxide Oxidation Over Bulk and Supported Low-temperature Pd-Ag Catalysts // EUROPA-CAT-II, 1995, Maastricht, The Netherlands. - S6, P61.
- 5) Vitaly K.Yatsimirsky, E.V.Ishchenko, T.S.Zubkov, M.A.Dubovik. Low Temperature CO Oxidation on Pd and Pd-Ag supported Catalysts // Proc. 11-th International Congress on Catalysis, 1996, Baltimore, USA. - Po-062.

### SUMMARY

Zubkov T.S. Carbon Monoxide Oxidation Over Bulk and Supported Pd-Ag Catalysts. Dissertation for the Degree of Candidate of Chemical Sciences, speciality: 02.00.04. - Physical Chemistry, Institute of Material Science of National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, 1997.

Catalytic activity of bulk and supported Pd, Ag and Pd-Ag catalysts in CO oxidation was investigated. Effect of support chemical nature on catalytic and physico-chemical properties was found. Temperature and kinetic regularities for bulk and supported palladium catalysts were found to differ from those for respective Ag and Pd-Ag systems. Heterogeneous-homogeneous component of the reaction rate over palladium catalysts was shown to take place. Mechanisms of CO oxidation reaction over different catalysts are proposed. Results of the investigation can be used for the elaboration of low-temperature catalysts for deep oxidation.

### АННОТАЦІЯ

Зубков Т.С. Окисление монооксида углерода на массивных и нанесенных Pd-Ag катализаторах. Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук в виде рукописи по специальности 02.00.04. - физическая химия, Институт проблем материаловедения НАН Украины, Киев, 1997.

Исследована каталитическая активность в реакции окисления CO массивных и нанесенных Pd, Ag и Pd-Ag катализаторов разного состава. Установлено влияние химической природы носителя на каталитические и физико-химические свойства нанесенных катализаторов. Установлено отличие температурных и кинетических зависимостей на массивных и нанесенных Pd катализаторах от таковых для Ag и Pd-Ag систем. Показано наличие гетерогенно-гомогенной составляющей скорости реакции для палладиевых катализаторов. Предложены механизмы реакции окисления CO на различных катализаторах. Результаты исследований могут быть использованы для разработки низкотемпературных катализаторов процессов глубокого окисления.

**Ключові слова:** каталіз, паладій, срібло, сплав паладію і срібла, носій, нанесені катализатори, каталітична активність, монооксид вуглецю, окиснення, кінетика, механізм.

*T. Zubkov*

АВ 37.888

Підписано до друку *21.05.97* Формат 60x84/16.  
Друк офсетний. Умовн. друк. арк. *0,99*.  
Зам. *7-0592*. Тираж *100 прим.*  
Надруковано у "Поліграфцентрі Київського університету  
ім. Тараса Шевченка"  
252017, Київ, бульвар Т.Шевченка, 14  
тел. 224-01-05