Ученые Института катализа

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГЛУБОКОГО ОКИСЛЕНИЯ ВЕЩЕСТВ НА ТВЕРДЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

К 70-летию со дня рождения профессора В.В. Поповского

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск 2000

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН

Семинар памяти профессора В.В. Поповского
«Закономерности глубокого окисления веществ на твердых катализаторах»

К 70-летию со дня рождения

22 мая 2000 года
Новосибирск

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ СЕМИНАРА (ИК СО РАН)

В.Н. Пармон - председатель

З.Р. Исмагилов - со-председатель

В.С. Музыкантов

Л.П. Давыдова

М.Н. Кузовкин

Т.В. Замулина - секретарь

© Институт катализа СО РАН, 2000

Профессор Владислав Владимирович Поповский проработал в Институте катализа с1961 по 1989 год. Первый ученый секретарь Института, энергичный организатор научных исследований, замечательный ученый, принципиальный коллега, весельчак и выдумщик - таким остался он навсегда в сердцах сотрудников Института. Выпуск этого сборника приурочен к 70-летию со дня рождения профессора, д.х.н. Владислава Владимировича Поповского.

ОСНОВНЫЕ ДАТЫ ЖИЗНИ И ДЕЯТЕЛЬНОСТИ ПРОФЕССОРА В.В. ПОПОВСКОГО

Владислав Владимирович Поповский родился 21 мая 1930 г. в пос. Дубки Звенигородского района Московской области; скончался 10 апреля 1989 г. в Новосибирске.

1948 г. Окончил среднюю школу.

1948 – 1953 гг. Студент Инженерного физико-химического факультета (ИФХФ) Московского химико-технологического института им. Д.И. Менделеева (МХТИ).

1953 г. Окончил ИФХФ МХТИ (инженер-технолог по специальности «разделение и применение изотопов»).

1953 – 1954 гг. Ассистент Кафедры физики МХТИ.

1954 – 1957 гг. Аспирант ИФХФ МХТИ.

1957 – 1961 гг. Младший научный сотрудник Лаборатории технического катализа Научно-исследовательского института им. Л.Я. Карпова (Москва).

1961 – 1966 гг. Ученый секретарь Института катализа СО АН СССР (Новосибирск), руководитель группы в Лаборатории каталитического окисления.

1962 г. Присуждена ученая степень кандидата химических наук за диссертацию «Исследование каталитической активности и изотопного обмена с молекулярным кислородом некоторых окислов металлов IV периода Периодической системы Д.И. Менделеева».

1964 – 1974 гг. Старший научный сотрудник, руководитель группы в Лаборатории каталитического окисления Института катализа СО АН СССР.

1966 г. Присвоено звание старшего научного сотрудника по специальности «физическая химия».

1966 – 1975 гг. Доцент Кафедры катализа и адсорбции Факультета естественных наук (ФЕН) Новосибирского государственного университета (НГУ).

1969 г. Утвержден в ученом звании доцента по кафедре «катализ и адсорбция».

1974 г. Присуждена ученая степень доктора химических наук за диссертацию «Закономерности глубокого окисления веществ на твердых катализаторах».

1974 – 1989 гг. Заведующий лабораторией высокотемпературных процессов, с 1978 г. — процессов газоочистки, а с 1981 г. — лаборатории экологического катализа Института катализа СО АН СССР.

1975 – 1985 гг. Профессор, заместитель заведующего Кафедрой катализа и адсорбции ФЕН НГУ.

1977 г. Присвоено ученое звание профессора по кафедре «Катализ и адсорбция».

Профессор В.В.Поповский был членом Научного совета по катализу АН СССР, председателем секции «Каталитические методы очистки газовых выбросов промышленных предприятий и автотранспорта» Научно-технического совета по катализу Государственного комитета СССР по науке и технике, национальным координатором от СССР темы «Каталитические процессы очистки газов для охраны окружающей среды» многостороннего сотрудничества стран СЭВ, заместителем председателя Ученого совета СО АН СССР по проблемам окружающей среды, членом ученого совета Факультета естественных наук НГУ, членом диссертационного совета и ученого совета Института катализа СО АН СССР.

В.В. ПОПОВСКИЙ. ЖИЗНЬ И ТВОРЧЕСТВО

В. С. Музыкантов

Профессор, доктор химических наук, заведующий лабораторией Института катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН Владислав Владимирович Поповский внес выдающийся вклад в развитие научной концепции природы каталитического действия, в становление нового актуального направления — применение катализа для защиты окружающей среды. Он разработал ряд эффективных катализаторов и технологий для обезвреживания промышленных выбросов.

В.В. Поповский был одним из первых сотрудников Института и много сделал для его организации, будучи его первым ученым секретарем.

Он был замечательным педагогом, основным лектором кафедры адсорбции и катализа Новосибирского госуниверситета и воспитал не одно поколение учеников, ставших ведущими сотрудниками ИК СО РАН и других институтов.

Мне посчастливилось стать первым учеником Владислава Поповского — более сорока лет назад, еще до новосибирского периода его жизни. И сейчас считаю своим почетным долгом рассказать о творческом пути дорогого учителя и друга.

ГОДЫ СТАНОВЛЕНИЯ

Москва: Менделеевский и Карповский институты.

В.В. Поповский родился 21 мая 1930 г. в Подмосковье (поселок Дубки Звенигородского района). Окончив среднюю школу в 1948 году, он поступил в старейший химико-технологический институт — Менделеевский — на самый молодой факультет — инженерный физико-химический, только что созданный в том же году.

Этот факультет был организован для подготовки специалистов по производству «ядерного горючего» и находился под эгидой Министерства среднего машиностроения (так называлось «сверхзакрытое» ведомство, впоследствии, уже после Перестройки, ставшее Министерством атомной энергии). Отбор абитуриентов был очень строгим — и по знаниям, и по здоровью, и по «анкетным данным» (автор этих строк поступил на «физ-хим» в тот период, когда туда не принимали «женский пол»). Конкурс был очень высоким — в те годы атомная энергетика была престижной специальностью, да и стипендию Минсредмаш обеспечивал вдвое большую, чем Минвуз. Строгий отбор и аттестация проводились после каждого курса, так что заканчивала факультет едва ли половина поступивших. Факультет размещался в особом здании (так называемый «серый корпус») с вооруженной охраной и строгим режимом секретности (конспекты лекций по спецкурсам разрешалось вести только в «пронумерованных и прошнурованных» тетрадях, которые хранились в сейфе). Срок обучения составлял пять с половиной лет, в течение которых давалась очень серьезная подготовка не только по химии, но и по математике и физике, не говоря уже о специальности.

Среди лекторов общехимических курсов были такие знаменитости как член-корреспондент АН Анатолий Федорович Капустинский (артистично читавший курс неорганической химии), профессор Михаил Христофорович Карапетьянц (автор классического учебника по химической термодинамике), профессор Николай Николаевич Ворожцов (будущий академик и директор Института органической химии, организованного в Новосибирске одновременно с Институтом катализа). Очень обстоятельными были курсы и по химической технологии, и по процессам и аппаратам, а также по общеинженерным курсам — таким как теоретическая механика, детали машин, начертательная геометрия, техническое черчение и т. п.

На инженерном физико-химическом факультете было две выпускающих кафедры, названия специальностей которых имели кодовые номера — 43 и 44. Впоследствии, после рассекречивания (в конце 50–х годов) они получили «гражданские» наименования — «кафедра технологии производства редких и рассеянных элементов» и «кафедра технологии разделения и применения изотопов». Студенты этого факультета (в отличие от всех других) не проходили курса военной подготовки (и это освобождало изрядное количество времени для учебных курсов), однако выпускники получали военные билеты младших инженер-лейтенантов запаса (нетрудно было догадаться, что у одних военной специальностью является производство «горючего» для ядерной бомбы, а у других — для водородной).

Кафедра изотопов была создана в 1949 году. В качестве ее руководителя был приглашен профессор Георгий Константинович Боресков, в то время заведовавший лабораторией технического катализа в Научно-исследовательском физико-химическом институте им. Л.Я. Карпова. Эти две должности Г.К. продолжал совмещать вплоть до организации в Новосибирске Института катализа, первооснову которого составили выходцы из Менделеевского и Карповского институтов. Именно эту кафедру выбрал студент Владислав Поповский, и в дальнейшем его творческий путь в науке от кафедры Борескова до Института катализа тоже прошел через Карповский институт.

Для чтения лекций по спецкурсам на кафедру были привлечены крупнейшие специалисты. Сам Георгий Константинович читал два основных профилирующих курса — «Теория и технология разделения изотопов» и «Применение изотопов в научных исследованиях и в промышленности». Читались и обстоятельные курсы по специальным методам и технологиям разделения изотопов. Курс разделения изотопов методами диффузии (основной способ производства обогащенного урана–235) и термодиффузии (для некоторых легких элементов) читал ровесник Г.К. Борескова профессор Игорь Васильевич Петрянов, который также был заведующим лабораторией (аэрозолей) в Карповском институте (тогда он тоже еще не был академиком, не имел «двойной» фамилии и не носил своей широко известной бороды). Электрохимические методы (основной способ получения «тяжелой воды») читал проф. Л.М. Якименко, ректификационные — доцент, а впоследствии профессор и приемник Г.К. по кафедре изотопов Яков Давыдович Зельвенский. Среди преподавателей был и один из первых учеников Г.К. Борескова Михаил Гаврилович Слинько — будущий член-корреспондент АН и заместитель директора Института катализа. Производственную практику студенты факультета проходили в «закрытых городах» и на секретных предприятиях, куда многие из них после выпуска получали распределение на работу. К сожалению, не помню, где именно был на практике Владислав Поповский. Нашему курсу в 1957 году довелось проходить специальную практику на Чирчикском электро-химическом комбинате (недалеко от Ташкента) в секретном цехе по производству дейтерия методом ректификации жидкого водорода, технруком которого тогда был первый выпускник кафедры изотопов (1950 года) Роман Алексеевич Буянов, который и создавал этот цех. В том же 1957 году Роман Алексеевич поступил в аспирантуру, а в дальнейшем также стал членом-корреспондентом АН и заместителем директора Института катализа.

Солидная и многосторонняя подготовка выпускников кафедры, получающих диплом инженера-технолога, открывала им широкие возможности для проявления — от производства до науки. Владислав Поповский выбрал научную деятельность, которой посвятил всю свою жизнь и в которой всегда чувствовалась добротная инженерно-технологическая «закваска», привитая Менделеевским институтом, кафедрой изотопов.

Определяющее влияние на выбор профессии оказал заведующий кафедрой Г.К. Боресков. Его лекции всегда производили очень сильное впечатление — глубокое и ясное изложение материала, безупречно логичное и четкое. Рассказывая о применении изотопов в научных исследованиях, он, естественно, особое место уделял тем возможностям, которые открывают изотопы в изучении катализа. Владислав Поповский стал дипломником, а затем аспирантом Г.К. именно по этому направлению. В то время это было новое и очень актуальное направление — еще только налаживалось производство изотопных препаратов с достаточным уровнем обогащения (они были труднодоступны и дороги), да и аналитическая техника была недостаточно развита (тоже трудно доступной и дорогой). Те, кто мало-мальски знаком с изотопными исследованиями, смогут оценить в полной мере те трудности, которые приходилось преодолевать В. Поповскому, если им сказать, что в дипломной и аспирантской работе он располагал «тяжелокислородными» препаратами с обогащением по ^{18}O сначала всего лишь 1,6%, затем 4 и лишь в самом конце 20% (в скобках отмечу, что именно в этой, наиболее «обогащенной по тяжелому кислороду», части его аспирантской работы довелось соучаствовать автору этих строк — тогдашнему дипломнику В.В. Поповского и Г.К. Борескова). А для изотопного анализа использовался первый советский масс-спектрометр МС-1, которого сейчас даже не сыщешь ни в одном музее древней техники.

Дипломная работа В. Поповского была посвящена изотопному обмену кислорода с пятиокисью ванадия. Это была одна из первых работ по обмену кислорода. Ей предшествовала только работа Г.К. Борескова и Л.А. Касаткиной, руководителей дипломника. Защитив диплом в конце 1953 года, В. Поповский короткое время проработал ассистентом на кафедре физики и осенью 1954 года поступил в аспирантуру на кафедру изотопов, где под руководством Г.К. Борескова подготовил диссертацию, в которой впервые было установлено четкое соответствие между способностью оксидов к изотопному обмену кислорода и их каталитической активностью в отношении реакции окисления водорода. Эти исследования он продолжал в Карповском институте, где работал по окончании аспирантуры в лаборатории технического катализа до 1961 года. Кандидатскую диссертацию он защитил в 1962 году уже в Новосибирске на Объединенном ученом совете Сибирского отделения АН СССР.

ЭТАПЫ ТВОРЧЕСТВА

Новосибирск: Институт катализа.

В мае 1958 года был организован Институт катализа в составе созданного годом ранее Сибирского отделения Академии наук СССР. Тогда Академгородок только начинал строиться. Первым было сдано в эксплуатацию здание Института гидродинамики в 1959 году, и оно сразу же превратилось в «теремок» — каждому из институтов было выделено по несколько комнат. Институт катализа располагал четырьмя комнатами на втором этаже окнами в сторону нынешнего проспекта академика Лаврентьева, а число сотрудников не превышало и двух десятков. В дальнейшем число сотрудников возрастало, и Институту были предоставлены дополнительные помещения в построенных зданиях Института геологии и Института химической кинетики. И лишь в мае 1963 года Институт катализа получил собственное здание.

В.В. Поповский начал работать в Институте катализа СО АН СССР в августе 1961 года в должности ученого секретаря. С Институтом катализа связана вся его дальнейшая жизнь. Здесь он сформировался как ученый.

В.В. был первым ученым секретарем Института катализа в Новосибирске и принимал самое активное участие в формировании основных стратегических направлений деятельности Института на самом решающем этапе его становления. Он добросовестно исполнял эти нелегкие обязанности в течении пяти лет (без помощников и без персональных компьютеров, которых тогда и в помине не было) одновременно с научными исследованиями в Лаборатории каталитического окисления Г.К. Борескова, где он был научным руководителем группы, состоящей из молодых сотрудников.

В научной работе В.В. был «командным игроком». С одной стороны, он был членом «команды» Г.К. Борескова, а с другой стороны, — «капитаном команд» своих сотрудников. Сами эти команды эволюционировали — от научных групп до лабораторий, — количественно и качественно менялся состав их участников. Однако эта эволюция не была стохастическим явлением, но подчинялась строгой логике развития научного направления, созданного «капитаном», — *закономерности глубокого окисления веществ на твердых катализаторах*.

Понять логику научного творчества В.В. Поповского поможет следующее представление о сущности явления катализа. В принципе любое вещество может быть катализатором, а любая реакция может быть катализирована. Явление катализа устанавливает естественное соответствие между совокупностью реакций и совокупностью веществ. Количественной мерой этого соответствия является скорость данной химической реакции (при определенных условиях) в присутствии данного вещества (в определенном состоянии), выступающего в роли катализатора. Для реакций глубокого окисления очевидно, что сама природа реакции однозначно определяется окисляемым веществом. Из этого следует, что проблема *предвидения каталитического действия* сводится к *реакционной способности веществ* в отношении глубокого окисления на данном катализаторе, т. е. к выявлению свойств молекул окисляемого веществ. Проблема *подбора катализатора* заключается в выявлении тех его свойств, которые обеспечивают наибольшую активность в глубоком окислении данного вещества. Эти проблемы невозможно решить умозрительно (теоретическая химия даже при ее современном компьютерном оснащении здесь не может помочь). Следует отметить, что в то время существовали различные мнения о природе каталитического действия, а в обилии экспериментальных данных обнаруживалась масса противоречий. Необходим был огромный комплекс систематических исследований катализаторов и окисляемых веществ, чтобы выявить те общие свойства, которые определяют активность катализаторов в глубоком окислении любых веществ, и реакционную способность окисляемых веществ на любых катализаторах. Строгого решения здесь невозможно было ожидать *a priori*. Однако *a posteriori* выявились четкие закономерности об определяющей роли *прочности связи кислорода* на поверхности катализаторов и *средней энергии разрывающихся связей* в окисляемых молекулах при их глубоком окислении.

Творчество В.В. Поповского в Институте катализа было весьма продуктивным. Библиография его трудов, представленная в настоящей книге, насчитывает 261 наименование, из которых около сорока составляют авторские свидетельства и патенты. Если отразить зависимость числа публикаций от времени с 1958 года (первая статья) до рокового 1989-го, то получится возрастающая экспонента с периодом удвоения приблизительно 6 лет. До конца своей недолгой жизни В.В. оставался неиссякаемым, он ушел, далеко не исчерпав свой творческий потенциал.

Подавляющее число работ выполнено им совместно с учителем и с учениками. Всего 12 публикаций принадлежит ему единолично. Число соавторов в остальных 249 работах превышает 200. Однако если выделить *основных соавторов*, представленных в таблице, то они перекрывают 237 публикаций, что составляет более 95% совместных

работ В.В. Поповского. Основные соавторы перечислены в таблице в порядке начала сотрудничества с В.В., что отражает эволюцию проблематики его исследований, кратко сформулированной в последней колонке таблицы.

Работы В.В. Поповского характеризуются простой и ясной постановкой задачи, надежностью результатов и четкой логикой в выборе объектов. Одни исследования настолько естественно вытекают из других, что в совокупности образуют стройную систему.

Первоначально характеристикой прочности связи кислорода на поверхности оксидных катализаторов была их способность к изотопному обмену с газообразным кислородом, определяемая скоростью гетерообмена. В измерении этой величины из экспериментально найденной зависимости доли изотопа в газовой фазе обычно возникали сложности, связанные с неравноценностью (неоднородностью) поверхностного кислорода, а также с диффузией кислорода в объем оксида. Устранение этих сложностей стало возможным благодаря строгому изотопно-кинетическому анализу всех возможных механизмов (типов) обмена, сделанному в сотрудничестве с В.С. Музыкантовым.

Первые сопоставления способности к обмену кислорода и каталитической активности в окислении было сделано на весьма ограниченном круге объектов — окисление водорода на ряде оксидов металлов IV периода (кандидатская диссертация В.В Поповского). Поэтому следующей задачей было расширение круга катализаторов и реакций окисления. Совместно с Т.В. Андрушкевич исследовано окисление метана и бензола, а совместно с Т.М. Юрьевой — разложение оксида азота. При этом были исследованы не только простые оксиды, но бинарные оксидные соединения со структурой шпинели (ферриты, кобальтиты и хромиты, позднее к ним добавились и манганиты, исследованные уже другими соавторами).

За цикл работ, выполненных В.В. Поповским с первыми четырьмя соавторами, была присуждена премия ВХО им. Д.И. Менделеева на конкурсе 1964 года. Это было значимым и приятным событием, тем более, что четверо из пяти лауреатов премии - выходцы из Менделеевского института.

В.В. Поповский был одним из первых сотрудников Института катализа, получивших авторские свидетельства, — в 1967 году совместно с Г.К. Боресковым, Т.М. Юрьевой и другими за катализатор и способ низкотемпературной конверсии оксида углерода.

Значительным этапом творчества В.В. была разработка совместно с В.А. Сазоновым нового метода определения прочности связи кислорода на поверхности оксидных катализаторов, основанного на расчетах изостерической теплоты хемосорбции из экспериментально наблюдаемой температурной зависимости давления кислорода, измеряемого масс-спектрометрически.

Совместно с Э.А. Мамедовым впервые были выполнены систематические исследования скоростей восстановления и реокисления оксидов в сопоставлении со скоростями каталитических реакций, что позволило выявить стадийность механизма катализа.

Принципиально важным было расширение круга окисляемых веществ на кислород содержащие соединения — спирты различного состава и структуры, — предпринятое совместно с З.Р. Исмагиловым и Н.М. Добрынкиным. Для выяснения механизма превращений спиртов был использован комплекс изотопных методов — перенос меченых атомов и измерение кинетического изотопного эффекта.

Во многих работах В.В., выполненных совместно с Н.Н. Булгаковым, использовались квантово-химические методы теоретической оценки энергии связи кислорода в оксидах.

Десять избранных фундаментальных работ В.В. Поповского представлены в настоящем издании сразу после этого очерка.

Половину основных соавторов составляют сотрудники руководимой В.В. Поповским лаборатории газоочистки (в дальнейшем — экологического катализа), которые вместе с ним плодотворно работали над созданием и внедрением катализаторов очистки промышленных газовых выбросов от вредных примесей.

Владислав Владимирович пользовался большим авторитетом среди химиков-каталитиков страны, он неоднократно приглашался для работы в общественные научные советы, участвовал в Международных и Всесоюзных конференциях и семинарах. Его энергии и энтузиазму, работоспособности и целеустремленности можно было только позавидовать. В кругу друзей В.В. был неизменным лидером, всегда готовым к хорошей шутке и розыгрышу. Он так и запомнился нам - стремительностью походки, громким смехом, неподражаемым юмором. И, конечно же, в историю Института катализа он внес свой неповторимый след, яркий и значительный.

Проблематика исследований В.В. Поповского и основные соавторы

(годы и количество совместных публикаций)

№ №	Соавтор	Годы	Число	Проблематика совместных работ (исходная)
	В.В. Поповский	**1958–1996**	**261**	**Закономерности глубокого окисления на твердых катализаторах**
1	Г.К. Боресков	1958–1981	62	Каталитическое окисление
2	В.С. Музыкантов	1961–1973	17	Изотопный обмен дикислорода (простые и сложные оксиды)
3	Т.В. Андрушкевич	1965–1971	8	Окисление метана и бензола (оксиды, кобальтиты и ферриты)
4	Т.М. Юрьева	1965–1986	10	Разложение оксида азота и конверсия оксида углерода (оксиды и хромиты)
5	В.А. Сазонов	1967–1996	61	Прочность связи и теплота хемосорбции кислорода
6	Э.А. Мамедов	1969–1973	8	Стадийность механизма каталитического окисления
7	З.Р. Исмагилов	1970–1987	21	Механизм окисления спиртов и кинетический изотопный эффект
8	Н.Н. Булгаков	1970–1992	34	Квантовохимические расчеты прочности связи кислорода оксидов
9	В.Ю. Александров	1973–1989	28	Окисномедные катализаторы дожигания примесей
10	Л.П. Давыдова	1974–1989	14	Медьсодержащие катализаторы глубокого окисления
11	П.Г. Цырульников	1977–1989	38	Носители и катализаторы дожигания новых типов: термостабильные, блочные, корочные
12	Н.М. Добрынкин	1978–1992	24	Окисление спиртов и углеводородов, применение метода меченых атомов
13	Т.Г. Старостина	1979–1992	20	Катализаторы газоочистки — разработка способов приготовления
14	В.А. Садыков	1980–1992	40	Влияние среды на оксидные катализаторы, роль дефектов
15	И.С. Сазонова	1981–1987	11	Каталитическая очистка газов от оксидов азота
16	Л.А. Исупова	1984–1989	11	Механохимическая активация при приготовлении катализаторов

Избранные статьи профессора В.В. Поповского

ПОДВИЖНОСТЬ КИСЛОРОДА ТВЕРДЫХ ОКИСЛОВ

Г. К. БОРЕСКОВ, В. В. ПОПОВСКИЙ

Исследована кинетика изотопного обмена кислорода окислов с молекулярным кислородом. Рассмотрена возможность обмена в результате смещения границ кристалла окисла без перемещения кислорода.

Для Co_3O_4, NiO, CuO, MnO_2 скорость обмена резко снижается с увеличением степени обмена даже в пределах монослоя поверхностных ионов.

В случае Fe_2O_3, Cr_2O_3, NiO и V_2O_5 гомомолекулярный обмен ($O_2^{16} + O_2^{18} \rightleftarrows 2O^{16}O^{18}$) протекает с той же скоростью, энергией активации и порядком по кислороду, что и изотопный обмен с кислородом окисла. Это позволяет заключить, что переход адсорбированного кислорода в кислородные ионы окисла происходит сравнительно быстро и не является лимитирующим этапом обмена.

Окислы металлов используются в качестве активного компонента большинства катализаторов окислительно-восстановительных реакций. Для выяснения механизма реакций этого класса представляет существенный интерес исследование взаимодействия окислов с кислородом. Новые возможности подобного исследования открывает применение изотопа кислорода, в результате чего стало возможным количественно характеризовать подвижность кислорода поверхностных и глубинных слоев окисла и участие его в химических превращениях, протекающих на поверхности катализатора.

Для этого используются следующие три группы методов: 1) изучение изотопного обмена кислорода окислов с кислородом газовой фазы; 2) исследование катализируемого окислами гомомолекулярного изотопного обмена $O^{16}_2 + O^{18}_2 \rightleftarrows 2O^{16}O^{18}$; 3) определение перехода кислорода окислов в продукты катализируемых ими реакций окисления.

Исследования изотопного обмена кислорода окислов с молекулярным кислородом впервые были предприняты японскими исследователями Морита и Титани ([1]) и носили качественный характер. В дальнейшем этот процесс изучался Карпачевой и Розеном ([2]) и рядом других советских и иностранных ученых. Весьма подробные исследования изотопного обмена кислорода с рядом окислов были проведены Винтером и полученные результаты обобщены в ([3]). С тех пор появилось, однако, много новых экспериментальных данных, позволяющих существенно изменить и дополнить прежние представления о механизме обмена.

Механизм и кинетика обмена

Рассмотрим самым схематичным образом возможные этапы обмена молекулярного кислорода с кислородом окислов:

$$O_2^* \rightleftarrows O_2^{*-}; \qquad \text{(Iа)}$$

$$O_2^{*-} \rightleftarrows 2O^{*-}; \qquad \text{(Iб)}$$

$$O^{*-} + O^{2-} \rightleftarrows O^{*2-} + O^{-}. \qquad \text{(Iв)}$$

Этапы (Iа) и (Iб) выражают адсорбцию кислорода с образованием мо-

лекулярных или атомарных ионов. Собственно обмен адсорбированных атомарных ионов кислорода с ионами кислорода решетки окисла (этап 1в), может осуществляться двумя путями.

Первый путь (рис. 1*а*) требует участия кислородных дефектов, например:

$$O^- + e + \square_s \rightleftarrows O^{2-}/\square_s, \qquad \text{(IIа)}$$

$$O^{2-}/\square_s + \square \rightleftarrows O^{2-}/\square + \square_s. \qquad \text{(IIб)}$$

Здесь $\square_s$ и $\square$ обозначают пустые кислородные места в решетке на поверхности и в объеме окисла, соответственно. Обозначим времена жиз-

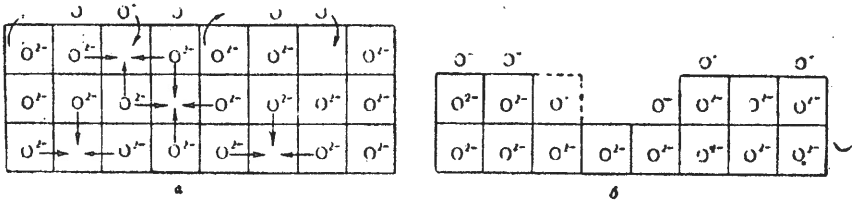


Рис. 1. Схематическое изображение акта обмена адсорбированных атомарных ионов кислорода с ионами кислорода решетки по механизму:
а — с участием кислородных дефектов; *б* — при смещении границ кристалла

ни дефектов до соответствующих превращений по (IIа) и (IIб) через $\Delta\tau_1$ и $\Delta\tau_2$.

Если $\Delta\tau_1 \ll \Delta\tau_2$, то обмен поверхностных атомов завершится раньше, чем начнется обмен глубинных атомов. Если, кроме того, $\Delta\tau_1$ постоянно для всей поверхности, то процесс обмена будет описываться уравнением первого порядка.

В случае $\Delta\tau_1 \gg \Delta\tau_2$ подвижность кислорода в решетке окисла велика и изотопный состав окисла в процессе обмена сохраняется одинаковым, равным изотопному составу поверхности.

Второй механизм не связан с перемещением атомов кислорода, а обусловлен определенным смещением границ кристалла. Адсорбированные атомы кислорода, захватывая электроны, превращаются в атомы решетки, и наоборот, атомы решетки, отдавая электроны, переходят в адсорбированное состояние (рис. 1*б*). Эти процессы связаны с флуктуацией распределения катионов.

Если принять, что смещения равновероятны по всей поверхности и общее число смещений в единицу времени, выраженное в монослоях, обозначить через v, то доля участков, испытавших n смещений за время τ, равна, по Смолуховскому:

$$\frac{1}{(n-1)!}(v\tau)^n e^{-v\tau}. \qquad (1)$$

Среднее одностороннее смещение $\varphi(n)$, определяющее обмен, снижается с ростом n:

$$\varphi(n) = \frac{n + (n-1) + n(n-2) + n(n-3) + \frac{n(n-1)}{2!}(n-4) + \ldots}{2^n \cdot n}. \qquad (2)$$

Степень обмена, выраженная в монослоях:

$$x = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(n-1)!}(v\tau)^n e^{-v\tau}\varphi(n). \qquad (3)$$

Рассмотренные механизмы обмена должны приводить к разным значениям градиента изотопного состава в направлении нормали к поверхности твердого окисла. При первом механизме изотопный состав плавно меняется от концентрации газовой фазы до первоначального изотопного состава твердого окисла, при втором же механизме должно наблюдаться скачкообразное изменение изотопного состава.

Кинетические кривые обмена при различных механизмах представлены на рис. 2. По оси ординат отложена степень обмена в монослоях, по оси абсцисс — время обмена в условных единицах. Кривая *I* отвечает случаю равновероятного обмена поверхностных атомов кислорода окисла без участия в обмене глубинного кислорода ($\Delta\tau_1 \ll \Delta\tau_2$). В этом случае справедливо кинетическое уравнение 1-го порядка:

$$x = 1 - \exp(k\tau), \qquad (4)$$

где x — степень обмена поверхностных атомов кислорода окисла.

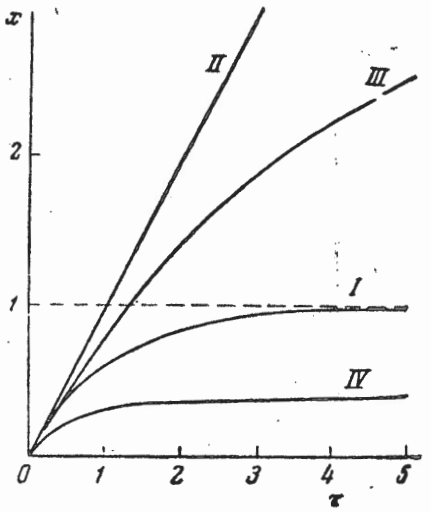


Рис. 2. Изменение степени обмена со временем обмена для различных механизмов

Кривая *II* соответствует случаю $\Delta\tau_1 \gg \Delta\tau_2$ первого механизма обмена. Если число атомов кислорода в объеме окисла много больше их числа на поверхности, то скорость обмена первоначально сохраняется постоянной. При больших глубинах обмена зависимость степени обмена от времени также подчиняется уравнению первого порядка (4).

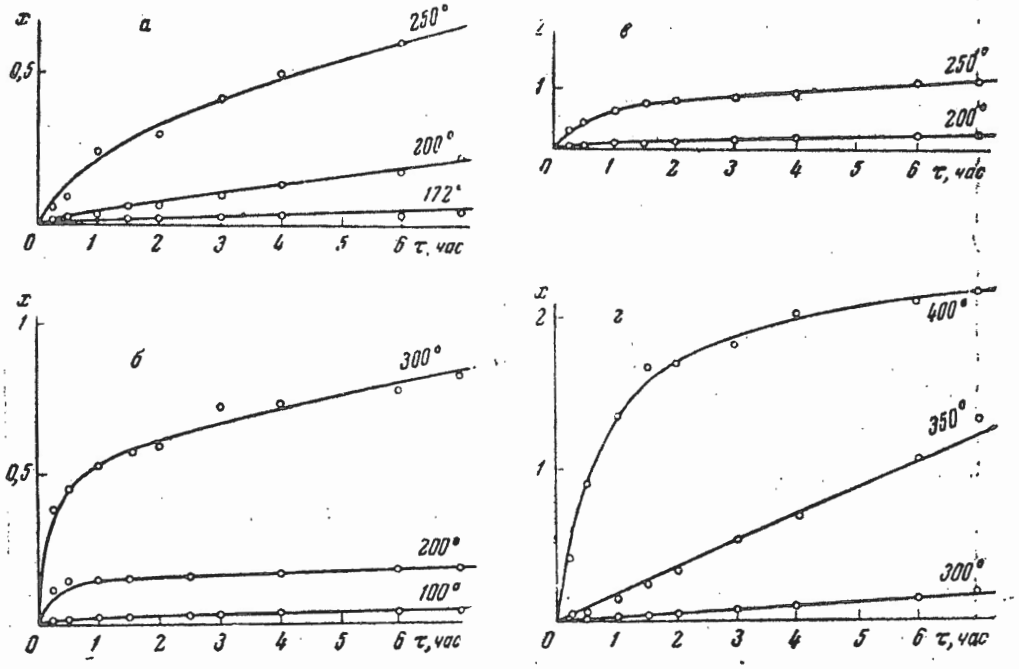


Рис. 3. Изменение степени обмена, выраженной в монослоях, в зависимости от времени обмена (P_{O_2} = 10 *мм* рт. ст.):
а — CuO; *б* — Co_3O_4; *в* — NiO; *г* — Fe_2O_3

Снижение скорости обмена с глубиной для второго механизма представлено кривой *III*. Заметное затухание процесса при приближении x к единице отсутствует, и общий характер затухания близок к случаю равенства $\Delta\tau_1$ и $\Delta\tau_2$ первого механизма. Необходимо отметить, что сделанное предположение о равновероятном смещении является слишком большой идеализацией и в действительности вероятность смещений границ кристалла может меняться для различных элементов кристаллической структуры. Это должно приводить к более резкому снижению скорости обмена с глубиной.

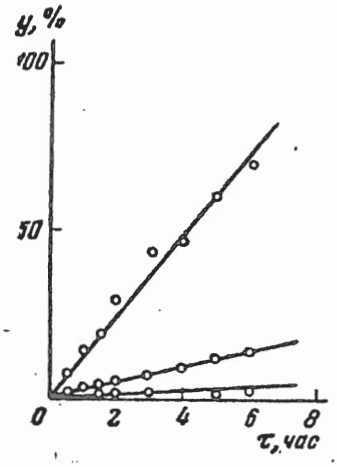


Рис. 4. Зависимость степени обмена кислорода (y) V_2O_5 от времени

Наконец, кривая *IV* иллюстрирует характер изменения степени поверхностного обмена со временем обмена при неравноценности поверхностного кислорода. В этом случае процесс будет резко затухать после обмена некоторой доли монослоя.

Винтер ([3]), исследуя обмен кислорода с рядом окислов, пришел к выводу, что кинетика обмена описывается уравнением первого порядка, считая, что обмениваются только поверхностные атомы окисла, и после обмена монослоя процесс резко замедляется.

Проведенные нами исследования ([4]) показывают, что в большинстве случаев кинетика обмена отвечает более сложным зависимостям. На рис. 3 и 4 приведены степени обмена, выраженные в монослоях, в зависимости от времени обмена для окислов меди, никеля, кобальта, железа и ванадия. В случае первых трех окислов резкое уменьшение скорости обмена наступает при степенях обмена, значительно меньших единицы, т. е. раньше, чем заканчивается обмен поверхностных атомов кислорода окислов. Это свидетельствует о том, что атомы кислорода поверхности не равноценны в отношении обмена (рис. 2, кривая *IV*). Для окиси железа снижение скорости обмена наблюдается при степени обмена, значительно превышающей единицу. В пределах монослоя скорость обмена заметно не меняется, что указывает на однородность кислорода поверхности и участие в обмене глубинного кислорода (рис. 2, кривая *III*).

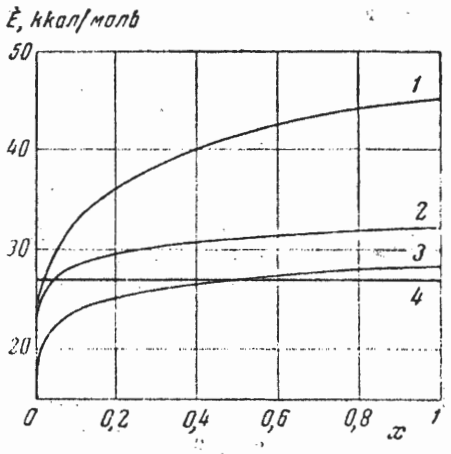


Рис. 5. Изменение энергии активации обмена в зависимости от степени поверхностного обмена окислов:
1 — Co_3O_4; *2* — CuO; *3* — NiO; *4* — Fe_2O_3

Для пятиокиси ванадия (рис. 4) не наблюдается снижения скорости обмена даже при степенях обмена, отвечающих многим десяткам монослоев поверхностного кислорода. Это свидетельствует о высокой подвижности кислорода в объеме окисла.

На рис. 5 приведены изменения энергии активации обмена в пределах первого монослоя поверхностных атомов кислорода окислов меди, кобальта и никеля, вычисленные в предположении, что изменение скорости

обмена определяется только изменением величины энергии активации. Определенный указанным способом характер неоднородности близок к экспоненциальному.

Влияние давления кислорода

Порядок по кислороду зависит от того, какой из этапов обмена является лимитирующим. В процессе обмена все время имеет место адсорбционное равновесие.

Если скорость обмена определяется этапом, в котором участвует молекулярный кислород, то порядок реакции по кислороду может лежать между единицей и нулем. При малой степени покрытия он будет ближе к единице, при высокой — ближе к нулю. Если же лимитирующим является этап, в котором участвует атомарный ион кислорода, то порядок реакции обмена может меняться от 0,5 до 0.

Результаты наших измерений показали, что для Co_3O_4, Fe_2O_3, CuO и V_2O_5 порядок реакции обмена по кислороду превышает 0,5. Это указывает на то, что лимитирующий этап обмена связан с участием молекулярного кислорода.

В соответствии с этим, лимитирующим этапом может быть либо этап адсорбции кислорода, либо превращение адсорбированных молекулярных ионов кислорода в адсорбированные атомные ионы. В отношении остальных окислов на основании данных о порядке реакции по кислороду нельзя сделать вывода о природе лимитирующего этапа.

Соотношение скоростей гомомолекулярного обмена и изотопного обмена с кислородом окисла

Дополнительные сведения о природе лимитирующего этапа могут быть получены путем сопоставления скорости изотопного обмена кислорода окислов со скоростью гомомолекулярного обмена кислорода, катализируемого окислами

$$O_2^{16} + O_2^{18} \rightleftarrows 2O^{16}O^{18}.$$

Протекание этой реакции на ряде окислов изучали Винтер ([3]) и Дзисяк ([5]). Полученные результаты позволили установить, что в случае Fe_2O_3, Cr_2O_3, NiO, V_2O_5, а также V_2O_5, промотированной сульфатами щелочных металлов, гомомолекулярный обмен протекает с той же скоростью, энергией активации и порядком по кислороду, что и изотопный обмен с кислородом окисла. Отсюда можно заключить о совпадении лимитирующих этапов обоих процессов обмена. Из приведенных выше трех основных этапов изотопного обмена с кислородом твердых окислов гомомолекулярный обмен включает лишь этапы (Iа) и (Iб), так что общим лимитирующим этапом обоих процессов обмена на перечисленных окислах может быть либо адсорбция молекулярного кислорода (Iа), либо превращение молекулярного иона кислорода в атомный (Iб). Превращение этих атомов или ионов в ионы решетки окисла протекает значительно быстрее.

Из исследованных окислов только для MgO и ZnO, по Винтеру, гомомолекулярный обмен протекает быстрее изотопного и не может быть сделан однозначный вывод о природе лимитирующего этапа.

Влияние уровня Ферми

Приведенные выше этапы обмена связаны с электронными переходами. Следует ожидать поэтому, что скорость обмена должна зависеть от положения уровня Ферми окисла. Если лимитирует этап (Iа) — адсорбция кислорода в виде молекулярного иона, то зависимость скорости об-

мена от изменения работы выхода ($\Delta\varphi$) будет:

$$W_I = W_{0I}\frac{e^{-\frac{\alpha\Delta\varphi}{\kappa T}}}{1+(b_{10}P_{O_2}+\sqrt{b_{20}P_{O_2}})e^{-\frac{\Delta\varphi}{\kappa T}}}. \qquad (5)$$

Здесь α — коэффициент пропорциональности между изменением теплового эффекта и энергии активации соотношения Бренстеда — Темкина; P_{O_2} — давление кислорода; $\left(b_{10}e^{-\frac{\Delta\varphi}{\kappa T}}\right)$ и $\left(b_{20}e^{-\frac{\Delta\varphi}{\kappa T}}\right)$ — адсорбционные коэффициенты кислорода, адсорбированного в форме O_2^- и O^-.

Если $\Delta\varphi$ мало и $(b_{10}P_{O_2}+\sqrt{b_{20}P_{O_2}})e^{-\frac{\Delta\varphi}{\kappa T}} \gg 1$, т. е. покрытие близко к полному (лимитирует десорбция), то скорость обмена растет с ростом работы выхода пропорционально $e^{-\frac{(1-\alpha)\Delta\varphi}{\kappa T}}$. Если же $\Delta\varphi$ велико и $(b_{10}P_{O_2}+\sqrt{b_{20}P_{O_2}})\,e^{-\frac{\Delta\varphi}{\kappa T}} \ll 1$, т. е. доля покрытия поверхности мала (лимитирует адсорбция), то скорость обмена снижается с ростом работы выхода пропорционально $e^{-\frac{\alpha\Delta\varphi}{\kappa T}}$.

Таким образом, с ростом работы выхода скорость обмена должна проходить через максимум. Максимум отвечает общей степени заполнения поверхности, равной α.

Аналогично, если лимитирует этап (Iб) — (адсорбция кислорода в виде атомарных ионов), то зависимость от $\Delta\varphi$:

$$W_{II} = W_{0II}\frac{e^{-\frac{(1+\alpha)\Delta\varphi}{\kappa T}}}{\left(1+b_{10}P_{O_2}e^{-\frac{\Delta\varphi}{\kappa T}}+\sqrt{b_{20}P_{O_2}}e^{-\frac{\Delta\varphi}{\kappa T}}\right)^2}. \qquad (6)$$

В области больших покрытий скорость обмена растет пропорционально $e^{\frac{(1-\alpha)\Delta\varphi}{\kappa T}}$. В области малых заполнений скорость обмена должна снижаться пропорционально $e^{-\frac{(1+\alpha)\Delta\varphi}{\kappa T}}$.

Ограниченность этого предвидения определяется, во-первых, возможной неоднородностью поверхности, которая сглаживает влияние положения уровня Ферми. Кроме того, так же как и при химических реакциях, величина энергии активации процессов обмена содержит, наряду с $\Delta\varphi$, другие слагаемые, которые также могут меняться под влиянием факторов, изменяющих $\Delta\varphi$.

Прямых экспериментальных данных по влиянию $\Delta\varphi$ на скорость обмена нет. Можно использовать некоторые косвенные данные.

1. Вариация стехиометрии окислов путем предварительной тренировки при повышенных температурах. В первом случае препарат после тренировки в вакууме сразу исследовался в отношении скорости обмена. В другом случае он предварительно обрабатывался кислородом того же изотопного состава, что и исходный окисел, с целью достижения равновесного стехиометрического состава. Оказалось, что скорость обмена свежеобезгаженного образца Co_3O_4 при 300° в 2 раза, а при 200° в 8 раз больше, чем образца, обработанного кислородом. Аналогичные результаты получены и для других окислов.

По данным Еникеева [6], высокотемпературная «тренировка» закиси никеля в вакууме приводит к снижению работы выхода. Если это так,

то снижение работы выхода благоприятно влияет на скорость изотопного обмена.

2. Влияние на скорость обмена введения в окисел катионов иной валентности. Эти данные менее четки. Винтер ([3]), введя в NiO добавки Li_2O_3 и WO_3, не нашел каких-либо закономерностей, обе добавки несколько снижали скорость обмена. Возможно, что у Винтера температура обработки (605°) была недостаточна для образования твердого раствора; Кейер ([7]) нашла, что введение в NiO 0,8 и 8 ат.% Li_2O повышает скорость изотопного обмена и в тем большей степени, чем больше введено Li_2O. По данным Еникеева ([8]), введение Li_2O в NiO снижает работу выхода. В нашем институте была найдена более сложная зависимость: с увеличением количества добавки Li_2O в NiO работа выхода электрона увеличивается, проходит через максимум при концентрации примерно 1 ат.% Li и снижается при увеличении содержания Li_2O (до 8 ат.% Li) до величины, соответствующей чистой закиси никеля. Этот вопрос требует дополнительного изучения.

Для V_2O_5 с добавками сульфата калия установлена симбатность в отношении скорости обмена и электропроводности, но данных по работе выхода нет.

Скорость изотопного обмена кислорода в объеме окислов

При высоких температурах удается достигнуть глубин обмена, захватывающих значительную часть кислорода, находящегося в объеме кристаллов окислов. Обработка этих данных требует учета диффузии кислорода внутри окисла. Эта задача аналогична задаче нестационарного разогрева твердого тела, находящегося в жидкости. При обработке результатов наших опытов мы исходили из приближенного уравнения Кармена и Хауля ([9]), связывающего глубину обмена с диффузионным критерием Фурье $\frac{D\tau}{r^2}$. Здесь D — коэффициент диффузии, $м^2/час$; τ — время обмена, час; r — радиус кристалла, $м$.

Таблица 1

Коэффициенты диффузии кислорода в различных окислах

Окисел	Температура, *град*	D, $\frac{м^2}{час}$	E, $\frac{ккал}{моль}$
Co_3O_4	800	$1{,}7 \cdot 10^{-15}$	76
CuO	800	$1{,}5 \cdot 10^{-14}$	130
Fe_2O_3	800	$2 \cdot 10^{-15}$	100
V_2O_5	523	$2 \cdot 10^{-13}$	—

При помощи указанного уравнения можно вычислить этот критерий из экспериментальных данных и определить таким путем D. Некоторые из полученных нами результатов приведены в табл. 1. Обращает на себя внимание высокое значение энергии активации. Надо учесть, что она, возможно, относится не только к процессу перемещения кислородных вакансий, но также и к зависимости от температуры их равновесной концентрации. Симбатность между поверхностной и объемной подвижностью кислорода различных окислов отсутствует. Относительно велик коэффициент диффузии кислорода в пятиокиси ванадия, что, очевидно, связано с особенностью кристаллической структуры этого окисла.

Сравнительная подвижность поверхностного кислорода различных окислов

Сопоставление подвижности кислорода поверхности различных окислов затрудняется тем, что порядок реакции и энергия активации обмена разные для различных окислов, что вносит элемент произвольности при выборе условий сравнения. Кроме того, подвижность может зависеть от условий приготовления окисла. Тем не менее, благодаря значительному

различию подвижностей такое сопоставление возможно. В табл. 2 дана сводка экспериментальных данных по обмену кислорода с некоторыми окислами элементов четвертого периода.

Во втором столбце таблицы указано, какому из рассмотренных выше механизмов (в таблице даны номера кривых рис. 2) соответствует кинетика обмена кислорода с данным окислом. В последующих столбцах

Таблица 2

Подвижность поверхностного кислорода различных окислов

Окисел	Особенности кинетики обмена (№ кривой, рис. 2)	n	E, $\frac{ккал}{моль}$	R, $\frac{ат}{л^2 \cdot час}$	Соотношение скоростей гомомолекулярного и изотопного обмена	$V_к = \Phi_{Au} - \Phi_{Me_xO_y}$, $в$	Литература
V_2O_5	II	0,7	44	$3 \cdot 10^{14}$	1	−0,75	(4, 5, 10)
Cr_2O_3	I	0,7/0	42/32	$2 \cdot 10^{18}$	1	−0,10	(5, 11)
MnO_2	IV	0	30	$4 \cdot 10^{19}$		—	(12)
Fe_2O_3	III	0,8	27	10^{17}	1	−0,74	(4, 11)
Co_3O_4	IV	0,7	24—25	$5 \cdot 10^{24}$		−0,13	(4)
NiO	IV	0	17—18	$6 \cdot 10^{20}$	1	+1,02	(4, 11)
CuO	IV	1,0	23—32	$2 \cdot 10^{0}$		−0,03	(4)
ZnO		1,0	27	10^{17}	<1	0	(3, 13)

приведен порядок реакции по кислороду (n); энергия активации (E); скорость обмена при 300° и давлении кислорода 10 *мм* рт. ст. (R); отношение скорости обмена кислорода с окислом к скорости гомомолекулярного обмена, а также значения контактных разностей потенциалов ($V_к$) между золотом и исследованными окислами при давлении кислорода 10 *мм* рт. ст. и 22°, измеренные методом вибрирующего электрода.

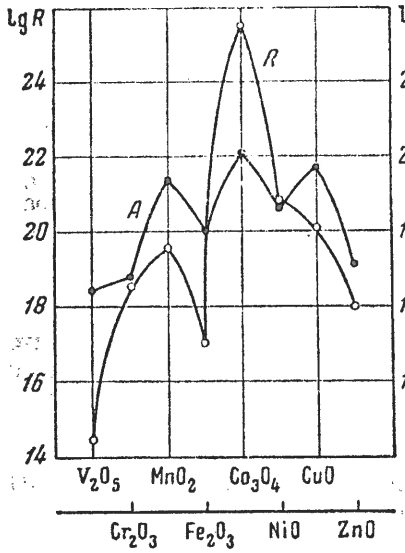


Рис. 6. Активность некоторых окислов металлов IV-го периода в реакциях изотопного обмена с молекулярным кислородом (R) и окисления водорода (A)

Как видно из таблицы, подвижность поверхностного кислорода меняется в широких пределах. Даже для сравнительно активных в отношении этого процесса окислов подвижность поверхностного кислорода отличается на 10 порядков.

На оси абсцисс (рис. 6) окислы расположены в порядке элементов четвертого периода. Кривая R характеризует способность окислов к изотопному обмену с молекулярным кислородом. Кривая A иллюстрирует активность тех же окислов в реакции окисления водорода в избытке кислорода. На этих кривых заметны два максимума и минимума в средней части.

Наименьшая скорость обмена имеет место у окислов с катионами, обладающими 0; 5 и 10 d-электронами, наибольшая — при промежуточном числе d-электронов.

Различия в каталитической активности менее резки, чем в скоростях изотопного обмена кислорода окислов, но общий характер изменения, за исключением окиси меди, сходен.

Обнаруженное изменение подвижности кислорода имеет некоторую аналогию с зависимостью каталитической активности окислов в отноше-

нии изотопного обмена в молекулярном водороде от числа d-электронов катиона, найденную Дауденом, Мак-Кензи и Трепнеллом ([14]), которую Дауден и Уэллс ([15]) впоследствии пытались объяснить эффектом кристаллического поля.

Выше было показано, что подвижность кислорода окисла может зависеть от уровня Ферми. Данные табл. 2 позволяют провести сопоставление скоростей обмена кислорода поверхности окислов с работой выхода электрона. Как видно из приведенных данных, сколько-нибудь четко выраженная симбатность в изменении этих свойств отсутствует. Это указывает на то, что при переходе от одного окисла к другому изменение работы выхода не является главной составляющей, определяющей изменение энергии активации обмена.

Электронные переходы в процессах обмена должны сопровождаться изменением заряда катионов окисла. Схематично этот процесс можно изобразить уравнением:

$$^1/_2O_2 + Me^{n+} \rightleftarrows O^- + Me^{(n+1)+}. \qquad (III)$$

Для достаточной быстроты протекания процессов изотопного и гомомолекулярного обмена необходимо, чтобы эти электронные переходы протекали со значительной скоростью как в прямом, так и в обратном направлении. В зависимости от природы металла реакция (III) будет сопровождаться определенным тепловым эффектом q. Эта величина является основным параметром, определяющим подвижность кислорода окисла. Примем, что энергия активации реакции зависит от величины теплового эффекта, аналогично соотношению Бренстеда — Темкина:

$$E_1 = E_0 - \alpha q, \qquad (7)$$

$$E_2 = E_0 + (1 - \alpha)\, q, \qquad (8)$$

тогда скорость связывания кислорода

$$W_1 = k_1 e^{\frac{\alpha q}{kT}} (1 - \gamma) \qquad (9)$$

(давление кислорода включено в константу), и скорость десорбции:

$$W_2 = k_2 e^{-\frac{(1-\alpha)q}{kT}} \gamma. \qquad (10)$$

Здесь γ — степень перехода катионов в высшую форму окисления.

В процессе изотопного обмена устанавливается равновесие связывания кислорода:

$$\gamma_P = \frac{Ke^{\frac{q}{kT}}}{1 + Ke^{\frac{q}{kT}}}. \qquad (11)$$

Тогда скорость обмена

$$W_1 = W_2 = k_1 e^{\frac{\alpha q}{kT}} \frac{1}{1 + Ke^{\frac{q}{kT}}}. \qquad (12)$$

В зависимости от q скорость обмена проходит через максимум. Условие экстремума:

$$\alpha\left(1+ke^{\frac{a}{kT}}\right)-ke^{\frac{a}{kT}}=0 \qquad (13)$$

или

$$\alpha=\frac{ke^{\frac{a}{kT}}}{1+ke^{\frac{q}{kT}}}=\gamma_p, \qquad (14)$$

α лежит между 0 и 1, обычно близко к 0,5.

Отсюда следует, что для окислов с высокой активностью в отношении изотопного обмена, для которых значение q близко к оптимальному, в условиях обмена должны наблюдаться значительные отклонения от целочисленной стехиометрии, т. е. в них должны присутствовать катионы различных зарядов.

Величина q зависит от содержания кислорода в окисле. При осуществлении реакций каталитического окисления молекулярным кислородом стационарное содержание кислорода в окисном катализаторе может отличаться от равновесного по отношению к давлению кислорода. Если это отличие невелико, то при переходе от одного окисла к другому можно ожидать симбатность в изменении каталитической активности и подвижности кислорода. Это условие, по-видимому, выполняется при окислении водорода в избытке кислорода (рис. 6, кривая A).

В случае значительного отклонения стационарного содержания кислорода в катализаторе от равновесного прямая связь между каталитической активностью и подвижностью кислорода может быть нарушена.

Результаты исследования кислородного изотопного обмена с окислами позволяют с новой точки зрения подойти к вопросу об участии кислорода окисных катализаторов в каталитическом окислении. В опытах ряда исследователей ([16]) наблюдался незначительный переход кислорода окисных катализаторов в продукты реакций окисления молекулярным кислородом.

Эти результаты рассматривались как доказательство протекания окислительных реакций по пути взаимодействия с адсорбированным кислородом, а не с кислородом решетки окисла. Между тем, как было показано выше, почти для всех исследованных окислов скорость перехода адсорбированного кислорода в кислород решетки окисла весьма велика.

Вместе с тем установлено, что подвижность кислорода большинства окислов, даже в пределах монослоя поверхностных ионов, изменяется в широких пределах. Это дает основание предположить, что незначительный переход кислорода окисных катализаторов в продукты реакций окисления скорее следует приписать тому обстоятельству, что лишь небольшая доля кислорода поверхности окисла, с определенной энергией связи, участвует в каталитических реакциях окисления.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

ЛИТЕРАТУРА

1. N. Morita, T. Titani, Bull. Chem. Soc. Japan, **13**, 656, 1938; **15**, 119, 1940.
2. С. М. Карпачева, А. М. Розен, Докл. АН СССР, **75**, 239, 1950; Сб. Проблемы кинетики и катализа, 9, Изд-во АН СССР, М., 1957, стр. 251.
3. E. R. S. Winter, Adv. Catal., **10**, 196, 1958.
4. В. В. Поповский, Г. К. Боресков, Кинетика и катализ, **1**, 566, 1960.
5. А. П. Дзисяк, Г. К. Боресков, Л. А. Касаткина, В. Е. Кочурихин, Кинетика и катализ, **2**, 386, 1961.

6. Э. Х. Еникеев, Л. Я. Марголис, С. З. Рогинский, Докл. АН СССР, **124**, 606, 1959.
7. Н. П. Кейер, Кинетика и катализ, **1**, 221, 1960.
8. Э. Х. Еникеев, Л. Я. Марголис, С. З. Рогинский, Докл. АН СССР, **130**, 807, 1960.
9. P. Carman, R. Haul, Proc. Roy. Soc., **222A**, 109, 1954.
10. Л. А. Касаткина, Г. К. Боресков, З. Л. Крылова, В. В. Поповский, Изв. высш. уч. завед., Химия и хим. технол., № 1, 12, 1958.
11. E. R. S. Winter, J. Chem. Soc., 3824, 1955.
12. Л. А. Касаткина, Г. К. Боресков, Ж. физ. химии, **29**, 455, 1955.
13. J. A. Bornard, E. R. S. Winter, H. V. A. Briscoe, J. Chem. Soc., 1517, 1954.
14. D. Dowden, N. Mackenzie, B. Trapnell, Proc. Roy. Soc., **237**, 245, 1956.
15. D. Dowden, Wals, Докл. на 2-м Международном конгрессе по катализу, Париж, 1960.
16. В. А. Ройтер, Кинетика и катализ, **1**, 63, 1960.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ОКИСЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА ОКИСИ-ЗАКИСИ КОБАЛЬТА ПРИ ПОМОЩИ ИЗОТОПА КИСЛОРОДА O^{18}

В. В. Поповский, Г. К. Боресков и В. С. Музыкантов

При протекании окислительных реакций на окисных катализаторах возможны два пути реакции, отличающиеся формой промежуточного взаимодействия с катализатором. По первому пути окисляющееся вещество реагирует с кислородом, входящим в состав катализатора. По второму пути кислород окисла не принимает непосредственного участия в реакции, и окисляемое вещество реагирует с кислородом газовой фазы, хемосорбированным на поверхности катализатора.

Для выяснения действительного механизма реакции рядом исследователей был использован метод меченых атомов с применением изотопа кислорода O^{18} [1—6]. Если изотопный состав кислорода окисла и кислорода газовой фазы различны, то изотопный состав продукта окисления позволяет количественно установить участие кислорода катализатора в окислительной реакции. Существенным источником ошибок может, однако, явиться кислородный изотопный обмен между молекулярным кислородом, продуктом окисления и катализатором.

В настоящей работе мы попытались применить O^{18} для выяснения механизма окисления водорода на закиси-окиси кобальта. В опытах первой серии водород окислялся на окисном катализаторе, обогащенном изотопом O^{18}. Во второй серии опытов окисление осуществлялось тяжелым кислородом на катализаторе с природным изотопным составом. Изотопные анализы выполнялись на масс-спектрометре типа МС-1.

Экспериментальная часть

К а т а л и з а т о р. Окись-закись кобальта готовилась термическим разложением нитрата кобальта при 400° с последующей отмывкой водой неразложившегося нитрата. Были приготовлены три порции катализатора. Удельные поверхности, измеренные по низкотемпературной адсорбции азота и рассчитанные по уравнению БЭТ, приведены в табл. 1.

Таблица 1

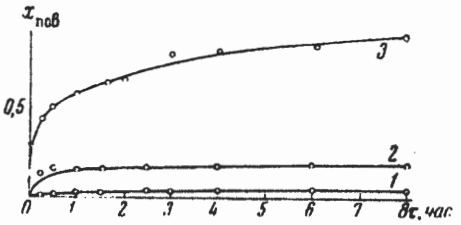
Образец	$S_{уд}$, $м^2/г$	t, °C	$W_{C_{H_2}=10^{-1}}$, $\frac{моль\ H_2}{см^2\ час}$	n	E, $\frac{кал}{моль}$
		200	$2{,}9\cdot10^{-8}$	1	
		150	$6{,}2\cdot10^{-8}$	1	
А	4,4	100	$1{,}0\cdot10^{-9}$	—	
		75	$5{,}0\cdot10^{-10}$	0,8	11000
		50	$1{,}3\cdot11^{-10}$	0,5	
Б	7,7	100	$8{,}8\cdot10^{-10}$	0,4	
		50	$1{,}6\cdot10^{-10}$	0,4	
В	6,1	—	—	—	

К а т а л и т и ч е с к а я а к т и в н о с т ь о к и с и - з а к и с и к о б а л ь т а. Испытание каталитической активности окиси-закиси кобальта в отношении реакции окисления водорода проводилось в ста-

ционарно-циркуляционной установке. Реакция осуществлялась при большом избытке кислорода [7] ($p_{O_2} \approx 750$ *мм* рт. ст. и $p_{H_2} \leqslant 20$ *мм* рт. ст.). Каталитическая активность характеризовалась скоростью реакции, пересчитанной на концентрацию водорода в реакционной смеси, равную одной десятой миллимоля H_2 в литре. Результаты представлены в табл. 1.

Изотопный обмен между катализатором, кислородом и парами воды. Для выбора условий исследования механизма реакции окисления водорода и возможности введения поправок была измерена скорость изотопного обмена между катализатором и участниками реакции.

Кислородный изотопный обмен между Co_3O_4 и молекулярным кислородом исследовался в статической установке с принудительной циркуляцией, осуществляемой при помощи стеклянного электромагнитного насоса [8]. Давление кислорода составляло около 10 *мм* рт. ст. На рисунке показана доля обменявшихся поверхностных ионов кислорода в зависимости от времени для 100, 200 и 300°. При 75° обмен не был замечен.



Скорость изотопного обмена между молекулярным кислородом и окисью-закисью кобальта: *1*—100°; *2*—200°; *3*—300°

Скорость обмена резко снижается с ростом степени обмена, что свидетельствует о неоднородности поверхностных ионов кислорода.

Изотопный обмен между закисью-окисью кобальта и парами воды исследовался путем многократного пропускания паров воды через слой катализатора. Окисел предварительно обезгаживался в вакууме при 400° в течение 4 час. Циркуляция водяных паров, обогащенных O^{18}, через слой окисла осуществлялась путем попеременного испарения и конденсации при охлаждении жидким азотом в колбочках, расположенных с обеих сторон сосуда, содержащего катализатор.

Для изотопного анализа воды осуществлялся обмен с углекислым калием по методу, предложенному А. В. Трофимовым [9], с последующим масс-спектрометрическим анализом CO_2. Выбранная методика позволяла работать с большими навесками окисла и малыми количествами воды, что значительно увеличивало чувствительность метода. Было установлено для образцов А и Б, что при 400° степень обмена после 4—6 перегонок равна 7%. При 75° доля обменявшихся поверхностных ионов кислорода составляет 30% и при 50°—20%. Таким образом, обмен кислородом между водяным паром и поверхностными ионами кислорода окисла составлял значительную величину и должен был в дальнейшем учитываться.

Изотопный обмен между газообразным кислородом и кислородом водяного пара на поверхности Co_3O_4 (образец А) исследовался в той же установке, в которой измерялась каталитическая активность. После обезгаживания катализатора и заполнения установки тщательно осушенным кислородом в отросток, расположенный по ходу газа перед контактным аппаратом, вводилось ~0,4 *см*^{3} воды с начальной концентрацией изотопа O^{18}~16 ат. %. Вода испарялась со скоростью ~0,1 *см*^{3}/*час* и после прохождения парогазовой смеси через слой катализатора вымораживалась в ловушке, охлаждаемой смесью твердой углекислоты со спиртом. Скорость обмена контролировалась по изменению изотопного состава циркулирующего в установке кислорода. При 75° за 4 часа не было обнаружено изотопного обмена между парами воды и кислородом.

Участие кислорода катализатора в реакции. Исследование участия кислорода катализатора в реакции окисления водорода проводилось при 75°. При этой температуре каталитическая реакция протекает с достаточной скоростью изотопный же обмен молекуляр-

ного кислорода с окислом и парами воды не имеет места. Кислородный изотопный обмен между парами воды и окислом в этих условиях протекает с заметной скоростью и должен был учитываться при обработке результатов.

В I серии опытов тяжелый изотоп кислорода вводился в состав окисла, а кислород реакционной смеси имел обычный изотопный состав.

Обогащение кислорода окисла (образец Б) изотопом O^{18} осуществлялось путем обмена с кислородом водяного пара при 400°. Циркуляция паров воды осуществлялась за счет попеременного испарения и конденсации. Кислород воды содержал около 16 ат.% изотопа O^{18}. За 4 часа обмена средняя концентрация O^{18} в кислороде окисла достигла 1,5 ат.%. Однако концентрация изотопа O^{18} на поверхности окисла могла существенно отличаться от средней.

Порция обогащенного O^{18} катализатора делилась на три части. Первая часть окисла предназначалась для проведения реакции окисления водорода. Окисление проводилось в большом избытке кислорода при 75° в стационарно-циркуляционной установке. Катализатор предварительно откачивался в течение 4 час. при 400°. Кислород перед заполнением установки осушался. Водород получался путем электролиза воды нормального изотопного состава в электролизере без разделения газов. Образовавшаяся в результате реакции окисления водорода вода вымораживалась в ловушке, охлаждаемой твердой углекислотой и подвергалась изотопному анализу по методу А. В. Трофимова [9].

В аналогичных условиях проводился обмен изотопом O^{18} между кислородом второй порции окисла и кислородом водяного пара. Методика была похожа на ту, которая использовалась при изучении изотопного обмена между кислородом и водяным паром на поверхности Co_3O_4. Вода в начальный момент имела природный изотопный состав. В циркулирующий кислород за 4 часа испарялось 0,3—0,4 *см*³ воды, и после прохождения паро-газовой смеси через контактный аппарат вода вымораживалась в ловушке и анализировалась на содержание O^{18}.

Таблица 2

№ опыта	Процесс	Навеска окисла, *г*	Уд. поверхность, *м*²/*г*	Количество кислорода в монослое окисла, *г*	Количество образовавшейся (взятой) воды, *г*	Количество кислорода в воде, *г*	*M*	Конц. O^{18} в воде, $c_в$, ат. %	Доля поверхностных ионов кислорода, перешедших в воду %
I	Окисление	46,53	7,7	0,121	0,4	0,35	2,95	0,62	18,2
	Обмен	44,73		0,116	0,3	0,27	—	0,67	16,9
	Восстановление	43,71		0,114	0,4	0,35	3,12	7,00	—
II	Окисление	42,52	7,7	0,110	0,4	0,35	3,22	0,67	19,1
	Обмен	40,39		0,105	0,4	0,35	—	0,56	16,1
	Восстановление	45,18		0,118	0,4	0,35	3,01	8,12	—

Третья порция окисла подвергалась восстановлению водородом при 200÷250°. Восстановление проводилось в циркуляционной установке. Количество водорода было взято таким, чтобы образовывалось 0,3—0,4 *мл* воды. Образовавшаяся вода вымораживалась и подвергалась изотопному анализу. Результаты двух параллельных опытов I серии приведены в табл. 2.

В опытах II серии окисление водорода осуществлялось на окиси-закиси кобальта (препарат В) с природным изотопным составом в избытке кислорода, обогащенного изотопом O^{18}, также при 75°. Окисел после обезгаживания при 400° обрабатывался кислородом нормального изотопного состава в течение 2 час. Затем кислород скачивался при 75° и откачка

продолжалась еще 3 часа. После этого установка заполнялась кислородом с содержанием изотопа O^{18} около 4 ат.%. Кислород получался электролитическим разложением воды. В подаваемой в систему гремучей смеси кислород имел тот же изотопный состав, что и кислород, заполняющий

Таблица 3

№ опыта	Процесс	Навеска окисла, г	Уд. поверхность, $м^2/г$	Колич. кислорода в монослое окисла, г	Колич. образовавшейся (взятой) воды, г	Колич. кислорода в воде, г	M	$c_в^{18}$ в воде: начальная	$c_в^{18}$ в воде: после опыта	$c_{O_в}^{18}$ кислороде реакционной смеси	Доля поверхностных ионов кислорода, перешедших в воду, %
I	Окисление	100	6,1	0,207	0,34	0,30	1,44	—	3,10	4,29	41,6
	Обмен	100		0,207	0,35	0,31	—	2,90	2,49	4,29	27,3
II	Окисление	75	6,1	0,155	0,34	0,30	1,93	—	3,44	4,19	36,1
	Обмен	75		0,155	0,33	0,29	—	4,45	3,95	4,19	25,2

установку. Проводился анализ изотопного состава газообразного кислорода до и после опыта, а также изотопного состава полученной воды. Обмен кислородом между окислом и водяным паром исследовался описанным выше способом. Условия проведения опытов и результаты представлены в табл. 3.

Обсуждение результатов

Среднее содержание O^{18} в окисле I серии опытов составляло около 1,5%, концентрация же его в трех ближайших к поверхности монослоях, как показали опыты по восстановлению окисла небольшим количеством водорода, равнялась 7%.

Исходя из величины поверхности, можно оценить общее число слоев ионов кислорода на расстоянии от поверхности до середины кристалла порядка 100. Отсюда вытекает, что градиент концентрации тяжелого изотопа кислорода в первых слоях невелик и концентрация O^{18} в поверхностном слое не отличается существенно от 7%.

Если окисление водорода на поверхности Co_3O_4 протекает с участием кислорода окисла и это участие равновероятно для всех поверхностных ионов кислорода, то концентрация O^{18} в образовавшейся воде выразится:

$$c_в = \frac{c_н + (M-1)\,0{,}2}{M}\,\%,$$

где M — отношение количества кислорода в образовавшейся воде к количеству кислорода в поверхностном монослое окисла, 0,2 — природная концентрация изотопа O^{18}; $c_н$ — начальная концентрация O^{18} в поверхностном слое окисла.

Для первого опыта это дает 2,5%, для второго — 2,6%. В действительности получено 0,62 и 0,67%. Отсюда следует, что если и имеет место окислительно-восстановительный механизм, то не все поверхностные кислородные ионы непосредственно участвуют в реакции. Расчет доли поверхностных ионов кислорода, y, принявших участие в реакции по окислительно-восстановительному механизму, проводился по уравнению:

$$yc_н + (M-y)\,0{,}2 = Mc_в. \qquad (1)$$

Если предположить, что переход O^{18} в воду осуществляется только в результате взаимодействия водорода с поверхностными ионами окисла,

то, пользуясь уравнением (1), можно оценить верхний предел доли поверхностных ионов кислорода, принявших участие в реакции. Он составляет около 20%.

В действительности, однако, возможен изотопный обмен воды, образовавшейся в результате взаимодействия на поверхности катализатора водорода и кислорода газовой фазы, с ионами кислорода поверхностного слоя окисла.

Как было показано выше, ионы кислорода поверхности Co_3O_4 не равноценны в отношении скорости изотопного обмена. Предположив, что обмен осуществляется раньше, чем соответствующий ион успеет прореагировать с водородом, можно оценить нижний предел доли участия поверхностных ионов кислорода в реакции как разность количеств кислорода, перешедших в воду в результате реакции и обмена. Как видно из табл. 2, она составляет около 2%. Таким образом, действительная доля поверхностных ионов кислорода, участвующих в реакции окисления водорода, лежит между 2 и 20%. Можно было предположить, что небольшая доля поверхностного кислорода, участвующего в реакции, связана с предварительной «тренировкой» образца при 400°. При этом можно ожидать частичного удаления ионов кислорода из поверхностного слоя окисла и занятия их мест при проведении реакции атомами кислорода реакционной смеси.

Для проверки этого предположения были поставлены опыты II серии. В этих опытах окисел после «тренировки» при 400° обрабатывался кислородом, который скачивался затем при более низкой температуре (75°). Максимальная доля поверхностных ионов кислорода, участвующих в реакции, рассчитывалась в этом случае по уравнению:

$$0{,}2\,y + (M - y)\,c_O = M c_в. \qquad (2)$$

c_O — концентрация изотопа O^{18} в кислороде реакционной смеси.

Как видно из табл. 3, максимальная доля поверхностных ионов кислорода, участвующих в реакции по окислительно-восстановительному механизму, составляет в этом случае около 39%. Минимальная доля, вычисленная при предположении, что изотопный обмен между водой и катализатором протекает раньше взаимодействия водорода с кислородом поверхности, равна 13%.

Таким образом, снижение температуры откачки катализатора перед опытом с 400 до 75° привело к значительному увеличению доли поверхностного кислорода окисла, участвующего в реакции. Не исключено, однако, что результаты второй серии опытов несколько завышены, вследствие неполноты удаления при 75° адсорбированного кислорода. По-видимому, вообще невозможно освободить полностью поверхность окисных катализаторов от адсорбированного кислорода, не удалив частично кислорода из поверхностного слоя кристаллической решетки окисла.

Выводы

1. Исследовалось при помощи изотопа кислорода O^{18} участие кислорода закиси-окиси кобальта в реакции каталитического окисления водорода.

2. Установлено, что при 75° большинство ионов кислорода поверхности катализатора не принимает участия в реакции. После «тренировки» катализатора при 400° в реакции участвуют от 2 до 20% поверхностных ионов кислорода, а после «тренировки» при 75° — от 13 до 39%.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила
13.V.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. С. М. Карпачева, А. М. Розен. Докл. АН СССР, 68, 1057, 1949.
2. Г. Я. Туровский, Ф. М. Вайнштейн, Докл. АН СССР, 72, 297, 1950.
3. Г. Я. Туровский, Ф. М. Вайнштейн, Докл. АН СССР, 78, 1173, 1951.
4. E. R. S. Winter, J. Chem. Soc., 8, 2726, 1955.
5. Н. С. Стукановская, В. А. Ройтер, Ф. М. Вайнштейн, Проблемы кинетики и катализа, 9, 133, 1957.
6. Н. С. Стукановская, Роль кислорода контактов в окислительном катализе, Сообщение на VIII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии, М., 1958; В. А. Ройтер, ж. Кинетика и катализ, 1, 63, 1960.
7. В. В. Поповский, Г. К. Боресков, Проблемы кинетики и катализа, 10, 67, 1960.
8. Л. А. Касаткина и Г. К. Боресков, Ж. физ. химии, 29, 455, 1955
9. А. В. Трофимов, Ж. аналит. химии, 8, 353, 1954.

OXYGEN O^{18} TRACER STUDY OF THE MECHANISM OF HYDROGEN OXIDATION ON A COBALTO— COBALTIC OXIDE CATALYST

V. V. Popovskiĭ, G. K. Boreskov and *V. S. Muzykantov* (*Moscow*)

Summary

The part played by the oxygen of a cobalto — cobaltic oxide catalyst in the catalytic oxidation of hydrogen has been investigated with the aid of the O^{18}oxygen isotope. It has been found that at 75° the majority of the oxygen ions of the catalyst surface do not take part in the reaction. After heat treatment of the catalyst at 400° C in vacuum from 2 to 20% of the surface oxygen ions participate in the reaction, whereas after treatment at 75° C the percentage participating is from 13 to 39%.

КИНЕТИКА ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА В СИСТЕМЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЙ КИСЛОРОД — ТВЕРДЫЙ ОКИСЕЛ

В. С. МУЗЫКАНТОВ, В. В. ПОПОВСКИЙ, Г. К. БОРЕСКОВ

Рассмотрена в общей форме кинетика изотопного обмена в системе молекулярный кислород — твердый окисел при одновременном протекании гомомолекулярного обмена и изотопного обмена между окислом и молекулами кислорода. Показано, что форма кинетических зависимостей позволяет сделать определенные заключения о механизме обмена на данном окисле.

Исследование подвижности кислорода в системе газообразный кислород — твердый окисел методом изотопного обмена дает важную информацию о характере связи кислорода на поверхности окисных катализаторов и возможном механизме реакций каталитического окисления.

В рассматриваемой системе может происходить как изотопный обмен между кислородом окисла и молекулярным кислородом ([1, 2]), так и изотопный обмен между молекулами кислорода по следующей реакции:

$$O^{16}O^{16} + O^{18}O^{18} = 2O^{16}O^{18} \qquad (A)$$

(гомомолекулярный изотопный обмен ([3–5])).

Почти все исследования гомомолекулярного обмена проводились в условиях равенства изотопного состава кислорода окисла и молекулярного кислорода. В этом случае атомарный изотопный состав газовой фазы в процессе обмена остается постоянным и меняется лишь относительно содержания молекулярных разновидностей с массами 32, 34, 36. Изменение скорости этого процесса с глубиной превращения, как и всякой реакции изотопного обмена, описывается уравнением первого порядка, независимо от действительного механизма реакции ([6]).

Пусть Z — общее число молекул кислорода любого изотопного состава, обменивающихся атомами в единицу времени на единице поверхности катализатора. Для образования молекулы с массой 34 ($O^{16}O^{18}$) в обмене должны участвовать молекулы O_2^{16} и O_2^{18}. Вероятность этого события равна с точностью до изотопных эффектов $2C_{32}C_{36}$. К исчезновению молекул $O^{16}O^{18}$ приводит половина обменов, в которых участвуют по две этих молекулы и вероятность такого обмена равна $\frac{1}{2} C_{34}^2$ (C_{32}, C_{34}, C_{36} — доля молекул кислорода с соответствующими массами).

Изменение числа молекул с массой 34

$$N_g \frac{dC_{34}}{d\tau} = ZS\left(2C_{32}C_{36} - \frac{1}{2} C_{34}^2\right), \qquad (1)$$

где N_g — общее число молекул кислорода в системе; S — поверхность катализатора; τ — время.

Если α — общая доля атомов O^{18} в реакционной смеси, то

$$C_{32} = 1 - \frac{2\alpha + C_{34}}{2}; \; C_{36} = \frac{2\alpha - C_{34}}{2} \tag{2}$$

Равновесная доля молекул $O^{16}O^{18}$

$$C^*_{34} = 2\alpha(1-\alpha). \tag{3}$$

Тогда

$$\frac{dC_{34}}{d\tau} = Z\frac{S}{N_g}\left[2\left(1 - \frac{2\alpha + C_{34}}{2}\right)\left(\frac{2\alpha - C_{34}}{2}\right) - \frac{1}{2}C^2_{34}\right] = K(C^*_{34} - C_{34}), \tag{4}$$

где $K = Z\frac{S}{N_g}$; и после интегрирования

$$-K\tau = \ln\frac{C^*_{34} - C_{34}}{C^*_{34} - C^0_{34}}, \tag{5}$$

где C^0_{34} — начальная доля молекул $O^{16}O^{18}$ в реакционной смеси. Как уже упоминалось, это уравнение остается справедливым при любом механизме обмена. Природа механизма проявляется лишь в зависимости общего числа обменов Z от давления кислорода и температуры.

Рассмотренное выше условие равенства изотопного состава реакционной системы и катализатора позволяет весьма просто и надежно обрабатывать экспериментальные данные с помощью уравнения (5). Выполнение этого условия требует, однако, значительной затраты времени и «тяжелого» кислорода на предварительное доведение изотопного состава катализатора до уровня реакционной смеси. Кроме того, и это особенно важно, одновременное измерение скоростей обмена в молекулярном кислороде и изотопного обмена с кислородом катализатора открывает возможность выяснить существенные детали механизма реакции. Изучение реакции (А) в условиях различия изотопного состава кислорода реакционной смеси и катализатора во многих случаях необходимо, хотя расчет скорости реакции при этом значительно усложняется.

Изотопный обмен с кислородом катализатора (например, окисла) включает диссоциативную адсорбцию кислорода с образованием адсорбированных атомов или атомарных ионов, обмен этих адсорбированных атомов или ионов с ионами кислорода окисла и десорбцию в виде молекул [7].

Рассмотрим следующие варианты:

1. Изотопный обмен в молекулярном кислороде (реакция А) осуществляется без участия кислорода катализатора. В этом случае процесс может протекать по адсорбционно-десорбционному механизму, но скорость адсорбции (десорбции) значительно превышает скорость обмена адсорбированных атомов или ионов с кислородом катализатора. Не исключена возможность протекания обмена через четырехатомный комплекс, образующийся в результате адсорбции двух молекул кислорода. В обоих случаях общее содержание изотопа O^{18} в реакционной смеси остается постоянным

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = 0,$$

а изменение концентрации молекул $O^{16}O^{18}$ описывается уравнением (4).

2. Обмен в молекулярном кислороде протекает с участием одного атома кислорода катализатора. Это возможно, если кислород адсорбируется с диссоциацией на атомы или ионы, но десорбция, вследствие малой кон-

центрации или недостаточной подвижности адсорбированных атомов или ионов, происходит преимущественно при их рекомбинации в молекулы с ионами решетки окисла

$$O^{18}_{2газ} \rightarrow 2O^{18}_{адс}, \quad O^{18}_{адс} + O^{16}/\square_S \rightarrow O^{16}O^{18}_{газ} + \square_S, \quad O^{18}_{адс} + \square_S \rightarrow O^{18}/\square_S.$$

В качестве одного из вариантов этого механизма можно предположить, что адсорбция кислорода происходит на поверхностных анионных дефектах. При этом один атом кислорода заполняет дефект, а второй мигрирует по поверхности и, рекомбинируясь с кислородом решетки, десорбируется

$$O^{18}_{2газ} + \square_S \rightarrow O^{18}/\square_S + O^{18}_{адс}, \quad O^{18}_{адс} + O^{16}/\square_S \rightarrow O^{16}O^{18}_{газ} + \square_S.$$

Возможно также, что адсорбция молекулярного кислорода и его обмен с кислородом решетки окисла протекает в один этап через трехатомный кислородный комплекс:

$$O^{16}O^{18}_{газ} + O^{16}/\square_S \rightarrow O^{16}O^{16}O^{18}/\square_S \rightarrow O^{16}_{2газ} + O^{18}\ \square_S.$$

Кинетически эти варианты неразличимы. Во всех случаях

$$-\frac{d\alpha}{d\tau} = \frac{1}{2}K_2(\alpha - \alpha_S) \tag{6}$$

и

$$\frac{dC_{34}}{d\tau} = K_2\left[C_{36}(1-\alpha_S) + C_{32}\alpha_S - \frac{C_{34}}{2}\right]$$

или, пользуясь соотношением (2),

$$\frac{dC_{34}}{d\tau} = K_2[\alpha(1-\alpha_S) + \alpha_S(1-\alpha) - C_{34}] \tag{7}$$

Здесь K_2 — величина, пропорциональная числу молекул кислорода, обменивающихся атомами по рассматриваемому механизму; α_S — содержание O^{18} в кислороде поверхности катализатора.

3. Обмен в молекулярном кислороде протекает с участием двух атомов кислорода катализатора. Это условие осуществляется в том случае, если обмен адсорбированных атомов или ионов кислорода с кислородом катализатора происходит много быстрее, чем диссоциативная адсорбция (десорбция). Изотопный состав десорбирующихся молекул равен в этом случае изотопному составу кислорода поверхности катализатора. Изменение содержания тяжелого изотопа в газовой фазе выразится в этом случае уравнением

$$-\frac{d\alpha}{d\tau} = K_3(\alpha - \alpha_S), \tag{8}$$

а изменение доли молекул $O^{16}O^{18}$ уравнением

$$\frac{dC_{34}}{d\tau} = K_3[2\alpha_S(1-\alpha_S) - C_{34}]. \tag{9}$$

Здесь K_3 — постоянная, пропорциональная числу молекул кислорода, обменивающихся атомами по третьему механизму; $2\alpha_S(1-\alpha_S)$ — доля молекул $O^{16}O^{18}$ равновесная в отношении изотопного состава поверхностного слоя катализатора.

Если обмен может осуществляться одновременно по всем трем механизмам, то

$$-\frac{d\alpha}{d\tau} = \left(\frac{K_2}{2} + K_3\right)(\alpha - \alpha_S) = R(\alpha - \alpha_S), \qquad (10)$$

$$\frac{dC_{34}}{d\tau} = K_1[2\alpha(1-\alpha) - C_{34}] + K_2[\alpha(1-\alpha_S) + \alpha_S(1-\alpha) - C_{34}] + \\ + K_3[2\alpha_S(1-\alpha_S) - C_{34}], \qquad (11)$$

где K_1 — константа, пропорциональная числу молекул кислорода, обменивающихся атомами по первому механизму и

$$R = \frac{K_2}{2} + K_3.$$

Эти уравнения удобно преобразовать, подставив значение α_S из (10) в (11) и введя новую переменную

$$y = 2\alpha(1-\alpha) - C_{34} = C^*_{34} - C_{34}.$$

Эта переменная имеет физический смысл движущей силы изотопного обмена между молекулами кислорода. Если бы отсутствовал изотопный обмен с кислородом катализатора, то изменение доли несимметричных молекул кислорода ($O^{16}O^{18}$) было бы пропорционально y. Осуществив эту подстановку уравнение (11) можно записать так:

$$\frac{dy}{d\tau} = -Ky + \varphi\left(\frac{d\alpha}{d\tau}\right)^2, \qquad (12)$$

где

$$\varphi = \frac{8K_3}{(K_2 + 2K_3)^2} \text{ и } K = K_1 + K_2 + K_3.$$

Для решения полученной системы дифференциальных уравнений нужно знать зависимость α_S от времени обмена. Эта зависимость может быть весьма сложной, так как определяется не только скоростью обмена поверхностных атомов кислорода катализатора, но и скоростью диффузии обменивающихся атомов внутрь объема кристаллов катализатора. В общем виде задача решается лишь в некоторых частных случаях. Так, например, если диффузия в твердой фазе осуществляется быстро по сравнению с изотопным обменом поверхностных ионов кислорода, то содержание тяжелого изотопа кислорода O^{18} на поверхности катализатора (α_S) и в его объеме (α_v) сохраняется одинаковым и равно

$$\alpha_S = \alpha_v = \gamma(\lambda + 1) - \lambda\alpha. \qquad (13)$$

Здесь γ — среднее содержание O^{18} во всей системе, включающей газообразный кислород и кислород катализатора; $\lambda = \frac{N_g}{N_k}$ — отношение общего числа атомов кислорода (обоих изотопов) в газовой фазе (N_g) и в катализаторе (N_k).

Подставив (13) в (10), находим

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = \left(\frac{K_2}{2} + K_3\right)[\gamma(\lambda+1) - \alpha(\lambda+1)] = R_1(\gamma - \alpha),$$

где

$$R_1 = \left(\frac{K_2}{2} + K_3\right)(\lambda + 1),$$

и после интегрирования

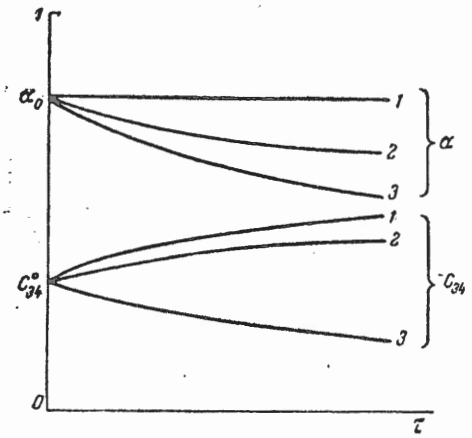
$$\alpha = \gamma + (\alpha_0 - \gamma)\, e^{-R_1 \tau}, \qquad (14)$$

где α_0 — начальное содержание O^{18} в молекулярном кислороде (при $\tau = 0$).

Подставив найденное значение α в (12), после интегрирования получим

$$y = e^{-K\tau}\left[y_0 - \frac{2K_3(\gamma - \alpha_0)^2 \cdot (\lambda + 1)^2}{K - 2R_1} \right] + e^{-R_1}\left[\frac{2K_3(\gamma - \alpha_0)^2 (\lambda + 1)^2}{K - 2R_1} \right]. \qquad (15)$$

Особенно просто уравнение (12) интегрируется тогда, когда второй член его правой части равен нулю. Это осуществляется в двух случаях: 1) $\frac{d\alpha}{d\tau} = 0$, что имеет место при отсутствии обмена с кислородом окисла и приводит к уравнению (5); 2) $\varphi = 0$ — этот случай соответствует отсутствию третьего механизма ($K_3 = 0$).



Изменение α и C_{34} со временем при осуществлении обмена по первому (*1*), второму (*2*) или третьему (*3*) механизмам при $\alpha > 0{,}5$; $\alpha_S \ll \alpha$ ($\lambda \ll 1$)

При этом интеграл уравнения (12) имеет вид:

$$y = y_0 e^{-K\tau}, \qquad (16)$$

где

$$y_0 = 2\alpha_0(1 - \alpha_0) - C^0_{34}.$$

Интересно отметить, что в этом последнем случае, если система находится в равновесии по одной из степеней свободы (изотопный обмен с кислородом окисла или гомомолекулярный обмен), то равновесное состояние системы по этой степени свободы сохраняется при изменении системы по другой степени свободы.

С помощью полученных уравнений легко рассчитать из экспериментально найденных значений α, y и τ величины постоянных обмена K_1, K_2 и K_3 по трем рассмотренным механизмам.

Вообще говоря, постоянные обмена K_1, K_2 и K_3 могут быть вычислены с помощью дифференциальных уравнений (10) и (12) по экспериментально найденным значениям $\frac{d\alpha}{d\tau}$ и $\frac{dC_{34}}{d\tau}$ при различных временах обмена. Надежные результаты таким путем могут быть получены лишь при большом числе измерений и их высокой точности.

Для выяснения роли отдельных механизмов удобно проводить исследование с образцами катализатора, содержащими минимальное количество тяжелого изотопа при высоком суммарном содержании O^{18} в молекулярном кислороде ($\alpha > 0{,}5$). На рисунке представлены кривые изменения изотопного состава молекулярного кислорода при различных механизмах обмена в случае $\alpha_S \ll \alpha$. Отсюда вытекает возможность выявления преобладающего механизма обмена по следующим качественным признакам:

а) обмен протекает преимущественно по первому механизму, если $\left(\frac{d\alpha}{d\tau}\right)_{\tau=0} = 0$, а $\left(\frac{dC_{34}}{d\tau}\right)_{\tau=0} > 0$;

б) если $\left(\frac{d\alpha}{d\tau}\right)_{\tau=0} < 0$, а $\left(\frac{dC_{34}}{d\tau}\right)_{\tau=0} > 0$, то преобладает второй механизм;

в) если же $\left(\frac{d\alpha}{d\tau}\right)_{\tau=0} < 0$ и $\left(\frac{dC_{34}}{d\tau}\right)_{\tau=0} < 0$, то обмен осуществляется в основном по третьему механизму.

На осуществление обмена по третьему механизму может указывать и факт изменения соотношения между изотопными разновидностями в газовой фазе при изотопном обмене окисла с газообразным кислородом, находящимся первоначально в гомомолекулярном равновесии. В этом случае первоначальное соотношение долей изотопных разновидностей таково, что

$$\beta = \frac{C_{34}^2}{C_{32} \cdot C_{36}} = 4.$$

Если обмен осуществляется по первому или второму механизмам, то как видно из уравнения (16), β не будет изменяться со временем. Изменение β в процессе обмена (на начальных стадиях обмена β уменьшается, а затем, при полном обмене, возвращается к первоначальному значению $\beta = 4$), что наблюдалось, например, на V_2O_5 в работе ([8]), свидетельствует об осуществлении обмена по третьему механизму.

Все изложенные выводы сделаны в предположении однородности поверхности катализатора в отношении изотопного обмена. Если поверхность неоднородна, то постоянные обмена K_1, K_2 и K_3, а также изотопный состав кислорода поверхности катализатора (α_S) будут различны для разных участков поверхности. Учитывая, однако, что изотопный обмен будет в этом случае осуществляться преимущественно на наиболее активных участках поверхности, можно приближенно оценить значение постоянных обмена для этих участков из экспериментальных данных при очень малых τ и λ, принимая $\alpha_S \ll \alpha$.

Приведенный кинетический анализ применим не только к изотопному обмену кислорода, но и для изотопного обмена любого газа, содержащего два равноценных обмениваемых атома, с каким-либо соединением, содержащим те же атомы. Необходимо лишь, чтобы рассматриваемые системы удовлетворяли следующим условиям: 1) система является закрытой, т. е. материальные потоки через границу системы отсутствуют; 2) система находится при постоянных значениях температуры, давлении и объема; 3) система находится в условиях адсорбционно-десорбционного равновесия, т. е. количество вещества в газовой и твердой фазах не изменяется со временем; 4) изотопные эффекты (термодинамический и кинетический) пренебрежимо малы; 5) в газовой фазе имеет место быстрое перемешивание (например, за счет циркуляции), так что диффузионное торможение отсутствует.

Все эти условия обычно выполняются при изучении изотопного обмена.

Институт катализа
СО АН СССР

Поступила в редакцию
10 ноября 1963 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. E. R. S. Winter, Advances in Catalysis, **10**, 196, 1958.
2. В. В. Поповский, Г. К. Боресков, Кинетика и катализ, **1**, 566, 1960.
3. E. R. S. Winter, J. Chem. Soc., 1522, 1954; 3824, 1955.
4. А. П. Дзисяк, Г. К. Боресков, Л. А. Касаткина, Кинетика и катализ, **3**, 81, 1962.
5. Г. К. Боресков, А. П. Дзисяк, Л. А. Касаткина, Кинетика и катализ, **4**, 388, 1963.
6. О. Майерс, Р. Прествуд, Сб. Использование радиоактивности при химических исследованиях, под ред. В. Валя и Н. Боннера, Изд-во иностр. лит., М., 1954, стр. 11.
7. Г. К. Боресков, В. В. Поповский, Кинетика и катализ, **2**, 657, 1961.
8. P. Jiru, J. Novakova, Coll. Cz. Chem. Commun., **28**, 1, 1963.

Академик Г. К. БОРЕСКОВ, В. А. САЗОНОВ, В. В. ПОПОВСКИЙ

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКИСЛОВ МЕТАЛЛОВ IV ПЕРИОДА И ЭНЕРГИЯ СВЯЗИ КИСЛОРОДА В ПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ

Энергия связи кислорода в поверхностном слое окислов в значительной степени определяет их каталитические свойства в отношении реакций окисления. Это обусловлено тем, что энергия связи кислорода с катализатором может в определенной доле входить слагаемым в величину энергии активации этих реакций. Проверка границ области, в которой справедлива линейная корреляция между этими величинами, затруднена отсутствием количественных данных об энергии связи кислорода на поверхности. Эта величина может существенно отличаться от энергии связи кислорода в объеме окисла, вычисляемой из термохимических данных. Одним из нас было предложено использовать для характеристики энергии связи кислорода на поверхности катализаторов константу скорости реакции гомомолекулярного изотопного обмена кислорода (1). В настоящей работе проведены прямые измерения равновесных давлений кислорода над окислами, и энергия связи кислорода вычислялась по температурной зависимости этого давления при постоянном содержании кислорода в приповерхностном слое.

В работах, посвященных измерению равновесного давления кислорода над окислами, исследования проводились, как правило, в области значительных степеней диссоциации окислов, приводящих к образованию новой фазы.

С каталитическими же свойствами интересно сопоставлять давления кислорода, отвечающие стационарному в условиях реакции составу окисла.

Для этой цели нами была разработана методика с использованием омегатронного измерителя парциальных давлений ИПДО-1. Измерения производились в высоковакуумной установке, обеспечивающей получение вакуума 10^{-8}—10^{-9} тор, в области температур 50—500° С. Интервал равновесных давлений кислорода составлял $10^{-4} \div 10^{-1}$ тор. Применение масс-спектрометрической методики позволяло измерять низкие парциальные давления кислорода, десорбируемого с очень малой части поверхности, а также давало возможность контролировать наличие в реакционном объеме остаточных газов иной природы.

Образец окисла помещался в кварцевую ампулу. Вакуумный вентиль позволял соединять ампулу через галлиевые затворы и капилляры с ионизационной и омегатронной лампой. Этот же вентиль служил для соединения ампулы с калиброванным объемом и манометром Мак-Леода. Основная часть установки прогревалась при тренировке до 400°. Установка предварительно калибровалась путем определения зависимости между давлением кислорода в ампуле, измеряемым манометром Мак-Леода, и ионным током омегатрона при непрерывном натекании кислорода через капилляры различного сечения и постоянной откачке. Омегатрон был настроен на массу 32. Отбор кислорода при натекании через капилляры был очень мал и за весь цикл измерения на одном образце обычно не превышал сотых процента монослоя.

При измерении навеска окисла тренировалась в вакууме при 500° в течение 4 час. и затем выдерживалась при этой температуре в кислороде при давлении 10 тор. После охлаждения до 50° производилась откачка

кислорода в течение 1 часа. Состояние образцов окислов после такой обработки принималось за стандартное. При этом образец мог содержать некоторе количество хемосорбированного кислорода при одновременном нарушении стехиометрии в приповерхностном слое или во всем объеме окисла. Для всех окислов стандартное состояние хорошо вопроизводится.

После достижения стандартного состояния производилось измерение равновесных давлений кислорода при различных температурах. Достиже-

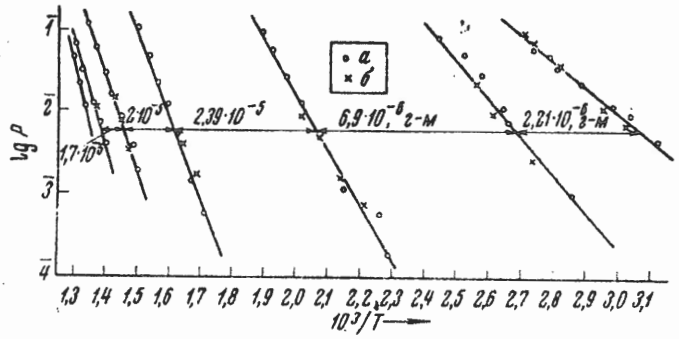


Рис. 1. Зависимость давления кислорода над Co_3O_4 от температуры. Цифры на рисунке показывают количество удаленного кислорода в грамм-молях. *а* — при повышении температуры, *б* — при понижении температуры

ние равновесия подтверждалось воспроизводимостью измеряемых давлений при повышении и понижении температуры. После этого из образца удалялось определенное количество кислорода путем многократного пере-

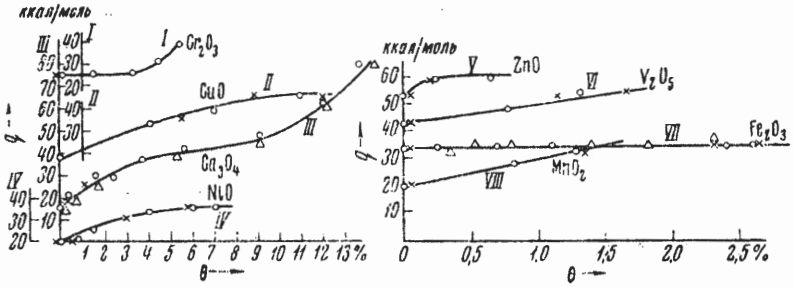


Рис. 2. Зависимость энергии связи q поверхностного кислорода от количества кислорода (θ, % монослоя), удаленного с окисла. *I* — Cr_2O_3; *II* — CuO; *III* — Co_3O_4; *IV* — NiO; *V* — ZnO; *VI* — V_2O_5; *VII* — Fe_2O_3; *VIII* — MnO_2

пускания в калиброванный объем и вновь измерялось равновесное давление при различных температурах.

В качестве примера на рис. 1 приведены результаты, полученные для Co_3O_4. Наклон прямых на графике $\lg P - (1/T)$ позволяет вычислить теплоту десорбции кислорода, разрастающую с увеличением количества удаленного кислорода. На рис. 2 приведены найденные таким путем значения теплот десорбции кислорода при различных количествах удаленного кислорода для V_2O_5, Cr_2O_3, MnO_2, Fe_2O_3, Co_3O_4, NiO, CuO, ZnO. Окислы готовились по методам, описанным ранее [3], за исключением Cr_2O_2, CuO, ZnO, которые были получены разложением соответствующих гидроокисей.

Полученные результаты позволяют выделить из исследованных окислов две группы, резко различающиеся по энергии связи кислорода. Окислы первой группы, включающей Co_3O_4, MnO_2, NiO_2 и CuO, характеризуются сравнительно низкими значениями энергии связи O_2 (17—20 ккал/моль) в стандартном состоянии и соответственно высокими давлениями

кислорода при температурах осуществления большинства каталитических реакций окисления. Окислы второй группы TiO_2, V_2O_5 и ZnO отличаются высокими энергиями связи кислорода в стандартном состоянии, превышающими 40 ккал/моль. Окиси хрома и железа занимают промежуточное положение.

Проведенное исследование позволило оценить характер неоднородности поверхностного кислорода окислов при переменном содержании кислорода. Поверхностный кислород окиси железа энергетически однороден, что согласуется с выводом, сделанным ранее на основании данных по изо-

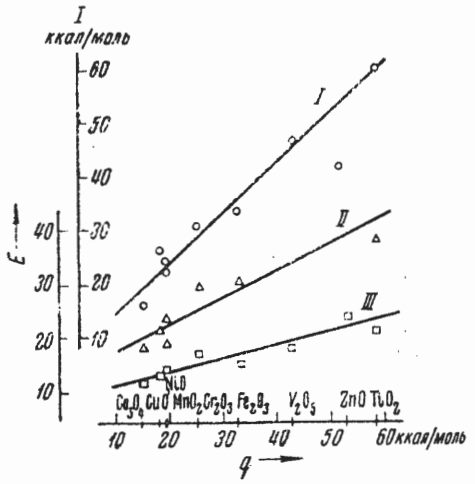


Рис. 3

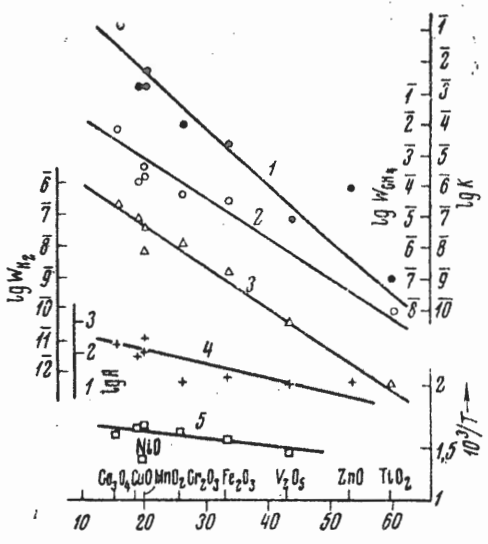


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость энергии активации реакций от энергии связи поверхностного кислорода окислов. *I* — изотопный обмен кислорода, *II* — окисление метана, *III* — окисление водорода

Рис. 4. Каталитическая активность окислов и энергия связи поверхностного кислорода. *1* — изотопный обмен кислорода K (г/м²·час) при $t = 300°$ и $P_{O_2} = 40$ мм рт. ст.; *2* — окисление метана W_{CH_4} (л/м²·час) при $t = 300°$ и $C_{CH_4} = 1$ об.%; *3* — окисление водорода W_{H_2} (мол/м²·час) при $t = 300°$ и $C_{H_2} = 0{,}2$ об.%; *4* — окисление окиси углерода A (в условных единицах); *5* — окисление пропилена (обратная абсолютная температура, при которой скорость реакции составляет $1{,}5 \cdot 10^{-6}$ мол. O_2 на 1 м² в сек.)

топному обмену с кислородом ([3]). Окись хрома имеет только около 3% кислорода поверхности, равноценного по энергии связи. Кислород поверхностного монослоя остальных окислов неоднороден. Энергия связи двуокиси марганца и пятиокиси ванадия линейно возрастает с количеством снятого кислорода (до 1,5% монослоя), т. е. наблюдается равномерная неоднородность. Изменение энергии связи кислорода окислов цинка, меди и никеля соответствует показательному распределению. Сложный характер неоднородности поверхностного кислорода был установлен в случае окиси — закиси кобальта.

Представляло интерес сопоставить найденные значения энергии связи кислорода с каталитической активностью окислов в отношении гомомолекулярного изотопного обмена кислорода и некоторых реакций окисления молекулярным кислородом. Экстраполяция измеренных давлений кислорода к условиям исследования реакций гомомолекулярного обмена кислорода и реакций окисления при избытке кислорода показывает, что состав окислов в этих условиях должен быть близок к стандартному. Поэтому для сопоставления с каталитической активностью взяты самые низкие из найденных значений теплот отщепления кислорода.

На рис. 3 представлена зависимость энергий активации реакций изотопного обмена кислорода ([1]), окисления метана ([2]) и окисления водорода ([3]) от энергии связи кислорода окислов IV периода в стандартном состоянии. Во всех случаях энергии активации возрастают с увеличением энергии связи кислорода по линейному закону. Это подтверждает сделанное предположение о зависимости энергий активации реакций окисления от энергии связи кислорода на поверхности катализатора. Наклон прямых рис. 3 позволяет определить коэффициент, с которым изменение энергии связи кислорода входит в качестве слагаемого в величину изменения энергии активации при переходе от одного окисла к другому. Для реакции гомомолекулярного обмена кислорода этот коэффициент близок к единице, что подтверждает правильность характеристики энергий связи кислорода на поверхности окислов с равновесным содержанием кислорода по активности в отношении к этой реакции. Для реакций окисления метана и водорода эти коэффициенты меньше и равны соответственно 0,5 и 0,3. Положительный знак коэффициентов указывает, что лимитирующий этап реакции включает разрыв связи кислород — катализатор.

На рис. 4 представлена зависимость каталитической активности окислов в отношении тех же реакций, а также в отношении реакций окисления окиси углерода ([6]) и пропилена ([7]) от энергии связи кислорода. Каталитическая активность характеризуется логарифмом скорости реакции или логарифмом константы скорости, а в случае C_3H_6 — обратной температурой достижения определенной степени превращения при постоянной объемной скорости. Во всех случаях энергия активации увеличивается, а каталитическая активность окислов снижается с ростом энергии связи кислорода. Уменьшение каталитической активности окислов с увеличением прочности связи кислорода наблюдается при глубоком окислении большего числа органических соединений ([4–6]), хотя корреляция наблюдается не всегда столь отчетливо, как в рассмотренных примерах.

Институт катализа
Сибирского отделения Академии наук СССР

Поступило
27 V 1967

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Г. К. Боресков, А. П. Дзисяк, Л. А. Касаткина, Кинетика и катализ, 3, 388 (1963). [2] Т. В. Андрушкевич, В. В. Поповский, Г. К. Боресков, Кинетика и катализ, 6, 860 (1965). [3] В. В. Поповский, Г. К. Боресков, Сборн. Проблемы кинетики и катализа, 10, Физика и физико-химия катализа, Изд. АН СССР, 1960, стр. 67; Кинетика и катализ, 1, 566 (1960). [4] Y. Morooka, A. Ozaki, J. Catalysis, 5, 116 (1966). [5] J. Morooka, Y. Morikawa, A. Ozaki, J. Catalysis, 7, 23 (1967). [6] О. В. Крылов, Сборн. Научные основы подбора катализаторов, «Наука», 1966, стр. 76. [7] М. Я. Рубаник, К. М. Холявенко и др., Кинетика и катализ, 5, 666 (1964).

ЭНЕРГИЯ СВЯЗИ КИСЛОРОДА И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ НЕКОТОРЫХ ОКИСЛОВ

В. В. ПОПОВСКИЙ, Г. К. БОРЕСКОВ, В. С. МУЗЫКАНТОВ, В. А. САЗОНОВ, С. Г. ШУБНИКОВ

Институт катализа СО АН СССР, Новосибирск

Определена каталитическая активность окислов с близкими значениями теплот образования (Co_3O_4, PbO (красный), PbO (желтый), CdO, Bi_2O_3, Sb_2O_5) в реакциях изотопного обмена кислорода и окисления водорода. Установлено, что по каталитической активности исследованные окислы существенно различаются (на несколько порядков). Теплоты образования окислов из элементов сопоставлены с энергиями связи поверхностного кислорода, вычисленными из температурной зависимости давления кислорода над окислом, и найдено, что прочность связи кислорода на поверхности составляет некоторую долю от теплоты образования, различную для разных окислов. Каталитическая активность коррелирует с энергией связи кислорода на поверхности окислов.

Каталитическая активность окисных катализаторов во многих реакциях окисления определяется прочностью связи кислорода в поверхностном слое окисла. Это обусловлено тем, что энергия связи кислорода с катализатором может в определенном отношении входить в величину энергии активации реакции ([1, 2]). Главной проблемой в таком подходе является выбор характеристики прочности связи кислорода. Часто, особенно в работах японских исследователей ([3–6]), для этой цели используется теплота образования окислов из простых веществ, рассчитанная из термохимических данных и отнесенная к 1 *г-атому* кислорода, хотя ясно, что изменение энтальпии при образовании окислов из элементов характеризует, главным образом, объемные свойства кристалла и может коррелировать с каталитической активностью лишь в том случае, если объемные свойства связаны с поверхностными свойствами, существенными для катализа, достаточно универсальной зависимостью. Так, в работе ([3]) была установлена некоторая связь между энергией активации реакции изотопного обмена кислорода и энергией связи кислорода в решетке окислов металлов IV периода, вычисленной из термохимических данных; из общей зависимости выпадает окись меди. Используя наши данные ([7]), Кван и сотрудники ([5]) сопоставили каталитическую активность окислов переходных металлов в реакции окисления водорода с теплотой образования этих окислов, отнесенной к 1 *г-атому* кислорода, и нашли, что каталитическая активность в ряду окислов снижается с увеличением теплоты образования; однако и здесь корреляция неполная, разброс коррелируемых величин значительный.

Цель настоящей работы — выяснить, в какой мере наблюдается корреляция каталитической активности окислов в простейших реакциях окисления (гомомолекулярный обмен кислорода и окисление водорода) с их энтальпией образования, а также проверить, в какой степени последняя величина может характеризовать прочность связи кислорода на поверхности катализатора.

Ранее ([7–9]) было найдено, что наибольшей каталитической активностью среди окислов металлов IV периода в отношении ряда реакций

окисления обладает закись-окись кобальта, стандартная энтальпия образования которой составляет 103,5 *ккал/моль* кислорода ([10]). Поэтому объектами данного исследования были выбраны окислы свинца, висмута, кадмия и сурьмы, теплоты образования которых ([10]) близки к теплоте образования закиси-окиси кобальта (см. табл. 1). Если представление о связи каталитической активности с энтальпией образования окислов верно, то можно ожидать, что эти окислы будут обладать также высокой активностью.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Условия приготовления окислов приведены в табл. 1. Окислы готовили термическим разложением нитратов, карбонатов или гидроокисей. Углекислые соли осаждали из растворов азотнокислых солей соответствующих металлов карбонатом аммония. Кристаллическая структура полученных окислов была идентифицирована рентгенографически. Удельные поверхности катализаторов определены методом тепловой десорбции аргона *.

Таблица 1

Свойства исследованных окислов

Окисел	$-\Delta H^\circ_{298}$, $\frac{ккал}{моль\ O_2}$	Удельная поверхность, $м^2/г$	Способ получения		
			исходное вещество	температура разложения, °С	среда
Co_3O_4	103,5	4,0	$Co(NO_3)_2$	400÷450	Воздух
PbO (желтый)	104,1	0,3	$PbCO_3$	650	В токе N_2
PbO—I (красный)	104,8	1,5	$PbCO_3$	450	В токе N_2
PbO—II (красный)	104,8	1,5	$PbCO_3$	450	В токе N_2
CdO—I	122,4	1,0	$CdCO_3$	600	В токе воздуха
CdO—II	122,4	6,0	$Cd(OH)_2$	350	В токе O_2
Bi_2O_3	91,9	0,2	$Bi_2(CO_3)_3$	600	Воздух
Sb_2O_5	94,5	34	Реактив	—	—

Изотопный обмен кислорода окислов исследовали в статической циркуляционной установке с периодическим масс-спектрометрическим анализом изотопного состава кислорода ([11, 12]).

Предварительно катализаторы в реакторе прогревали в течение 4 час. в вакууме ($\sim 10^{-4}$ *торр*) и 2 час. в атмосфере кислорода при давлении 10 *торр*. Температуры тренировок для различных окислов составляли: Bi_2O_3, PbO (желтый) и CdO—I — 600° С; PbO (красный) — 420° С во избежание перехода в желтую модификацию; Sb_2O_5—380° С во избежание диссоциации; Co_3O_4 — 400° С и CdO—II — 350° С для сохранения сравнительно высокой удельной поверхности.

Перед каждым опытом кислород из реакционного контура откачивали при температуре опыта в течение 5 мин., после чего вводили новую порцию кислорода неравновесного изотопного состава. Условия проведения опытов и полученные результаты приведены в табл. 2.

В случае Co_3O_4 и CdO—I опыты были проведены в условиях равенства концентраций изотопов в газовой фазе и в поверхностном слое окисла. Это достигалось многократной обработкой катализатора кислородом с высокой концентрацией изотопа O^{18} (50 ат.%). Скорость гомомолекулярного обмена (K) рассчитывалась по уравнению первого порядка ([8]).

Для второго образца окиси кадмия (CdO—II) были определены в независимых опытах скорости как гомомолекулярного обмена описанным выше способом, так и гетерообмена (R). Было найдено, что количество обменоспособного кислорода окиси кадмия соответствует одному поверхностному монослою, причем весь кислород поверхности равноценен в отношении обмена с газообразным кислородом. Это позволило рассчитывать скорость гетерообмена из экспериментальных данных по изменению доли O^{18} в молекулярном кислороде со временем, используя уравнение первого порядка ([11]), которое выполнялось в данном случае до весьма глубоких степеней обмена.

* Рентгенографический анализ был выполнен Л. М. Плясовой, удельные поверхности катализаторов определены сотрудниками лаборатории адсорбции Института катализа, за что авторы приносят им искреннюю благодарность.

Таблица 2

Зависимость скорости изотопного обмена кислорода от условий опытов

Температура, °С	P торр	R	K
		10^{11} · молекул O_2/сек·см²	
PbO—I (красный), 12 г			
350	11	0,50	0,50
350	11	0,45	0,45
375	11	1,4	1,4
400	11	4,4	4,4
400	52	11	11
PbO — II (красный), 10,6 г			
324	11	0,14	0,14
375	12	2,2	2,2
390	12	4,8	4,8
PbO (желтый), 5,5 г			
400	11	1,7	1,7
400	11	1,8	1,8
425	11	5,4	5,4
450	11	14,0	14,0
450	31	30,0	30,0
450	44	38,0	38,0
Sb_2O_5, 10,0 г			
380	11	Нет обмена	
Co_3O_4, 17 г			
100	11	—	0,13
125	12	—	0,55
125	45	—	1,4

Температура, °С	P_{O_2}, торр	R	K
		10^{11} · молекул O_2/сек·см²	
Bi_2O_3, 5,7 г			
450	11	3,3	3,3
450	11	2,6	2,6
475	11	7,3	7,3
500	11	19,0	19,0
500	32	38,0	38,0
500	42	45,0	45,0
CdO—I, 5,0 г			
375	11	—	2,5
400	11	—	5,5
400	11	—	5,7
425	11	—	10,7
450	11	—	26,8
450	11	—	17,8
450	11	—	22,3
475	11	—	40,2
475	36	—	96,5
475	110	—	160
500	11	—	68,0
500	11	—	59,0
CdO — II, 8,8 г			
323	11	0,58	—
353	12	1,2	—
347	11	1,0	2,0
300	10	—	0,37
323	11	—	1,0
347	10	—	2,0

Таблица 3

Изотопный обмен и энергия связи кислорода некоторых окислов с низкой энтальпией образования

Окисел	Энергия связи, q_0 ккал/моль	Энергия активации обмена, E_{O_2}, ккал/моль	Предэкспоненциальный множитель при P_{O_2}=10 торр, K_0, молекул O_2/сек·см²	Порядок по кислороду, n_{O_2}	Скорость обмена при 380° С и P_{O_2}=10 торр, молекул O_2/сек·см²	Температурный интервал измерения скорости обмена, °С
Co_3O_4	15,3	16	$3{,}2\cdot10^{19}$	0,4	$1{,}9\cdot10^{14}$	100—125
PbO — I (красный)	—	39	$1{,}7\cdot10^{24}$	0,5	$2{,}3\cdot10^{11}$	350—400
PbO — II (красный)	40	40	$8{,}0\cdot10^{24}$	—	$4{,}0\cdot10^{11}$	324—390
PbO (желтый)	—	40	$2{,}1\cdot10^{24}$	0,6	$1{,}0\cdot10^{11}$	400—450
Bi_2O_3	—	44	$4{,}9\cdot10^{24}$	0,6	$1{,}6\cdot10^{10}$	450—500
Sb_2O_5	—	—	—	—	$\leqslant10^{8}$	380
CdO — I	—	27	$3{,}5\cdot10^{20}$	0,6	$3{,}5\cdot10^{11}$	375—500
CdO — II	52÷57	26	$3{,}1\cdot10^{20}$	—	$6{,}9\cdot10^{11}$	300—347

Таблица 4

Условия проведения и результаты опытов по каталитическому окислению водорода

Номер опыта	Температура опыта, °С	Стационарная концентрация водорода, объем. %	Скорость реакции, $\frac{см^3 H_2}{м^2 \cdot час}$	Скорость реакции при $C_{H_2}=1$ объем. %, $\frac{см^3 H_2}{м^2 \cdot час}$	Порядок реакции по водороду, n_{H_2}
		PbO — II (красный), 7,7 *г*			
12	325	0,87	1,46	1,65	1
13		1,73	2,82		
14		2,54	4,44		
15	341	1,65	3,56	2,39	0,9
16		2,42	5,57		
4	350	0,72	2,78	3,87	1
5		1,43	5,57		
6		2,19	7,73		
1	375	0,59	3,96	6,57	1
2		1,20	7,77		
3		1,78	11,5		
7		1,78	11,5		
10	400	0,43	5,37	12	1
9		0,93	10,0		
11		1,00	8,80		
8		1,30	15,8		
20	200	0,65	0,44	0,57	0,7
24		1,43	0,72		
25		2,19	1,00		
		CdO — II, 16,5 *г*			
21	225	0,39	0,74	1,55	0,8
22		0,86	1,38		
23		1,36	1,98		
19	250	0,14	1,02	4,37	0,7
18		0,33	1,98		
17		0,50	2,97		
		0,97	4,10		

Примечание. Скорость реакции при 300° С и $C_{H_2}=1$ объем. % для PbO —II (красный)— 0,66, для CdO — II — 25,6 $см^3$ $H_2/м^2 \cdot час$. Энергия активации в обоих случаях равна 21 *ккал/моль*.

Таблица 5

Энергия связи кислорода и каталитическая активность окислов

Номер окисла	Окисел	$-\Delta H°_{298}$, $\frac{ккал}{моль\ O_2}$	q_0, $\frac{ккал}{моль\ O_2}$	$\frac{q_0}{-\Delta H°_{298}}$	E_{O_2}, $\frac{ккал}{моль}$	E_{H_2}, $\frac{ккал}{моль}$	lg $K^{300°}$ при $P_{O_2}=10$ *торр*, $\frac{молекул\ O_2}{см^2 \cdot сек}$	lg $W^{300°}$ при $C_{H_2}=1$ объем. %, $\frac{молекул\ O_2}{см^2 \cdot сек}$
1	TiO_2	225,6	58,5	0,26	60	21	5,12	8,04
2	V_2O_5	149,0	43	0,29	46	18	7,15	10,06
3	Cr_2O_3	181,8	25,6	0,14	30,5	17	10,30	12,50
4	MnO_2	131,2	19,6	0,15	22	14	12,10	13,17
5	Fe_2O_3	124,4	33	0,26	33	15	9,27	11,54
6	Co_3O_4	103,5	15,3	0,15	16	10	13,49	13,87
7	NiO	114,6	19,5	0,17	24	14	11,60	12,39
8	CuO	75,0	18,5	0,25	26	13	11,62	13,48
9	ZnO	166,5	53	0,32	40	24	8,15	10,68
10	MoO_3	118,8	53*	0,45	50	—	—	—
11	CdO	122,4	54,5	0,44	26	23,5	10,40	13,06
12	WO_3	134,0	53*	0,40	51	—	—	—
13	PbO (красный)	104,8	40	0,38	40	22	9,73	11,31
14	Bi_2O_3	91,9	45*	0,49	44	—	8,15	—
15	Sb_2O_4	96	46*	0,48	46	—	—	—

* Рассчитано из данных по изотопному обмену кислорода.

При исследовании изотопного обмена кислорода окислов свинца и висмута было установлено, что когда гетерообмен протекает с измеримой скоростью, последняя значительно ниже скорости транспорта изотопов кислорода в объеме кристаллической решетки окисла за счет самодиффузии, т. е. «обменоспособным» является практически весь кислород образцов этих окислов. Это обстоятельство позволило определить скорости гомомолекулярного обмена при одновременном протекании гетерообмена и выяснить тип обмена методом, разработанным нами ранее ([13–16]).

И, наконец, изотопный обмен кислорода пятиокиси сурьмы до температуры ее диссоциации (при 380° С) не был обнаружен.

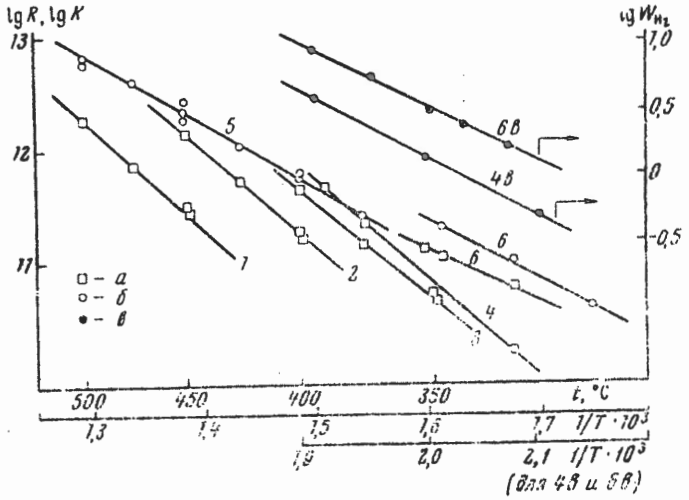


Рис. 1. Температурная зависимость скорости реакции гетерообмена (*а*), гомомолекулярного обмена (*б*) кислорода и окисления водорода (*в*) на окислах: *1* — Bi_2O_3, *2* — PbO (желтый), *3* — PbO — I (красный), *4* — PbO— II (красный), *5* — CdO — I, *6* — CdO — II

Основные кинетические характеристики изотопного обмена кислорода исследованных окислов энергия активации, предэкспоненциальный множитель и порядок реакции по кислороду приведены в табл. 3. На рис. 1 представлена в аррениусовских координатах зависимость скорости обмена от температуры.

Реакция каталитического окисления водорода на окислах свинца и кадмия изучалась в проточно-циркуляционной установке при атмосферном давлении в условиях большого избытка кислорода ([17]). Концентрация водорода в реакционном газе определялась хроматографическим методом. Образующуюся при реакции воду вымораживали в цикле ловушкой, охлаждаемой смесью твердой углекислоты со спиртом. Катализаторы перед опытами тренировали в вакууме (10^{-3} *торр*) в течение 2 час. при температурах 430° С (PbO—II, красный) и 350° С (CdO—II), а затем — в токе кислорода (10 *л/час*) 2 часа при этих же температурах. Результаты опытов приведены в табл. 4 и на рис. 1. В таблице указана последовательность проведения опытов для иллюстрации воспроизводимости.

Прочность связи кислорода (q_0) в поверхностном слое окислов определялась методом, предложенным ранее, —из температурной зависимости давления кислорода над окислом, измеряемого с помощью омегатрона ([2, 18]). В настоящей работе измерения были выполнены для PbO—II (красный) и CdO—II, имеющих достаточную для измерения удельную поверхность. Предварительно PbO—II (красный) прогревали в вакууме (10^{-4} *тоор*) в течение 4 час. при температуре 450° С, а CdO—II — 4 час. при 350° С, после чего окислы прогревали еще 2 часа при этих же температурах в атмосфере кислорода (10 *торр*). Затем образцы окислов охлаждали до 50° С, и кислород откачивали из системы в течение 1 часа. Состояние окислов после такой предварительной обработки принимали за стандартное. Результаты измерений приведены в табл. 3.

Для окиси свинца определяли зависимость прочности связи от содержания кислорода в поверхностном слое, и было найдено, что удаление кислорода, по крайней мере, до 30% монослоя не влияет на энергию связи. Результаты экспериментов с CdO—II воспроизводятся недостаточно хорошо, и поэтому приведены предельные значения q_0.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Кинетика и механизм обмена кислорода. Как показано в работах ([13–16]), изменение двух независимых переменных, определяющих молекулярно-изотопный состав газообразного кислорода (при постоянном давлении), при изотопном обмене последнего с окислом позволяет найти скорости различных типов обмена и тем самым получить существенную информацию о поведении кислорода в исследуемых системах. На рис. 2 приведено отклонение (Y) от биномиального («равновесного») распределения концентраций изотопно-молекулярных форм кислорода как функция безразмерного времени (T) обмена ([15, 16]). Как видно из этого рисунка, исследованные окислы четко разделяются на две группы: в случае кадмия величина Y в ходе обмена все время равна нулю, а в случае окислов свинца и висмута экспериментальные точки лежат на кривой $Y(T)$, соответствующей максимальным возможным значениям (рассчитанным из кинетических уравнений обмена ([15])). Сочетание этих данных с измерением скоростей гетерообмена позволило заключить, что во второй группе систем (окислы свинца и висмута) лимитирующая стадия обмена кислорода связана с обменом двух атомов молекулы; эта стадия может относиться к адсорбционно-десорбционному процессу (или обратимой поверхностной диссоциации). Такой же механизм обмена наблюдался ранее на большинстве исследованных окислов при условии равновесного содержания кислорода в поверхностном слое окисла ([16, 19]). В случае окиси кадмия наблюдается только второй тип обмена — обмен молекулы кислорода одним атомом с кислородом поверхностного слоя в лимитирующей стадии. Это следует ([15]) из отсутствия отклонения величины Y от нуля в ходе гетерообмена и равенства скорости гетерообмена половине скорости гомомолекулярного обмена, измеренной в независимом опыте (см. табл. 2). Такой же тип гетерообмена наблюдался ранее на окиси алюминия ([16]), однако там он сопровождался протекающим с большой скоростью гомомолекулярным обменом без участия кислорода поверхностного слоя окисла, в то время как в случае окиси кадмия этот процесс не наблюдался. Отметим, что гомомолекулярный обмен без участия атомов поверхностного слоя не протекает и на исследованных в настоящей работе окислах свинца и висмута.

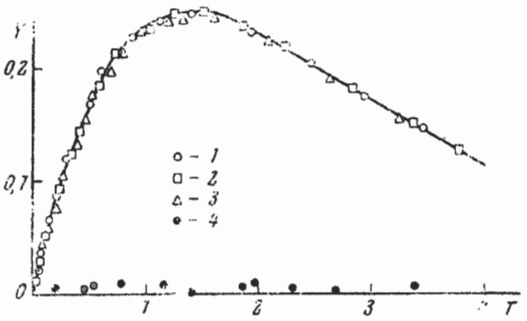


Рис. 2. Изменение величины Y при изотопном обмене молекулярного кислорода с окислами: *1* — PbO (желтый), *2* — PbO — I (красный), *3* — Bi_2O_3, *4* — CdO

Подвижность и прочность связи кислорода. В работах ([1, 2, 19]) дано сопоставление энергии активации реакции изотопного обмена кислорода на окислах переходных металлов IV периода с прочностью связи кислорода на поверхности, измеренной из температурной зависимости равновесного давления кислорода ([18]). Между этими двумя характеристиками, одна из которых является термодинамической, а другая — кинетической, наблюдается хорошая корреляция, иллюстрируемая данными табл. 5 и рис. 3. Зависимость между прочностью связи и энергией активации гомомолекулярного обмена кислорода описывается линейным со-

отношением вида

$$E = E_0 + \alpha q_0 \qquad (1)$$

с коэффициентом α, равным 0,9. Следует отметить, что окись меди, значительно выпадавшая ранее при использовании для корреляции энтальпий образования окислов ([3]), хорошо удовлетворяет линейному соотношению (1) между энергией активации и прочностью связи кислорода на

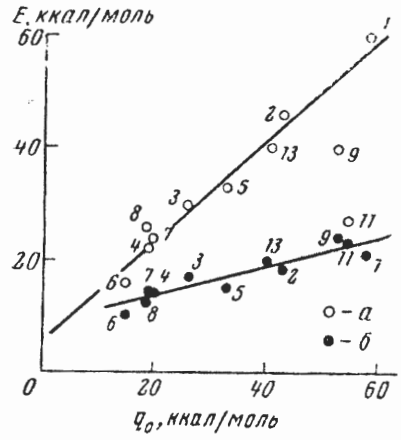


Рис. 3

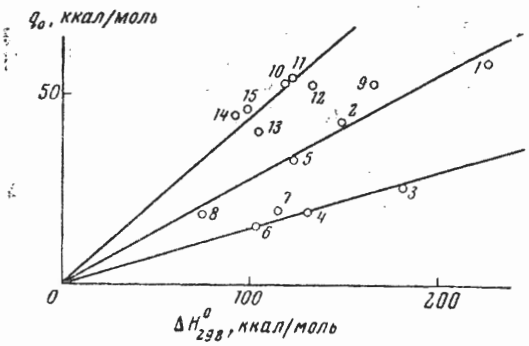


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость энергии активации изотопного обмена кислорода (*а*) и окисления водорода (*б*) от прочности связи на поверхности окислов. (На рис. 3–6 цифры у точек соответствуют номерам окислов в табл. 5)

Рис. 4. Зависимость прочности связи кислорода на поверхности окислов от стандартной энтальпии образования окислов

поверхности. Рассмотрение с точки зрения этой зависимости окислов непереходных металлов, исследованных в настоящей работе, показывает, что прочность связи и энергия активации обмена кислорода окиси свинца хорошо удовлетворяют линейному соотношению (1), в то время как для окиси кадмия наблюдается отклонение от этой зависимости. Нам представляется, что это отклонение связано с различием в механизме обмена кислорода. Действительно, на окиси кадмия молекула кислорода обменивается одним атомом, а на окиси свинца — двумя, и поэтому можно предполагать, что доля энергии связи кислорода, необходимая для удаления из поверхностного слоя молекулы кислорода, входящая в энергию активации обмена, в первом случае должна быть меньше, т. е. значение коэффициента в соотношении между энергией активации обмена и прочностью связи в случае обмена одним атомом будет меньше, чем при механизме обмена двумя атомами. Этой же причиной, по-видимому, объясняется некоторое отклонение коррелируемых величин от линейного соотношения (1) в случае окиси цинка. Отметим, что в дополнение к ранее опубликованным ([2]) измерениям величины q_0 для окиси цинка, приготовленной разложением гидроокиси, мы измерили эту величину и для ZnO квалификации «для люминофоров», использованной при исследовании изотопного обмена ([8]), и получили такое же значение величины q_0.

Изотопный обмен кислорода играет двоякую роль в окислительном катализе: с одной стороны, гомомолекулярный обмен кислорода является простейшей (модельной) каталитической реакцией окисления, с дру-

гой — способность окислов к изотопному обмену уже давно и успешно используется в качестве меры энергии связи кислорода с катализатором ([3, 19–21]). Из сопоставления способности окислов к изотопному обмену и прочности связи кислорода следует, что использование обмена для характеристики связи вполне обосновано, однако при этом необходимо учитывать особенности механизма изотопного обмена.

Прочность связи кислорода на поверхности и энтальпия образования окислов. На рис. 4 и в табл. 5 сопоставлены теплоты образования окислов из простых веществ, отнесенные к 1 *г-молекуле* кислорода, с энергией связи кислорода в поверхностном слое окислов. Для большинства окислов энергия связи кислорода в поверхностном слое найдена из температурной зависимости давления кислорода. Лишь в случае четырех окислов, приведенных в таблице, непосредственное измерение этой величины не производилось, и q_0 оценивалась из энергии активации изотопного обмена по линейному соотношению (1). Данные по изотопному обмену кислорода для Bi_2O_3 приведены в настоящей работе, для MoO_3 и Sb_2O_5 — взяты из работ Г. К. Борескова и сотрудников, еще не опубликованных, а для WO_3 — из работы Новаковой и сотрудников ([23]). Можно видеть, что между энергией связи кислорода в поверхностном слое окислов и их энтальпией образования нет простой зависимости. Нет хорошей корреляции и между теплотами образования и энергией активации изотопного обмена кислорода окислов. Во всех случаях значения прочности связи кислорода существенно меньше энтальпий образования соответствующих окислов. По отношению энергии связи кислорода на поверхности к теплоте образования приведенные здесь окислы могут быть разделены на следующие три группы: 1) для окислов кобальта, никеля, марганца и хрома значения этой величины близки к 0,15; 2) для окислов меди, железа, ванадия, цинка и титана — к 0,30; 3) для окислов свинца, висмута, сурьмы, молибдена, кадмия и вольфрама среднее значение этой величины составляет 0,45. Интересно отметить, что две первые группы составляют окислы переходных металлов IV периода, и разделение их по группам почти совпадает с тем, которое было проведено ранее ([3]) по их способности к изотопному обмену.

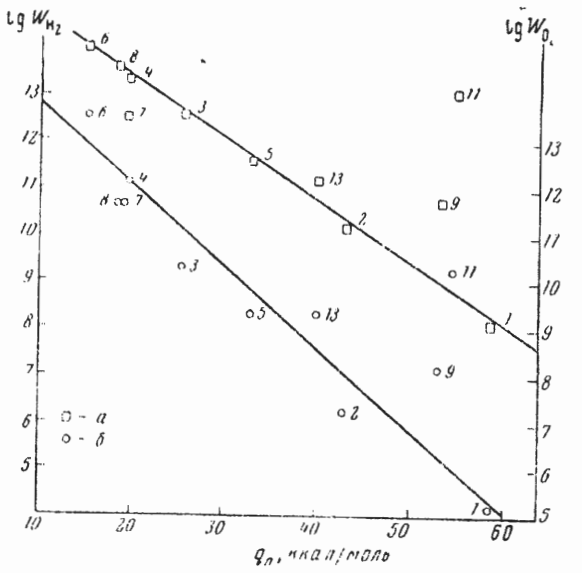


Рис. 5. Зависимость скоростей окисления водорода (*а*) и изотопного обмена кислорода (*б*) от прочности связи кислорода

Энергия связи кислорода как в объеме, так и на поверхности определяется химической природой металла, образующего окисел, и поэтому между ними должна существовать определенная связь, однако вид этой зависимости для разных окислов может быть различным.

Прочность связи и каталитическая активность. Каталитическая активность окислов в реакциях окисления определяется энергией связи кислорода на поверхности окислов. На рис. 3 показано, что найденная ранее ([1, 2, 19]) линейная связь между энергией активации каталитического окисления водорода и прочностью связи кислорода окислов переходных металлов хорошо выполняется и для окислов непереходных металлов, исследованных в настоящей работе (кадмия и свинца). К указанным величинам применимо уравнение (1) с коэффициентом α, равным 0,5. Положительное значение этой величины означает, что при образовании активного комплекса связь «кислород—поверхность» разрывается.

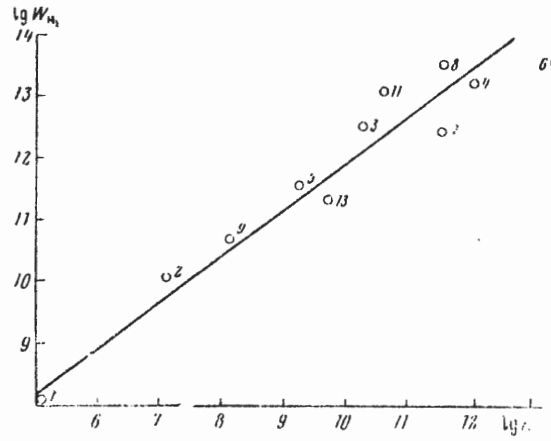


Рис. 6. Зависимость скорости окисления водорода от скорости изотопного обмена кислорода

На рис. 5 представлена зависимость каталитической активности окислов от энергии связи кислорода поверхности: в ряду окислов с увеличением прочности связи каталитическая активность снижается как в реакции гомомолекулярного обмена кислорода, так и в реакции окисления водорода. Однако из общей зависимости выпадают окислы цинка и кадмия.

Реакционная способность поверхности окисного катализатора определяется как энергией связи кислорода, так и долей реакционноспособного кислорода. Поэтому представляло интерес сопоставить скорость реакции каталитического окисления водорода со скоростью гомомолекулярного обмена кислорода, так как скорость изотопного обмена является прямой характеристикой реакционной способности поверхностного кислорода. Она представляет собой интегральную величину, учитывающую количество реакционноспособного кислорода с данной энергией связи. Из рис. 6 видно, что наблюдается довольно хорошая корреляция между указанными величинами.

Таким образом, теплота образования окислов из элементов не может однозначно характеризовать реакционную способность кислорода поверхности окислов в отношении реакций окислительно-восстановительного типа. Окислы с близкими значениями стандартной энтальпии образования, отнесенной к 1 *г-молю* кислорода, сильно различаются по каталитической активности. Для характеристики реакционной способности поверхностного кислорода окислов необходимо использовать непосредственно измеряемую прочность связи или способность окислов к изотопному обмену кислорода.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Сазонов, В. В. Поповский, Г. К. Боресков, Кинетика и катализ, 9, 312, 1968.
2. Г. К. Боресков, В. А. Сазонов, В. В. Поповский, Докл. АН СССР, 176, 1331, 1967.
3. Г. К. Боресков, А. П. Дзисяк, Л. А. Касаткина, Кинетика и катализ, 4, 388, 1963.
4. Y. Moro-oka, Y. Morikava, A. Ozaki, J. Catalysis, 7, 23, 1967.

5. J. Komuro, H. Jamamoto, T. Kwan, Bull. Chem. Soc. Japan, **36**, 1532, 1963.
6. Y. Moro-oka, A. Ozaki, J. Catalysis, **5**, 116, 1966.
7. В. В. Поповский, Г. К. Боресков, Сб. Проблемы кинетики и катализа, **10**, Физика и физико-химия катализа, Изд-во АН СССР, М., 1960, стр. 67.
8. А. П. Дзисяк, Г. К. Боресков, Л. А. Касаткина, Кинетика и катализ, **3**, 81, 1962.
9. Т. В. Андрушкевич, В. В. Поповский, Г. К. Боресков, Кинетика и катализ, **6**, 860, 1965.
10. К. Е. Уикс, Ф. Е. Блок, Термодинамические свойства 65 элементов, их окислов, галогенидов, карбидов и нитридов, «Металлургия», М., 1965.
11. Л. А. Касаткина, Г. К. Боресков, З. Л. Крылова, В. В. Поповский, Изв. Вузов, Химия и химическая технология, № 1, 12, 1958.
12. А. П. Дзисяк, Г. К. Боресков, Л. А. Касаткина, В. Е. Кочурихин, Кинетика и катализ, **2**, 386, 1961.
13. В. С. Музыкантов, В. В. Поповский, Г. К. Боресков, Кинетика и катализ, **5**, 624, 1964.
14. В. С. Музыкантов, В. В. Поповский, Г. К. Боресков, Н. И. Микичур, Кинетика и катализ, **5**, 745, 1964.
15. В. С. Музыкантов, Кинетика и катализ, **6**, 952, 1965.
16. В. С. Музыкантов, В. В. Поповский, Г. К. Боресков, Сб. Проблемы кинетики и катализа, **12**, Глубокий механизм гетерогенных каталитических реакций, «Наука», М., 1967, стр. 155.
17. Т. В. Андрушкевич, Г. К. Боресков, В. В. Поповский, В. С. Музыкантов, О. Н. Кимхай, В. А. Сазонов, Кинетика и катализ, **9**, 595, 1968.
18. В. А. Сазонов, В. В. Поповский, Г. К. Боресков, Кинетика и катализ, **9**, 307, 1968.
19. Г. К. Боресков, Кинетика и катализ, 8, 1020, 1967.
20. Г. К. Боресков, Сб. Проблемы кинетики и катализа, **11**, Научные основы подбора катализаторов гетерогенных каталитических реакций, «Наука», М. 1966, стр. 45.
21. В. В. Поповский, Г. К. Боресков, Кинетика и катализ, **1**, 566, 1960.
22. Г. К. Боресков, В. В. Поповский, Кинетика и катализ, **2**, 657, 1961.
23. J. Nováková, K. Klier, P. Jirů, Reactivity of Solids, Amsterdam, 1965, p. 269.

Поступила в редакцию
4 октября 1968 г.

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ УГЛЕВОДОРОДОВ В РЕАКЦИИ ГЛУБОКОГО ОКИСЛЕНИЯ НА ТВЕРДЫХ ОКИСНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

В. В. ПОПОВСКИЙ

Институт катализа СО АН СССР, Новосибирск

Установлена корреляция между реакционной способностью углеводородов по отношению к глубокому окислению на окисных катализаторах и стандартной свободной энергией Гиббса окислительной реакции, отнесенной к единице условного продукта. Реакционная способность характеризовалась величиной, пропорциональной доле превратившихся молекул углеводорода в единицу времени на единице поверхности от числа молекул, ударяющихся о поверхность катализатора. За единицу условного продукта было принято такое суммарное количество образующихся CO_2 и H_2O, для которого стандартная свободная энергия образования равняется стандартной свободной энергии образования 2 *г-молей* воды в газообразном состоянии. В результате статистической обработки экспериментальных данных показано, что при сопоставлении реакционной способности углеводородов со свободной энергией реакции, отнесенной к единице условного продукта, получаются более отчетливые корреляции, с меньшим разбросом экспериментальных точек, чем при использовании свободных энергий, отнесенных к 1 *г-молю* окисляемого вещества или кислорода.

Решение одной из основных проблем катализа — проблемы предвидения каталитического действия — в настоящее время в общем виде не представляется возможным. Поэтому полезным и плодотворным является подход, основанный на установлении закономерностей, справедливых для определенного класса катализаторов и сравнительно узкой группы реакций. Если ограничиться реакциями глубокого окисления углеводородов на твердых окисных катализаторах, то в аспекте указанной проблемы возникают два вопроса: 1) почему каталитическая активность в отношении данной реакции изменяется в ряду катализаторов в определенной последовательности и какие свойства окислов являются существенными и определяющими каталитическую активность; 2) почему различные вещества на одном и том же катализаторе окисляются с разной скоростью и что определяет реакционную способность веществ в отношении реакций окисления.

Большинство исследователей, работающих в данной области, пришли к выводу, что каталитическая активность твердых окисных катализаторов в существенной мере определяется энергией связи кислорода на поверхности ([1–9]). Было установлено, что каталитическая активность в отношении реакций глубокого окисления тем выше, чем менее прочно связан кислород поверхностного слоя ([7, 10, 11]).

Гораздо меньше работ посвящено установлению закономерностей, определяющих реакционную способность углеводородов в отношении полного окисления на окисных катализаторах. Так, в ([12]) было найдено, что при равном числе атомов углерода по устойчивости к окислению соблюдается следующий ряд: ароматические<разветвленные парафины<нормальные парафины<олефины<ацетиленовые.

Позднее этот вывод был подтвержден в работе ([13]). При этом было замечено, что с уменьшением числа атомов углерода в гомологическом ряду, например парафинов, способность к окислению снижается; при одинаковом числе атомов углерода — увеличивается со степенью ненасыщенности углерод-углеродной связи.

Шаповалова, Гороховатский и Рубаник ([14]) связывают реакционную способность углеводородов к глубокому окислению с величиной положительного индукционного эффекта.

Голодец, Пятницкий и Гончарук ([15]), анализируя литературные данные, пришли к выводу, что относительная реакционная способность углеводородов с открытой цепью при полном их окислении на данном окисном контакте (реакционная способность характеризовалась температурой достижения заданной степени превращения) падает по мере повышения энергии связи, разрывающейся в лимитирующей стадии: для парафинов, начиная с этана, это С—С-связь, для насыщенных углеводородов — одна π — С—С-связь, для метана — С—Н-связь. Для лучшего согласия с экспериментальными данными авторы постулировали разрыв той или иной связи в лимитирующей стадии реакции.

В настоящей работе установлена корреляция между реакционной способностью углеводородов по отношению к глубокому окислению на окисных катализаторах и стандартной свободной энергией Гиббса окислительной реакции, отнесенной к единице условного продукта.

Реакционная способность характеризовалась величиной, пропорциональной доле превратившихся молекул углеводорода в единицу времени на единице поверхности катализатора от числа молекул, ударившихся о поверхность катализатора при заданной температуре и равных объемных концентрациях окисляемых веществ

$$R = \sqrt{M}\, W_C^t. \qquad (1)$$

Здесь M — молекулярный вес окисляемого вещества; $[W_C^t]$ — скорость реакции окисления при температуре t и концентрации C, *молекул* $C_mH_n/см^2 \cdot сек$.

По нашему мнению, величина R является более строгой характеристикой реакционной способности, чем скорость реакции, измеряемая при равных объемных концентрациях веществ, поскольку в этом случае учитывается различие в массах окисляемых молекул. Однако поправка $\sqrt{M}$ невелика, и реакционная способность веществ будет зависеть, главным образом, от факторов, определяющих скорость реакции.

В соответствии с теорией абсолютных скоростей реакций [16], скорость реакции равна

$$W = \varkappa \frac{kT}{h} e^{-\frac{\Delta F^{\neq}}{RT}} f(C), \qquad (2)$$

где $\varkappa$ — трансмиссионный коэффициент, обычно равный 1; kT/h — частотный фактор; $f(C)$ — функция концентраций веществ, участвующих в реакции; $\Delta F^{\neq}$ — свободная энергия образования активированного комплекса из исходных молекул.

Величины $\Delta F^{\neq}$ в настоящее время не могут быть рассчитаны. В случае общего кислотного или основного катализа Брентедом ([17]) было установлено соотношение между константами скоростей реакций, катализируемых кислотами (основаниями), и константами ионизации кислот (оснований). Уравнение Бренстеда явилось первым примером практического использования так называемого «принципа линейности свободных энергий» ([18]). По аналогии с правилом Бренстеда можно предположить, что для реакций глубокого окисления углеводородов на окис-

ных катализаторах справедливо линейное соотношение между свободной энергией образования активированного комплекса и свободной энергией реакции

$$\Delta F^{\neq} = F_0 - \alpha\left(-\Delta F^0_{\text{р}}\right), \tag{3}$$

где $\Delta F^0_{\text{р}} = \Delta F^0_{\text{кон}} - \Delta F^0_{\text{исх}}$ — свободная энергия реакции; F_0, α — постоянные; $\Delta F^0_{\text{исх}}$ — свободная энергия образования углеводорода C_mH_n из углерода и водорода в стандартном состоянии; $\Delta F^0_{\text{кон}}$ — свободная энергия образования продуктов (CO_2 и H_2O) из углерода, кислорода и водорода в стандартном состоянии.

Если при заданных условиях значения функций $f(C)$ различаются незначительно, то из уравнений (1) — (3) следует, что между $\lg R$ и $(-\Delta F^0_{\text{р}})$ должна существовать линейная зависимость

$$\lg R = a + b\left(-\Delta F^0_{\text{р}}\right), \tag{4}$$

где a и b — постоянные.

Для сопоставления с реакционной способностью использовались стандартные свободные энергии реакции $\Delta F_{298}{}^0$, отнесенные к единице условного продукта. За единицу условного продукта было принято такое суммарное количество образующихся CO_2 и H_2O, для которого стандартная свободная энергия образования равняется стандартной свободной энергии образования 2 *г-молей* воды в газообразном состоянии:

$$2\Delta F^0_{\text{H}_2\text{O}} = -109{,}28 \text{ } \textit{ккал/моль}.$$

Поскольку теперь для всех углеводородов значение $(\Delta F_{\text{кон}})^0_{298}$ оказывается фиксированным, то все различие между окисляемыми углеводородами сводится к различию в величинах $(\Delta F_{\text{исх}})^0_{298}$. В зависимости от состава окисляемого углеводорода C_mH_n будут получаться разные количества продуктов CO_2 и H_2O, и для получения единицы условного продукта необходимо окислять x *г-молей* углеводорода. Значение x легко находится из следующих соотношений:

$$xC_mH_n \xrightarrow{+O_2} xmCO_2 + \frac{xn}{2}H_2O;$$

$$2\Delta F^0_{\text{H}_2\text{O}} = xm\Delta F^0_{\text{CO}_2} + \frac{xn}{2}\Delta F^0_{\text{H}_2\text{O}},$$

откуда

$$x = \frac{2\Delta F^0_{\text{H}_2\text{O}}}{m\Delta F^0_{\text{CO}_2} + \frac{n}{2}\Delta F^0_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{109{,}28}{m\,94{,}26 + \frac{n}{2}54{,}64}. \tag{5}$$

Здесь $\Delta F^0_{\text{CO}_2} = -94{,}26$ *ккал/моль* — стандартная свободная энергия образования CO_2 из кислорода и углерода.

Таким образом, получаем

$$\Delta F^0_{\text{р}} = -109{,}29 - x\Delta F^0_{C_mH_n}. \tag{6}$$

Значения стандартных свободных энергий образования веществ ΔF^0_{298} были заимствованы из [19, 20].

При рассмотрении реакционной способности углеводородов использовались опубликованные работы по глубокому каталитическому окислению в условиях избытка кислорода, в которых:

1) приведены или могли быть рассчитаны из приведенных данных скорости окисления углеводородов при одинаковых условиях на одном и том же катализаторе;

2) состав катализатора существенно не изменялся при окислении различных углеводородов (обратное наблюдали в [14]);

3) значения скоростей окисления определены в стационарных условиях;

4) набор исследованных углеводородов достаточно велик, с тем, чтобы параметр ($-\Delta F^0_p$), выбранный для корреляции с реакционной способностью, изменялся в возможно больших пределах.

Этим требованиям наиболее полно удовлетворяют исследования, выполненные Аккомацо и Нобом [13] по каталитическому окислению метана, этана, пропана, циклопропана, этилена, пропилена, аллена, метилацетилена и ацетилена на катализаторе CuO/Al_2O_3; работа японских исследователей [5, 6] по окислению изобутилена, этилена, пропана, пропилена и ацетилена на нанесенных металлических и окисных катализаторах, большей частью на окислах переходных элементов, и наши исследования по окислению водорода [21] и метана [22] на окислах металлов IV-го периода.

Рис. 1. Реакционная способность и свободная энергия реакций глубокого окисления углеводородов $R = \sqrt{M} \times W^{300°C}_{10^{-3}\ атм}$ на катализаторе CuO/Al_2O_3 ($W^{300°C}_{10^{-3}\ атм}$ — скорость реакции окисления, $\frac{молекул\ C_mH_n}{г\ катализатора \cdot сек}$ при 300°C и парциальном давлении углеводорода 10^{-3} *атм* по данным [13]): *1* — метан, *2* — этан, *3* — пропан, *4* — пропилен, *5* — этилен, *6* — циклопропан; *7* — пропин, *8* — пропадиен, *9* — ацетилен

В работе [13] приведены данные, позволяющие рассчитать скорость реакции глубокого окисления углеводородов при температуре 300° С и парциальных давлениях 10^{-3} *атм* в молекулах углеводорода, реагирующих в 1 сек. на 1 *г* катализатора. Эти величины использовались для вычисления R по уравнению (1).

В [5, 6] указаны скорости окисления углеводородов при 300° С и концентрации 2 объем.%, выраженные в $\frac{моль\ C_mH_n}{м^2 \cdot сек}$ (для ацетилена — при 220°С). На основании этих данных, а также [21, 22] были рассчитаны скорости реакций окисления веществ в $\frac{молекул\ C_mH_n}{см^2 \cdot сек}$ (при 300°С и концентрациях 2 объем.%) и реакционная способность углеводородов.

На рис. 1 и 2 сопоставлена реакционная способность различных углеводородов в отношении глубокого окисления на окисных катализаторах со свободной энергией реакции. В полулогарифмических координатах выполняется линейная связь между указанными величинами (прямые проведены по методу наименьших квадратов). Существенно, что установленная закономерность справедлива для углеводородов, принадлежащих к различным классам: предельные, непредельные с двойными связями, циклические, ацетиленовые. Качественно найденной зависимости удовлетворяют также результаты, полученные Штейном и др. [12] по исследованию полного окисления ряда углеводородов на окисных катализаторах импульсным хроматографическим методом (нестационарным).

При сопоставлении реакционной способности углеводородов со свободной энергией реакции, отнесенной к единице условного продукта, получаются более отчетливые линейные корреляции с меньшим разбросом экспериментальных точек, чем при использовании свободных энергий, отнесенных к 1 *г-молю* окисляемого вещества или кислорода. Это подтверждается результатами статистической обработки данных по методам [23–25], приведенным в таблице.

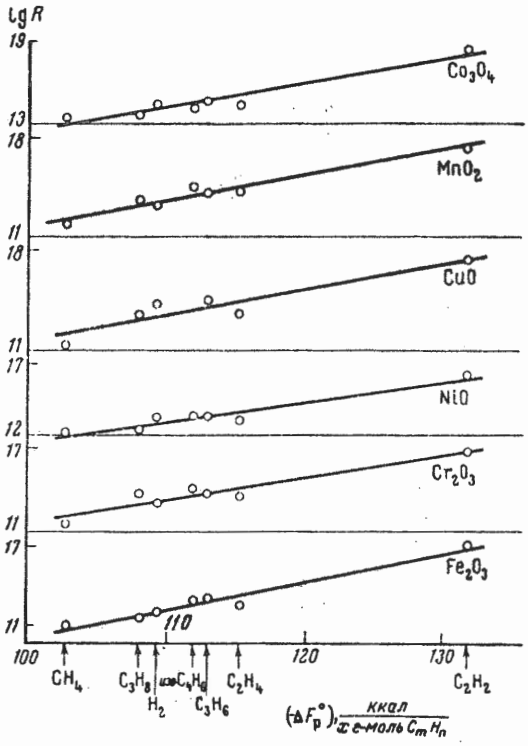


Рис. 2. Реакционная способность и свободная энергия реакций глубокого окисления углеводородов $R = \sqrt{M}\,W_{2\%}^{300°C}$ ($W_{2\%}^{300°C}$ — скорость реакции окисления, $\frac{молекул\ C_mH_n}{см^2 \cdot сек}$, при 300°С и концентрации углеводорода 2 объем. %) по данным [5,6,21,22]

В таблице приведены: значения свободных членов линейной регрессии (a); коэффициенты регрессии (b); коэффициенты корреляции (r), характеризующие глубину связи между коррелируемыми величинами ($-1 \leqslant r \leqslant 1$, при $r \approx 0$ — корреляция отсутствует), средние ошибки коэффициентов корреляции (m_r) ($m_r = \pm \frac{1-r^2}{\sqrt{n}}$, где n — число наблюдений); отношения r/m_r для оценки достоверности коэффициента корреляции (коэффициент корреляции считается достоверным, если выполняется условие $r/m_r \geqslant 4$); дисперсии D_i—средние из сумм квадратов отклонений от линии регрессии; отношения дисперсий (D_2/D_1, D_3/D_1), по которым судили существенны или нет различия корреляций: корреляция (1) будет существенно лучше (2) или (3), если D_2/D_1 или D_3/D_1 больше соответствующего критерия Фишера.

Значения критерия Фишера для уровня значимости 0,9 [26]:

$\Phi_{0,90}\ (7,7) = 2,78$ (окисление на CuO/Al_2O_3),
$\Phi_{0,90}\ (5,5) = 3,45$ (окисление на Cr_2O_3, MnO_2, Fe_2O_3, Co_3O_4, NiO).
$\Phi_{0,90}\ (4,4) = 4,11$ (окисление на CuO).

Как видно из таблицы, при коррелировании реакционной способности со свободной энергией, отнесенной к единице условного продукта, во всех случаях коэффициенты корреляций наибольшие ($r = 0,93 \div 0,98$), корреляции достоверны ($r/m_r > 4$), дисперсии — наименьшие. Корреляция реакционной способности со свободной энергией, отнесенной к 1 *молю* окисляемого вещества, отсутствует (кроме окисления на CuO/Al_2O_3; в этом случае имеет место антибатная зависимость). В большинстве случаев корреляция (1) существенно лучше (3) или (2).

Катализатор	Постоянные линейной регрессии		r	$\pm m_r$	$\frac{r}{m_r}$	D_i (i=1,2,3)	$\frac{D_2}{D_1}$	$\frac{D_3}{D_1}$	Корреляция *
	a	b							
CuO/Al_2O_3	3,868	0,12088	0,94	0,04	22,41	0,198			(1)
	0,947	0,16098	0,93	0,05	19,23	0,228	1,15	2,68	(2)
	21,491	—0,00976	—0,82	0,11	7,30	0,599			(3)
Cr_2O_3	—4,121	0,15772	0,94	0,04	22,75	0,308			(1)
	—4,135	0,16978	0,69	0,20	3,45	1,478	4,80	9,10	(2)
	13,809	—0,00025	—0,03	0,38	0,08	2,801			(3)
MnO_2	—6,594	0,18393	0,96	0,01	95,38	0,167			(1)
	—6,855	0,20029	0,72	0,18	3,95	1,717	10,27	20,20	(2)
	13,496	0,00207	0,23	0,36	0,63	3,377			(3)
Fe_2O_3	—9,385	0,19793	0,98	0,01	66,50	0,159			(1)
	—13,005	0,24728	0,83	0,12	7,01	1,279	8,02	25,27	(2)
	12,841	0,00053	0,05	0,38	0,14	4,078			(3)
Co_3O_4	—5,312	0,17859	0,95	0,02	21,16	0,217			(1)
	—10,964	0,24580	0,90	0,05	17,22	0,639	2,94	15,52	(2)
	15,241	—0,00100	—0,11	0,37	0,30	3,374			(3)
NiO	—3,044	0,14434	0,94	0,03	29,31	0,194			(1)
	—7,868	0,20110	0,90	0,04	20,95	0,260	1,14	11,68	(2)
	13,492	—0,00059	—0,08	0,38	0,02	0,270			(3)
CuO	—6,780	0,18426	0,93	0,05	19,22	0,628			(1)
	—11,812	0,24498	0,81	0,14	5,93	1,640	2,61	7,68	(2)
	13,747	0,00118	0,10	0,40	0,02	4,826			(3)

* Коррелирование реакционной способности углеводородов к глубокому окислению со свободной энергией реакции, отнесенной: (1) — к единице условного продукта, (2) — к 1 *г-молю* кислорода, (3) — к 1 *г-молю* углеводорода.

Таким образом, на основании установленной зависимости между реакционной способностью углеводородов в отношении глубокого окисления и свободной энергией реакции, отнесенной к единице условного продукта, можно предсказать ожидаемую скорость реакции окисления углеводорода на окисных катализаторах, для которых известны параметры уравнения регрессии.

Автор выражает глубокую благодарность Г. К. Борескову и В. Н. Бибину за обсуждение работы и ценные замечания.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. К. Боресков, В. В. Поповский, Кинетика и катализ, **2**, 657, 1961.
2. Г. К. Боресков, А. П. Дзисяк, Л. А. Касаткина, Кинетика и катализ, **4**, 388, 1963.
3. Г. И. Голодец, В. А. Ройтер, Укр. хим. ж., **29**, 667, 1963.
4. J. Kamuro, H. Jamoto, T. Kwan, Bull. Chem. Soc., Japan, **36**, 1532, 1963.
5. J. Moro-oka, A. Ozaki, J. Catalysis, **5**, 116, 1966.
6. J. Moro-oka, J. Morikawa, A. Ozaki, J. Catalysis, **7**, 23, 1967.
7. Г. К. Боресков, В. В. Поповский, В. А. Сазонов, IV Междунар. конгресс по катализу, Москва, 1968, препринт доклада № 33.
8. В. М. Х. Захтлер, Г. Я. Доргело, Я. Фаренфорт, Р. Я. Воорхеве, IV Междунар. конгресс по катализу, Москва, 1968, препринт доклада № 34.
9. В. А. Ройтер, Г. И. Голодец, Ю. И. Пятницкий, IV Междунар. конгресс по катализу, Москва, 1968, препринт доклада № 35.
10. Г. К. Боресков, В. А. Сазонов, В. В. Поповский, Докл. АН СССР, **176**, 1331, 1967.

11. В. А. Сазонов, В. В. Поповский, Г. К. Боресков, Кинетика и катализ, 9, 312, 1968.
12. K. C. Stein, J. J. Feenan, G. P. Thompson, J. F. Shultz, L. J. E. Hofer, R. B. Anderson, Ind. Eng. Chem., 52, 671, 1960.
13. M. A. Accomazzo, K. Nobe, Ind. Eng. Chem. Prov. Des. And. Dev., 4, 425, 1965.
14. Л. П. Шаповалова, Я. Б. Гороховатский, М. Я. Рубаник, Укр. хим. ж., 28, 1031, 1962.
15. Г. И. Голодец, Ю. И. Пятницкий, В. В. Гончарук, Теор. и эксперим. химия, 3, 830, 1967.
16. С. Глестон, К. Лейдлер, Г. Эйринг, Теория абсолютных скоростей реакции, Изд. иностр. лит., М., 1948.
17. B. J. Brönsted, K. J. Pederson, Z. phys. Chem., 108, 185, 1924.
18. В. А. Пальм, Основы количественной теории органических реакций, «Химия», Л., 1967.
19. Handbook of Chemistry and Physics, 37th. Chemical Rubber Publishing CO, Cleveland, Ohio, 1955.
20. Справочник химика, 1, Госхимиздат, Л.—М., 1962.
21. В. В. Поповский, Г. К. Боресков, Сб. Проблемы кинетики и катализа, 10, Изд-во АН СССР, М., 1960, стр. 67.
22. Т. В. Андрушкевич, В. В. Поповский, Г. К. Боресков, Кинетика и катализ, 6, 860, 1965.
23. Е. И. Пустыльник, Статистические методы анализа и обработки наблюдений, «Наука», М., 1968.
24. В. В. Налимов, Применение математической статистики при анализе вещества, Физматгиз, М., 1960.
25. Н. Л. Леонтьев, Техника статистических вычислений, «Лесная промышленность», М., 1966.
26. Л. Н. Большев, Н. В. Смирнов, Таблицы математической статистики, «Наука», М., 1965.

Поступила в редакцию
24 декабря 1968 г.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА ОКИСЛАХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ IV ПЕРИОДА

В. В. ПОПОВСКИЙ, Э. А. МАМЕДОВ, Г. К. БОРЕСКОВ

Институт катализа СО АН СССР, Новосибирск

Измерены и сопоставлены основные кинетические характеристики реакции каталитического окисления водорода на закиси никеля и процессов раздельного взаимодействия компонентов реакционной смеси с катализатором. Показано, что в стационарном состоянии скорости восстановления и реокисления закиси никеля равны и близки к скорости катализа.

Обобщены результаты исследования возможности стадийного протекания реакции каталитического окисления водорода на окислах металлов IV периода.

В предыдущих работах ([1-3]) путем сопоставления кинетических характеристик каталитической реакции и процессов раздельного взаимодействия компонентов реакционной смеси с катализатором показано, что каталитическое окисление водорода на окислах кобальта, меди, марганца, хрома, железа и цинка осуществляется через попеременное восстановление — окисление поверхности контакта. На окислах ванадия и титана возможен иной путь протекания реакции.

В настоящем сообщении содержатся результаты аналогичного исследования для закиси никеля, а также сделано обобщение результатов по другим окислам металлов IV периода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Закись никеля (NiO) черного цвета готовили термическим разложением углекислой соли при 400° С в токе кислорода в течение 6 час. Все измерения выполнены с использованием одной и той же навески катализатора 2,23 *г* зернением 0,5÷1,0 *мм*, удельная поверхность 45,0 $м^2/г$.

Кинетические исследования каталитической реакции и процессов восстановления катализатора водородом и последующего окисления его кислородом проводили в термостатированной циркуляционной установке по методике, изложенной ранее ([1]).

Каталитическое окисление водорода на закиси никеля изучали в интервале температур 147÷197° С, парциальных давлений водорода от 2 до 10 *тор* (30—150 *мм* дбф. ст.) и давлениях кислорода 200 и 300 *тор*. Результаты кинетических исследований представлены в табл. 1. Скорость окисления водорода на закиси никеля оказалась пропорциональной давлению водорода в степени 0,8 и не зависящей от концентрации кислорода. Энергия активации процесса равна 15 *ккал/моль*. Значения полученных кинетических характеристик хорошо согласуются со значениями соответствующих величин, найденными в работе ([4]).

Процессы восстановления закиси никеля водородом и последующего реокисления ее кислородом исследовали в атмосфере инертного газа — азота (давление 10 *тор*) в том же интервале температур и диапазоне давлений водорода и кислорода 50÷150 *мм* дбф. ст. (табл. 2 и 3).

Взаимодействие закиси никеля с водородом изучали после осуществления на катализаторе каталитической реакции окисления водорода, что позволяло сохранить перед восстановлением состояние поверхности окисла, близкое к стационарному в условиях реакции. Последнее существенно, поскольку исключает ошибку, обусловленную дополнительным поглощением водорода катализатором нестационарного состава при расчете степени восстановленности поверхности контакта и скорости восстановления по количеству израсходованного водорода ([1–3]). Баланс между количеством водорода, пошедшего на восстановление окисла и количеством образовавшейся воды составлял 72—84%, что можно считать удовлетворительным, учитывая невысокую точность определения воды по приросту давления в системе после размораживания ловушки. В отличие от остальных окислов ([1–3]), закись никеля после осуществления реакции окисления водорода выдерживали в атмосфере реакционной смеси при непрерывном падении концентрации водорода и сохранении избытка кислорода в течение не 3, а 15 мин. После этого окисел не поглощал кислород с заметной скоростью, но первоначально связанный водород оставался на катализаторе, вероятно, в окисленной форме. Степень восстановления поверхности (x) окисла в исходном перед восстановлением состоянии принимали равной нулю. На рис. 1 представлены зависимости от концентрации ($а$) и температуры ($б$) скорости восстановления при разных степенях восстановленности поверхности контакта. Порядок по водороду процесса восстановления закиси никеля равен 0,7÷÷0,8 и, как было установлено, не зависит ни от температуры, ни от количества удаленного с поверхности кислорода. Температурная зависимость скорости восстановления подчиняется уравнению Аррениуса (см. рис. 1). Численные значения энергии активации возрастают по мере удаления поверхностного кислорода. Снятие с поверхности закиси никеля кислорода, эквивалентного 2,8% монослоя, приводит к увеличению энергии активации восстановления с 13,9 до 18,6 *ккал/моль*. Скорость восстановления NiO водородом существенно зависит от содержания кислорода на поверхности окисла (рис. 2). Такая зависимость является следствием неоднородности кислорода поверхностного слоя окисла в отношении взаимодействия с водородом.

Таблица 1

Каталитическое окисление водорода на закиси никеля

(P_{O_2}=200 *тор*, n_{H_2}=0,8)

Температура опыта, °С	P_{H_2}, *мм* дбф. ст.	$W \cdot 10^3$, *см*³H_2/*м*²·*мин*
147	27	1,26
	55	2,10
	72*	2,80*
	102	3,50
172	30	3,50
	47	5,60
	62	6,30
	78*	7,00*
	117	10,50
197	34	9,80
	53	14,00
	66	15,40
	89	21,00
	124	26,95

* Опыты проведены при давлении кислорода в цикле 300 *тор*.

При восстановлении окислов водородом можно было предположить, что расходование водорода связано как с восстановлением окисла, так и с взаимодействием с газообразным кислородом, выделяющимся из пор катализатора или десорбируемым с его поверхности, в результате чего вычисленные значения скоростей восстановления оказываются завышенными. С целью проверки такой возможности на окиси меди был исследован процесс выделения кислорода из катализатора с помощью манометрической лампы ЛТ-2, предварительно откалиброванной по манометру Мак-Леода в диапазоне давлений 10^{-4}÷10^{-1} *мм* рт. ст. Эти опыты показали, что после трехминутного откачивания из цикла кислорода или реакционной смеси остаточное давление над катализато-

Восстановление закиси никеля водородом

x, % монослоя	P_{H_2}, мм дбф. ст.	$W_{восст} \cdot 10^3$, $\frac{см^3 H_2}{м^2 \cdot мин}$	n_{H_2}	x, % монослоя	P_{H_2}, мм дбф. ст.	$W_{восст} \cdot 10^3$, $\frac{см^3 H_2}{м^2 \cdot мин}$	n_{H_2}
При 147°С				При 172°С			
0	50	5,25		1,40	20	2,60	
0	75	8,40	0,8	1,40	30	4,40	
0	122	11,60		1,40	49	5,28	0,8
0,35	45	3,62		1,40	56	7,29	
0,35	70	6,40	0,8	1,40	105	10,63	
0,35	117	9,30		2,10	10	1,07	
0,70	40	2,45		2,10	20	1,69	
0,70	65	3,45	0,8	2,10	39	3,58	0,8
0,70	112	6,57		2,10	46	3,15	
1,40	30	0,93		2,10	95	6,06	
1,40	55	1,57	0,8	2,80	10	0,75	
1,40	102	2,90		2,80	29	1,44	0,8
2,10	20	0,46		2,80	36	2,06	
2,10	45	0,79	0,8	2,80	85	3,96	
2,10	92	1,76		При 197°С			
2,80	35	0,48		0	50	33,30	
2,80	82	1,11	0,8	0	78	52,80	0,7
При 172°С				0	124	67,50	
0	40	12,50		0,35	45	25,80	
0	50	15,60		0,35	73	36,80	0,8
0	69	20,60	0,7	0,35	119	48,90	
0	76	21,00		0,70	40	19,50	
0	125	30,15		0,70	68	25,80	0,7
0,35	35	10,20		0,70	114	38,40	
0,35	45	12,00		1,40	30	9,60	
0,35	64	14,40	0,7	1,40	58	14,55	0,8
0,35	71	17,40		1,40	104	25,80	
0,35	120	21,90		2,10	20	5,11	
0,70	30	7,54		2,10	48	9,84	0,8
0,70	40	8,10		2,10	94	17,25	
0,70	59	10,80	0,7	2,80	10	1,89	
0,70	66	13,56		2,80	38	6,00	0,8
0,70	115	17,40		2,80	84	11,70	

ром оставалось практически постоянным в течение 30 мин. Следовательно, заметного выделения кислорода из пор контакта не происходило.

В случае же возможного взаимодействия водорода с кислородом, десорбирующимся в объем с поверхности катализатора, скорости окисления водорода на исследованных окислах не должны превышать скорости изотопного обмена в молекулярном кислороде, поскольку последние определяются скоростями адсорбции — десорбции кислорода ([5]). Однако сравнение значений скоростей указанных процессов показывает, что каталитическое окисление водорода на изученных окислах протекает значительно быстрее гомомолекулярного обмена кислорода (табл. 4). Таким образом, найденные по количеству израсходованного водорода скорости являлись скоростями восстановления поверхности окислов и могли сопоставляться со скоростями катализа.

Результаты исследования процесса окисления восстановленной закиси никеля кислородом приведены в табл. 3. В интервале давлений кислорода 50—150 *мм* дбф. ст. установлен нулевой порядок по кислороду. Зависимость скорости реокисления NiO от количества снятого по-

верхностного кислорода передается степенной функцией вида

$$W_{\text{окисл}} = kx^n$$

где значение n меняется от 1,7 при 147° С до 1,4 при 197° С. Численные значения энергии активации процесса реокисления, рассчитанные из температурной зависимости начальных скоростей реакции, меняются в зависимости от содержания кислорода в поверхностном слое контакта: с увеличением степени восстановления поверхности NiO от 2,5 до 5% монослоя энергия активации реокисления снижается с 6,5 до 4 *ккал/моль*. Во время окисления восстановленного катализатора кислородом выделения воды в газовую фазу практически не наблюдалось.

Таблица 3

Окисление кислородом восстановленной закиси никеля

Температура опыта, °С	P_{O_2}, *мм* дбф. ст.	x, % монослоя	$W_{\text{окисл}} \cdot 10^1$, *см* O_2/*л*·*мин*
147	81	0	0
	79	2,59	3,75
	79	3,22	6,30
	80	4,27	9,75
172	79	0	0
	80	2,80	7,65
	80	3,50	8,90
	54	3,57	9,90
	146	4,69	15,60
	79	5,18	19,20
	80	6,44	24,60
197	80	0	0
	82	3,50	13,50
	81	5,46	24,90
	81	6,79	34,70

Следует отметить, что окисление поверхности окислов, в том числе и закиси никеля, непосредственно после восстановления (рис. 3, сплошная кривая) протекает значительно быстрее, чем окисление образцов той же степени восстановления, но полученной частичным окислением более сильно восстановленных состояний (рис. 3, пунктирные кривые). Причем, как правило, чем глубже восстановлен катализатор, тем значительнее расхождения в скоростях реокисления, соответствующих определенной степени восстановленности поверхности. Это несоответствие можно объяснить, предполагая, что для поглощения кислорода требуется образование определенных поверхностных структур. Возникновение на поверхности мест, способных поглощать кислород, происходит с определенной скоростью при восстановлении водородом, и эти места исчезают при взаимодействии с кислородом. Можно полагать, что число таких мест мало, вероятность их появления на свежевосстановленной поверхности больше, чем на поверхности уже подвергшейся окислению, и поэтому начальная скорость окисления при равных степенях восстановления выше.

Таблица 4

Окисление водорода при 300°С

Окисел	$W_{C_{H_2}} = 0{,}33$ *ммоль/л*, $\frac{\text{молекул } O_2}{\text{см}^2 \cdot \text{сек}}$		n_{H_2} [4]	n_{H_2}	E [4]	E	Скорость гомомолекулярного обмена [8] K, $\frac{\text{молекул } O_2}{\text{см}^2 \cdot \text{сек}}$ ($P_{O_2} = 200$ *тор*)
	$P_{O_2} = 750$ *тор*	$P_{O_2} = 200$ *тор*			*ккал/моль*		
TiO_2	$8{,}65 \cdot 10^7$	$1{,}85 \cdot 10^8$	0,8	1,0	21	22	$2{,}61 \cdot 10^6$
V_2O_5	$9{,}10 \cdot 10^9$	$1{,}52 \cdot 10^9$	0,8	1,0	18	21	$1{,}50 \cdot 10^8$
V_2O_5	$0{,}81 \cdot 10^9$ [6]	—	1,0 [6]	—	22[6]	—	—
Cr_2O_3	$2{,}0 \cdot 10^{12}$	$2{,}53 \cdot 10^{12}$	0,5	0,6	17	20	$3{,}03 \cdot 10^{10}$
MnO_2	$1{,}10 \cdot 10^{13}$ [7]	$7{,}57 \cdot 10^{12}$	1,0[7]	1,0	14[7]	13	$3{,}77 \cdot 10^{12}$
Fe_2O_3	$2{,}91 \cdot 10^{11}$	$6{,}82 \cdot 10^{11}$	0,6	0,7	15	19	$2{,}97 \cdot 10^{10}$
Co_3O_4	$5{,}50 \cdot 10^{13}$	$1{,}47 \cdot 10^{14}$	1,0	0,7	11	13	$9{,}43 \cdot 10^{13}$
NiO	$1{,}79 \cdot 10^{12}$	$7{,}18 \cdot 10^{12}$	1,0	0,8	14	15	$1{,}10 \cdot 10^{12}$
CuO	$2{,}20 \cdot 10^{13}$	$9{,}47 \cdot 10^{13}$	1,0	0,7	13	15	$1{,}11 \cdot 10^{12}$
ZnO	$3{,}85 \cdot 10^{10}$	$1{,}21 \cdot 10^{10}$	0,7	0,7	24	22	$2{,}36 \cdot 10^9$

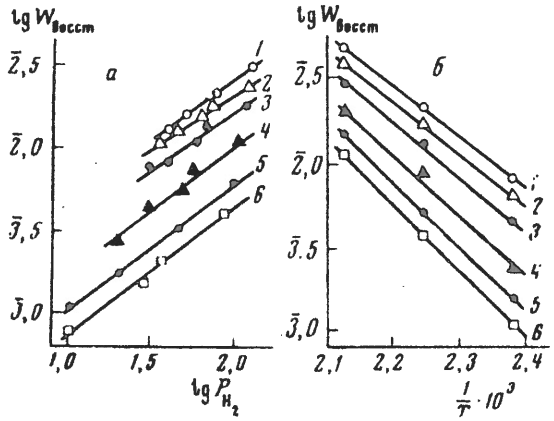


Рис. 1. Зависимость скорости восстановления закиси никеля от давления водорода при 172° С (*а*) и от температуры при P_{H_2} =80 *мм* дбф. ст. (*б*) при разных степенях восстановления *x*, % монослоя: *1* — 0; *2* — 0,35; *3* — 0,70; *4* — 1,40; *5* — 2,10; *6* — 2,80

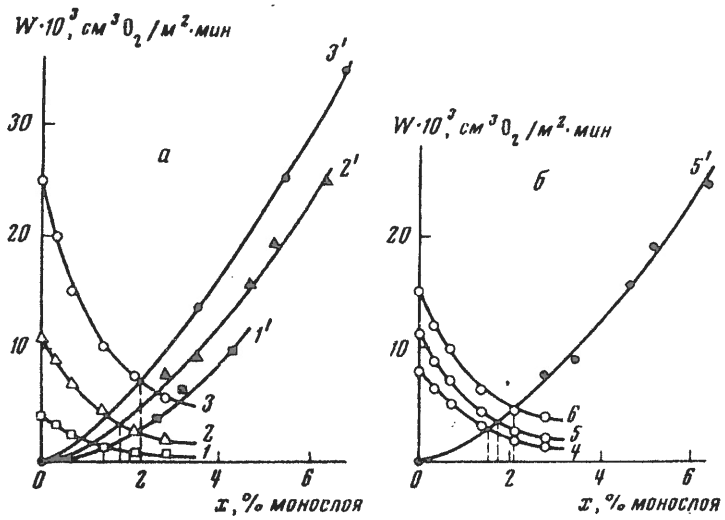


Рис. 2. Зависимость скоростей восстановления *1* — *6* и реокисления (*1'* — *3'* и *5'*) закиси никеля от количества удаленного поверхностного кислорода при $P_{H_2} = P_{O_2}$ = 80 *мм* дбф. ст. и различных температурах (*а*): *1*, *1'* — 147°С; *2*, *2'* — 172°С; *3*, *3'* — 197°С; при различных давлениях водорода и кислорода и температуре 172°С (*б*): *4* — P_{H_2} = = 50 *мм* дбф. ст.; *5*, *5'* — $P_{H_2} = P_{O_2}$ = 80 *мм* дбф. ст.; *6* — P_{H_2} = = 125 *мм* дбф. ст.

Таким образом, процесс окисления окислов не является симметричным процессу восстановления водородом; скорость поглощения кислорода определяется скоростью образования на поверхности окисла мест, способных поглощать кислород. В условиях катализа образующиеся структуры быстро взаимодействуют с кислородом. Поэтому при изучении стадийности реакций следует сопоставлять скорости каталитической реакции с начальными скоростями окисления катализаторов, соответствующими стационарному состоянию поверхности.

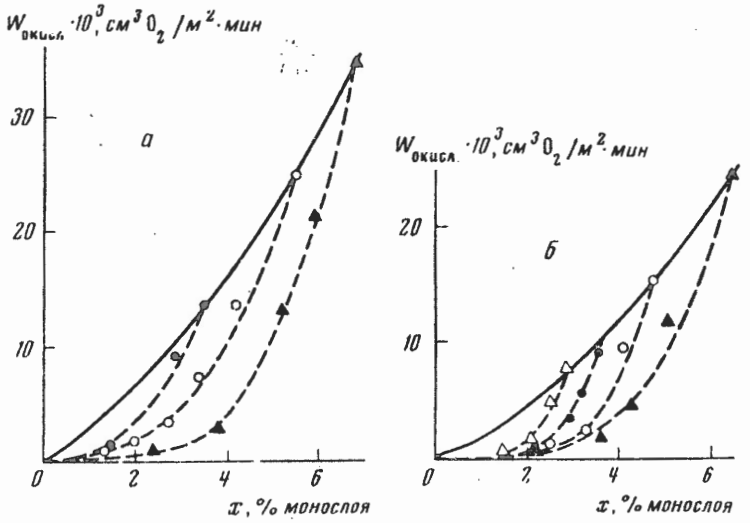


Рис. 3. Зависимость скорости окисления кислородом (P_{O_2} = =80 *мм* дбф. ст.) восстановленной закиси никеля от содержания кислорода в поверхностном слое окисла при 197° С (*а*) и 172° С (*б*)

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как отмечалось ранее ([2, 3]) при справедливости стадийной схемы реакции окисления водорода на окисном катализаторе скорости этапов восстановления и окисления, измеренные вдали от стационарного состояния, при приближении к нему должны стать равными и близкими к скорости каталитической реакции, а содержание кислорода на поверхности соответствовать стационарному состоянию контакта. В случае одностадийного (ассоциативного) механизма процесса скорость катализа может не совпадать со скоростями взаимодействия водорода и кислорода с катализатором стационарного состава. Таким образом, заключение о стадийном протекании реакции делается на основе сравнения скоростей каталитической реакции и процессов восстановления катализатора водородом и реокисления кислородом.

Рис. 2 иллюстрирует зависимости скоростей окисления (начальных) и восстановления закиси никеля от количества удаленного с поверхности кислорода. Скорости стадий в точках пересечения, т. е. при определенных степенях восстановления поверхности контакта, были сопоставлены со скоростями каталитической реакции, найденными независимым способом. Результаты суммированы в табл. 5, в которой, кроме данных исследования закиси никеля, приведены результаты предыдущих наших работ ([1–3]). Как видно из этой таблицы, за исключением окислов ванадия и титана, скорости каталитического окисления водорода близки к скоростям этапов восстановления-окисления при стационарном состоянии поверхности для всех исследованных катализаторов. В случае пятиокиси ванадия и двуокиси титана скорости катализа превосходят скорости восстановления-окисления контакта в стационарном состоянии соответственно в 1,8 и 7 раз.

Таким образом, можно заключить, что каталитическое окисление водорода на окислах кобальта, меди, марганца, никеля, хрома, железа и цинка протекает при непосредственном участии кислорода поверхности катализатора по стадийному окислительно-восстановительному механизму. В этом случае должны совпадать скорости и кажущиеся энергии активации отдельных этапов со скоростью и наблюдаемой энергией активации каталитической реакции. В ранее опубликованных рабо-

Таблица 5

Оксид*	Температура, °С	$x_{стац}$, % монослоя	$W \cdot 10^3$, $см^2O_2/м^2 \cdot мин$		E, ккал/моль		n_{H_2}	
			катализ ($P_{H_2}=6.2$ тор; $P_{O_2}=200$ тор)	восстановление-окисление ($P_{H_2}=P_{O_2}=6,2$ тор)	катализ	восстановление-окисление	катализ	восстановление
Co_3O_4 (50—120°С)	75	1,50	2,08	1,97	13	13	0,7	0,6
CuO (85—126°С)	112	0,60	4,15	3,60	15	13	0,7	0,6
MnO_2 (100—137°С)	122	2,85	1,04	0,87	13	15	0,9	0,7
NiO (147—197°С)	172	1,75	3,80	3,30	15	14	0,8	0,6
Cr_2O_3 (185—236°С)	226	2,40	4,36	4,90	20	19	0,6	0,6
Fe_2O_3 (200—279°С)	250	1,30	3,38	3,31	19	19	0,7	0,7
ZnO (300—350°С)	320	0,09	0,45	0,38	22	16	0,7	0,6
V_2O_5 (420—470°С)	440	1,35	1,24	0,70	21	24	1,0	1,0
TiO_2 (470—520°С)	520	0,29	0,79	0,11	23	~24	1,0	1,0

* Порядок по кислороду для процессов катализа и окисления $n_{O_2}=0$; для MnO_2 (процесс окисления) равен 0,2.

тах ([1–3]) указывалось, что при практически равных скоростях энергии активации реокисления существенно меньше энергий активации процессов катализа и восстановления (последние близки между собой). Это несоответствие кажущееся и объясняется различием в условиях определения температурных зависимостей скоростей процессов. Наблюдаемая скорость реакции каталитического окисления водорода при постоянном составе реакционной смеси является функцией температуры (T) и концентрации кислородных вакансий в поверхностном слое окисла (x). В соответствии с этим кажущаяся энергия активации равна

$$-E_{кат} = \frac{d \ln W_{кат}}{d\left(\frac{1}{RT}\right)} = \left(\frac{\partial \ln W_{кат}}{\partial\left(\frac{1}{RT}\right)}\right)_x + \left(\frac{\partial \ln W_{кат}}{\partial x}\right)_T \frac{dx}{d\left(\frac{1}{RT}\right)}$$

т. е. включает слагаемое, характеризующее изменение с температурой стационарного содержания кислорода в поверхностном слое окисла. Определение же температурной зависимости скоростей восстановления окислов водородом и реокисления кислородом проводили в условиях одинакового состава газа и постоянства степеней восстановленности поверхности ([1–3]). Поэтому, приведенные ранее ([1–3]) энергии активации процессов восстановления и окисления при фиксированных значениях x не содержали члена, отражающего изменение с температурой стационарного содержания кислорода на поверхности окислов. Последнее легко учесть, используя для вычисления кажущихся энергий активации значения скоростей окисления-восстановления в точках пересечения кривых $W_{восст}$—x и $W_{окисл}$—x при разных температурах (рис. 2, *а*). Аналогично, кинетические порядки по соответствующим компонентам, определенные по точкам пересечения кривых окисления-восстановления при различных давлениях кислорода и водорода соответственно (рис. 2, *б*), должны совпадать с найденными порядками реакции по этим же компонентам. Подробный разбор данного вопроса сделан в работе ([9]). Действительно, рассчитанные указанным способом кажу-

щиеся энергии активации и порядки по водороду и кислороду, приведенные в табл. 5, оказались близкими к соответствующим величинам каталитической реакции.

Близость значений скоростей каталитической реакции и скоростей стадий восстановления-окисления в точках пересечения кривых $W_{восст}$—x и $W_{окисл}$—x для изученных окислов, за исключением V_2O_5 и TiO_2, указывает на то, что стационарное состояние катализатора соответствует точке пересечения кривых, отражающих зависимости скоростей восстановления и окисления катализаторов от количества удаленного кислорода, а не исходному состоянию контакта, предшествующему восстановлению, для которого характерно бо́льшее содержание кислорода в поверхностном слое окисла. Сделанный вывод подтверждается также следующими фактами: скорости восстановления окислов в исходном состоянии несколько превышают скорости катализа; процесс окисления исследованных окислов в исходном состоянии отсутствует.

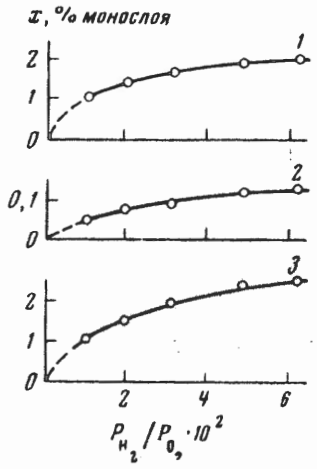


Рис. 4. Зависимость степени восстановления окислов (x) в стационарном состоянии от состава реакционной смеси: *1* — NiO, 172° С; *2* — ZnO, 320° С; *3* — MnO_2, 101° С

Стационарное содержание кислорода на поверхности окислов определяется условиями протекания катализируемого процесса — температурой и составом реакционной смеси. На рис. 2 показана зависимость степени восстановления закиси никеля в условиях стационарно протекающей реакции от температуры. Повышение последней, например, от 172 до 197° С приводит к увеличению степени восстановления поверхности катализатора примерно в 1,5 раза. Аналогичные зависимости получены и для других окислов. Увеличение концентрации газа-восстановителя (водорода) в реакционной смеси также вызывает повышение степени восстановленности поверхности окисных катализаторов в стационарном состоянии (рис. 4).

Результаты исследования окислов ванадия и титана не позволяют сделать утверждение о стадийном протекании реакции окисления водорода на этих окислах как единственном пути реакции, поскольку скорость катализа превышает скорость восстановления-окисления. Так как каталитическую активность этих окислов определяли при сравнительно высоких температурах (420—520° С), не исключена была возможность гетерогенно-гомогенного протекания процесса, что и могло быть причиной повышенной наблюдаемой скорости каталитической реакции. Однако специально поставленные опыты по определению каталитической активности с варьированием свободного объема над слоем катализатора в 2÷3 раза не привели к заметному изменению скорости реакции, что свидетельствует об отсутствии гомогенной стадии протекания процесса.

С другой стороны относительно легкая восстанавливаемость небольшой части поверхности этих окислов указывает на возможность участия кислорода поверхности в каталитической реакции и в условиях катализа не исключена некоторая восстановленность поверхности. Тот факт, что величины энергии активации каталитической реакции окисления водорода на окислах ванадия и титана близки к значениям энергий активации процессов восстановления-окисления поверхности этих окислов, вычисленным из температурной зависимости скоростей в точках пересечения кривых восстановления-окисления, позволяет высказать предположение, что на окислах ванадия и титана параллельно стадий-

щиеся энергии активации и порядки по водороду и кислороду, приведенные в табл. 5, оказались близкими к соответствующим величинам каталитической реакции.

Близость значений скоростей каталитической реакции и скоростей стадий восстановления-окисления в точках пересечения кривых $W_{восст}$—x и $W_{окисл}$—x для изученных окислов, за исключением V_2O_5 и TiO_2, указывает на то, что стационарное состояние катализатора соответствует точке пересечения кривых, отражающих зависимости скоростей восстановления и окисления катализаторов от количества удаленного кислорода, а не исходному состоянию контакта, предшествующему восстановлению, для которого характерно бóльшее содержание кислорода в поверхностном слое окисла. Сделанный вывод подтверждается также следующими фактами: скорости восстановления окислов в исходном состоянии несколько превышают скорости катализа; процесс окисления исследованных окислов в исходном состоянии отсутствует.

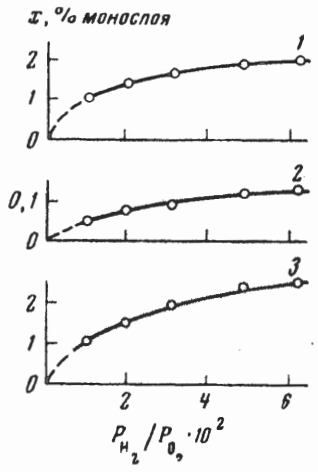


Рис. 4. Зависимость степени восстановления окислов (x) в стационарном состоянии от состава реакционной смеси: *1* — NiO, 172° С; *2* — ZnO, 320° С; *3* — MnO_2, 101° С

Стационарное содержание кислорода на поверхности окислов определяется условиями протекания катализируемого процесса — температурой и составом реакционной смеси. На рис. 2 показана зависимость степени восстановления закиси никеля в условиях стационарно протекающей реакции от температуры. Повышение последней, например, от 172 до 197° С приводит к увеличению степени восстановления поверхности катализатора примерно в 1,5 раза. Аналогичные зависимости получены и для других окислов. Увеличение концентрации газа-восстановителя (водорода) в реакционной смеси также вызывает повышение степени восстановленности поверхности окисных катализаторов в стационарном состоянии (рис. 4).

Результаты исследования окислов ванадия и титана не позволяют сделать утверждение о стадийном протекании реакции окисления водорода на этих окислах как единственном пути реакции, поскольку скорость катализа превышает скорость восстановления-окисления. Так как каталитическую активность этих окислов определяли при сравнительно высоких температурах (420—520° С), не исключена была возможность гетерогенно-гомогенного протекания процесса, что и могло быть причиной повышенной наблюдаемой скорости каталитической реакции. Однако специально поставленные опыты по определению каталитической активности с варьированием свободного объема над слоем катализатора в 2÷3 раза не привели к заметному изменению скорости реакции, что свидетельствует об отсутствии гомогенной стадии протекания процесса.

С другой стороны относительно легкая восстанавливаемость небольшой части поверхности этих окислов указывает на возможность участия кислорода поверхности в каталитической реакции и в условиях катализа не исключена некоторая восстановленность поверхности. Тот факт, что величины энергии активации каталитической реакции окисления водорода на окислах ванадия и титана близки к значениям энергий активации процессов восстановления-окисления поверхности этих окислов, вычисленным из температурной зависимости скоростей в точках пересечения кривых восстановления-окисления, позволяет высказать предположение, что на окислах ванадия и титана параллельно стадий-

ному механизму реализуется одностадийный путь катализа, причем ассоциативный механизм становится возможным на восстановленной поверхности окислов благодаря стадийному процессу и инициируется им. Известны случаи ([5]) так называемого низкотемпературного гомомолекулярного обмена кислорода, протекающего с большими скоростями при низких температурах на поверхностях окислов, частично восстановленных прогревом в вакууме, без непосредственного участия кислорода окислов в актах обмена. Таким образом, оба механизма — стадийный окислительно-восстановительный и одностадийный (ассоциативный) могут быть взаимосвязанными.

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. А. Мамедов, В. В. Поповский, Г. К. Боресков, Кинетика и катализ, 10, 852, 1969.
2. Э. А. Мамедов, В. В. Поповский, Г. К. Боресков, Кинетика и катализ, 11, 969, 1970.
3. Э. А. Мамедов, В. В. Поповский, Г. К. Боресков, Кинетика и катализ, 11, 979, 1970.
4. В. В. Поповский, Г. К. Боресков, Сб. Проблемы кинетики и катализа, 10, Изд-во АН СССР, 1960, стр. 67.
5. Г. К. Боресков, Л. А. Касаткина, Успехи химии, 37, 1462, 1968.
6. В. А. Ройтер, В. А. Юза, Кинетика и катализ, 3, 343, 1962.
7. Б. П. Брунс, Докт. дисс., Физ.-хим. ин-т им. Л. Я. Карпова, М., 1955.
8. А. П. Дзисяк, Г. К. Боресков, Л. А. Касаткина, Кинетика и катализ, 3, 81, 1962.
9. Г. К. Боресков, В. В. Поповский, Э. А. Мамедов, Докл. АН СССР, 197, 373, 1971.

Поступила в редакцию
18 августа 1970 г.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГЛУБОКОГО ОКИСЛЕНИЯ ВЕЩЕСТВ НА ТВЕРДЫХ ОКИСНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

В. В. ПОПОВСКИЙ

Институт катализа СО АН СССР, Новосибирск

Сделано обобщение результатов исследований каталитических реакций глубокого окисления углеводородов и некоторых других реакций, протекающих на поверхности окислов металлов IV периода и их бинарных соединений шпинельной структуры.

Показано, что каталитическая активность окислов определяется энергией связи кислорода на поверхности и коррелирует со свободной энергией процесса выделения кислорода из поверхностного слоя.

Рассмотрен вопрос об относительной реакционной способности углеводородов в реакции глубокого каталитического окисления на окисных катализаторах. Найдено, что реакционная способность углеводорода тем больше, чем меньше средняя энергия одной связи в углеводороде, а также чем больше свободная энергия реакции.

В настоящее время общее решение центральной проблемы в катализе — проблемы предвидения каталитического действия — не может быть дано. Строгое решение проблемы предвидения, т. е. теоретического предсказания катализатора для данной реакции, возможно на основе методов квантовой механики, допускающих в принципе расчет вероятности образования активированных комплексов стадий каталитической реакции, но сложность задачи не позволяет решить ее сейчас расчетным путем. Поэтому необходим поиск приближенных методов, в первую очередь основанных на рассмотрении взаимодействия реагирующих веществ с катализатором, энергий связей, разрывающихся или образующихся при превращении активированных комплексов. Поскольку характер и формы промежуточного химического взаимодействия при катализе могут быть разнообразными, приближенные методы по необходимости ограничиваются отдельными классами реакций и катализаторов. В данной работе рассмотрены реакции с участием кислорода, преимущественно процессы глубокого окисления углеводородов на окислах металлов IV периода и некоторых бинарных соединениях шпинельной структуры.

Проблему предвидения каталитического действия целесообразно разделить на две части и искать, во-первых, общее свойство окисных катализаторов, определяющее их каталитическое действие в отношении реакции окисления данного вещества, и во-вторых, пытаться выяснить закономерности, определяющие относительную реакционную способность углеводородов в реакции глубокого окисления на окислах. Такой подход требует постановки систематических и широких исследований как в части катализаторов, так и набора реакций. Выполненные исследования каталитических свойств твердых окисных катализаторов ([1–12]) позволяют сделать обобщение и рассмотреть проблему предвидения каталитического действия в указанных выше аспектах. В табл. 1 и 2 дана сводка кинетических характеристик реакций глубокого окисления веществ с использованием катализаторов на основе окислов металлов IV периода.

Таблица

Каталитическая активность окислов металлов IV периода в отношении реакций полного окисления
(W — скорость реакции, *молекул/см²·сек*; E, *ккал/моль*; n — порядок реакций)

Окисляемое вещество	Кинетические характеристики	Окисел								
		TiO_2	V_2O_5	Cr_2O_3	MnO_2	Fe_2O_3	Co_3O_4	NiO	CuO	ZnO
Водород ([1, 2])*	$W^{300°}_{H_2=1\%}$	$2{,}2\cdot10^{8}$	$2{,}3\cdot10^{10}$	$4{,}6\cdot10^{12}$	$3{,}0\cdot10^{13}$	$7{,}0\cdot10^{11}$	$1{,}5\cdot10^{14}$	$4{,}9\cdot10^{12}$	$6{,}0\cdot10^{13}$	$9{,}5\cdot1$
	E	21	18	17	14	15	11	14	13	24
	n_{H_2}	0,8	0,8	0,5	1,0	0,6	1,0	1,0	1,0	0,7
Метан ([3, 4])**	$W^{300°}_{CH_4=1\%}$	$4{,}7\cdot10^{7}$	—	$4{,}7\cdot10^{10}$	$1{,}2\cdot10^{11}$	$3{,}5\cdot10^{10}$	$4{,}3\cdot10^{12}$	$2{,}4\cdot10^{11}$	$3{,}4\cdot10^{10}$	$7{,}5\cdot1$
	E	30	—	27	19	29	18	25	25	31
	n_{CH_4}****	0	—	1,0	0,7	0,6	0,8	0,5	0,6	1,0
Бензол ([5])	$W^{300°}_{C_6H_6=1\%,\ H_2O=0{,}5\%}$	$6{,}4\cdot10^{11}$	$3{,}0\cdot10^{11}$	$2{,}2\cdot10^{12}$	$8{,}4\cdot10^{12}$	$1{,}1\cdot10^{11}$	$1{,}2\cdot10^{14}$	$1{,}2\cdot10^{12}$	$7{,}2\cdot10^{13}$	$1{,}9\cdot1$
	E	28	28	34	29	50	46	33	36	43
	$n_{C_6H_6}$	1,0	0,8	0,5	0,5	0,6	0,5	0,6	0,5	0,9
	n_{H_2O}	—0,3	—	—0,2	—0,3	—1,0	—0,7	—0,3	—0,2	—0,8
Аллен ([6])	$W^{300°}_{C_3H_4=1\%}$	$3{,}2\cdot10^{11}$	$3{,}9\cdot10^{11}$	$4{,}9\cdot10^{12}$	$2{,}9\cdot10^{14}$	$1{,}6\cdot10^{13}$	$2{,}9\cdot10^{14}$	$2{,}9\cdot10^{13}$	$6{,}0\cdot10^{14}$	$3{,}2\cdot1$
	E	—	—	20	—	—	26	—	—	—
	$n_{C_3H_4}$	0,4	0,4	0,1	0,9	0,5	0,3	0,3	0,8	0,3
Ацетилен ([7])	$W^{300°}_{C_2H_2=1\%}$	$2{,}8\cdot10^{11}$	$1{,}2\cdot10^{10}$***	$7{,}4\cdot10^{12}$	$7{,}1\cdot10^{13}$	$1{,}1\cdot10^{13}$	$8{,}5\cdot10^{14}$	$1{,}0\cdot10^{14}$	$7{,}2\cdot10^{14}$	$2{,}2\cdot1$
	E	26	—	25	19	36	13	37	11	35
	$n_{C_2H_2}$	0,5	—	0,7	0,6	0,6	1,0	0,6	0,9	0,5

* Данные для Cr_2O_3, полученной из гидроокиси.
** Уточненные данные ([4]).
*** Концентрация ацетилена 1,3 объемн.%.
**** Порядки реакций окисления углеводородов по CO_2 близки к нулевым.

Каталитическая активность шпинелей при 300° С

Реакция и кинетические характеристики	Кобальтит (*)						
	Mg	Ca	Mn	Co	Ni	Cu	Zn
Гомомолекулярный обмен кислорода							
$K_{P_{O_2}=10\ тор}$, $\frac{молекул\ O_2}{см^2 \cdot сек}$	$7{,}3 \cdot 10^{11}$	$8{,}3 \cdot 10^{11}$	$6{,}6 \cdot 10^{9}$	$2{,}7 \cdot 10^{13}$	$1{,}9 \cdot 10^{12}$	$2{,}6 \cdot 10^{13}$	$4{,}4 \cdot 10^{12}$
E, ккал/моль	18	9	17	16	21	25	18
n_{O_2}	0,5	—	0,5	0,4	0,4	0,5	0,5
Окисление водорода							
$W_{H_2=1\%}$, $\frac{молекул\ H_2}{см^2 \cdot сек}$	$6{,}0 \cdot 10^{13}$	$7{,}3 \cdot 10^{13}$	$5{,}2 \cdot 10^{12}$	$1{,}3 \cdot 10^{14}$	$1{,}5 \cdot 10^{14}$	$4{,}8 \cdot 10^{14}$	$9{,}4 \cdot 10^{13}$
E, ккал/моль	11	11	12	10	17	15	14
n_{H_2}	0,5	0,6	0,5	0,4	0,7	0,5	0,7
Окисление метана							
$W_{CH_4=1\%}$, $\frac{молекул\ CH_4}{см^2 \cdot сек}$	$2{,}5 \cdot 10^{11}$	$2{,}9 \cdot 10^{9}$	$5{,}5 \cdot 10^{10}$	$3{,}7 \cdot 10^{12}$	$1{,}4 \cdot 10^{12}$	$1{,}4 \cdot 10^{12}$	$8{,}0 \cdot 10^{112}$
E, ккал/моль	27	29	28	16	24	21	16
n_{CH_4}	0,8	0,6	0,9	0,9	0,7	0,9	0,9

Реакция и кинетические характеристики	Хромит (*)						
	Mg	Fe	Mn	Co	Ni	Cu	Zn
Гомомолекулярный обмен кислорода							
$K_{P_{O_2}=10\ тор}$, $\frac{молекул\ O_2}{см^2 \cdot сек}$	$9{,}8 \cdot 10^{9}$	$1{,}3 \cdot 10^{9}$	$3{,}3 \cdot 10^{9}$	$2{,}0 \cdot 10^{9}$	$1{,}7 \cdot 10^{9}$	$6{,}2 \cdot 10^{9}$	$1{,}3 \cdot 10^{9}$
E. ккал/моль	29	33	32	34	34	37	35
n_{O_2}	0,4	0,2	0,5	0,3	0,3	0,4	0,0
Окисление водорода							
$W_{H_2=1\%}$, $\frac{молекул\ H_2}{см^2 \cdot сек}$	$5{,}8 \cdot 10^{11}$	$4{,}0 \cdot 10^{11}$	$1{,}5 \cdot 10^{12}$	$1{,}8 \cdot 10^{12}$	$4{,}2 \cdot 10^{12}$	$2{,}8 \cdot 10^{13}$	$1{,}7 \cdot 10^{12}$
E, ккал/моль	16	15	16	15	14	13	19
n_{H_2}	0,6	0,5	0,5	0,5	0,5	0,8	0,6
Окисление метана							
$W_{CH_4=1\%}$, $\frac{молекул\ CH_4}{см^2 \cdot сек}$	$1{,}3 \cdot 10^{11}$	$1{,}1 \cdot 10^{11}$	$6{,}5 \cdot 10^{10}$	$5{,}5 \cdot 10^{11}$	$1{,}3 \cdot 10^{11}$	$1{,}8 \cdot 10^{10}$	$1{,}6 \cdot 10^{11}$
E, ккал/моль	22	19	27	21	22	23	15
n_{CH_4}	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0

Таблица 2 (окончание)

Реакция и кинетические характеристики	Феррит[10, 11, 12]						
	Mg	Cd	Mn	Co	Ni	Cu	Zn
Гомомолекулярный обмен кислорода							
$K_{P_{O_2}=10\ тор}$, $\frac{молекул\ O_2}{см^2 \cdot сек}$	$9{,}1 \cdot 10^9$	$7{,}2 \cdot 10^9$	$1{,}6 \cdot 10^{11}$	$2{,}3 \cdot 10^{10}$	$1{,}5 \cdot 10^{10}$	$1{,}4 \cdot 10^9$	$7{,}2 \cdot 10^9$
E, ккал/моль	19	24	24	26	23	34	24
n_{O_2}	1,0	1,0	0,5	0,5	1,0	1,0	1,0
Окисление водорода							
$W_{H_2=1\%}$, $\frac{молекул\ H_2}{см^2 \cdot сек}$	$2{,}4 \cdot 10^{11}$	$2{,}5 \cdot 10^{13}$	$1{,}5 \cdot 10^{12}$	$6{,}2 \cdot 10^{11}$	$1{,}4 \cdot 10^{12}$	$5{,}2 \cdot 10^{12}$	$9{,}6 \cdot 10^{11}$
E, ккал/моль	20	17	18	15	17	16	16
n_{H_2}	0,6	0,7	0,7	0,6	0,6	0,7	0,4
Окисление метана							
$W_{CH_4=1\%}$, $\frac{молекул\ CH_4}{см^2 \cdot сек}$	$3{,}2 \cdot 10^9$	$8{,}9 \cdot 10^9$	$3{,}4 \cdot 10^9$	$1{,}5 \cdot 10^{10}$	$1{,}5 \cdot 10^{10}$	$5{,}9 \cdot 10^9$	$3{,}6 \cdot 10^9$
E, ккал/моль	29	29	24	26	29	26	29
n_{CH_4}	0,5	0,6	1,0	0,4	0,5	0,5	0,5

Каталитическая активность и энергия связи поверхностного кислорода окислов

В настоящее время общепринятой является концепция, согласно которой каталитическая активность окисных катализаторов в реакциях полного окисления определяется энергией связи кислорода на поверхности окислов ([9, 13–26]). Различие в подходах исследователей заключается лишь в выборе величин для характеристики энергии связи кислорода.

Для примера, иллюстрирующего правильность данного подхода, приведен рис. 1, на котором каталитическая активность сопоставлена с прочностью связи кислорода на поверхности окислов. В качестве меры прочности связи использованы начальные теплоты десорбции кислорода после стандартной обработки окислов, найденные из температурной зависимости давления кислорода над ними в бивариантной области, в которой удаление кислорода еще не приводит к появлению новой фазы ([27, 28]). Линейная зависимость между указанными величинами справедлива как для простых окислов переходных и непереходных элементов, так и для более сложных окисных катализаторов-шпинелей в процессах глубокого окисления (рис. 1, *а*) и других реакциях с участием кислорода (рис. 1, *б*).

В более ранних работах ([14, 15]), в которых каталитическая реакция окисления ошибочно ([29]) рассматривалась слагающейся из ряда последовательных стадий фазовых превращений в окисных катализаторах при взаимодействии с окисляемым веществом и кислородом, прочность связи характеризовалась упругостью диссоциации окислов при фазовых переходах. Однако было показано отсутствие корреляции каталитической активности окислов переходных металлов в реакциях окисления водорода и изотопного обмена кислорода с их упругостью диссоциации ([2]).

В некоторых работах прочность связи кислорода на поверхности окислов характеризовалась энтальпией образования окислов из элементов, отнесенной к 1 *г-атому* кислорода ([13, 16–19]), либо, что несколько лучше, теплотами превращения низших фазовых окислов в высшие ([20]). Но эти приближения являются слишком грубыми. Так, нами было показано ([30]), что окислы с близкими теплотами образования (Co_3O_4, PbO, CdO, Bi_2O_3, Sb_2O_5) по своей каталитической активности в реакциях окисления водорода и гомомолекулярного обмена кислорода различаются на несколько

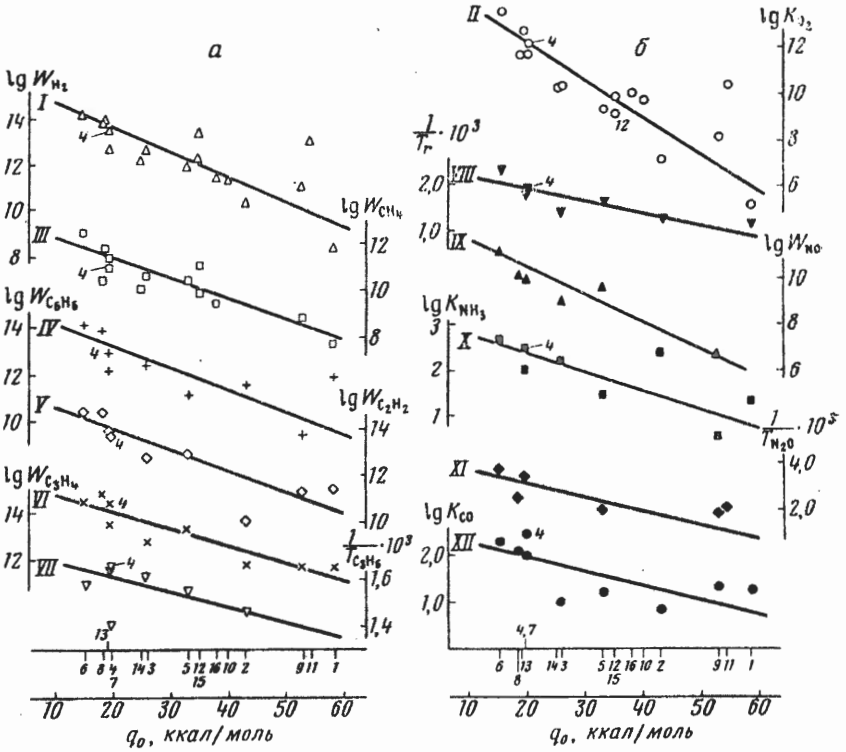


Рис. 1. Зависимость каталитической активности окислов от энергии связи кислорода на поверхности. Обозначения для рис. 1, 2 и 4: *1* — TiO_2, *2* — V_2O_5, *3* — Cr_2O_3, *4* — MnO_2, *5* — Fe_2O_3, *6* — Co_3O_4, *7* — NiO, *8* — CuO, *9* — ZnO, *10* — PbO, *11* — CdO, *12* — $ZnCr_2O_4$, *13* — $ZnCo_2O_4$, *14* — $NiFe_2O_4$, *15* — $CdFe_2O_4$, *16* — $MgFe_2O_4$, *17* — $FeCr_2O_4$, *18* — $MnCr_2O_4$, *19* — $CoCr_2O_4$, *20* — $NiCr_2O_4$, *21* — $CuCr_2O_4$, *22* — $MgCr_2O_4$, *23* — $CuFe_2O_4$, *24* — $ZnFe_2O_4$, *25* — $MnFe_2O_4$, *26* — $CoFe_2O_4$, *27* — $MgCo_2O_4$, *28* — $CaCo_2O_4$, *29* — $MnCo_2O_4$, *30* — $NiCo_2O_4$, *31* — $CuCo_2O_4$; *I*, *III*—*VI* — окисление водорода метана, бензола, ацетилена, аллена соответственно; *II* — гомомолекулярный обмен кислорода; *VII* — окисление пропилена ([52]) ($T°$, K — температура достижения скорости реакции, равной $1{,}5 \cdot 10^{-6}$ *моль* $O_2/м^2 \cdot сек$); *VIII* — изотопный обмен кислорода в системе O_2+CO_2 ([53]) ($T°$, K — температура достижения 10%-ного превращения); *IX* — разложение NO ([54]) ($W^{300°}_{NO=200тор}$, $\frac{молекул\ NO}{см^2 \cdot сек}$); *X* — окисление NH_3 (по ([55]), K_{NH_3}, усл. ед.); *XI* — разложение закиси азота ([56]) ($T°$, K — температура начала реакции); *XII* — окисление CO (по ([55]), K_{CO}, усл. ед.)

порядков. Дело в том, что энтальпии образования окислов из элементов в общем случае не характеризуют энергию связи даже объемного кислорода окислов, поскольку включают энергию, необходимую на перемещение атомов металлов при образовании фазовых окислов. Лишь в частных случаях малости либо постоянства этих составляющих в энтальпии для

рассматриваемого ряда окислов теплóты образования окислов являются мерой прочности связи кислорода. Но и в этих случаях вопрос о возможности использования энтальпий для характеристики прочности поверхностного кислорода окислов остается открытым.

В работе ([21]) для указанной цели предложено использовать теплоту окисления низшего окисла без изменения фазы (q_s), но вследствие сделанных при вычислении допущений величины q_s в действительности оказались энергиями, необходимыми для отрыва атома кислорода от газообразных молекул окислов ([31]).

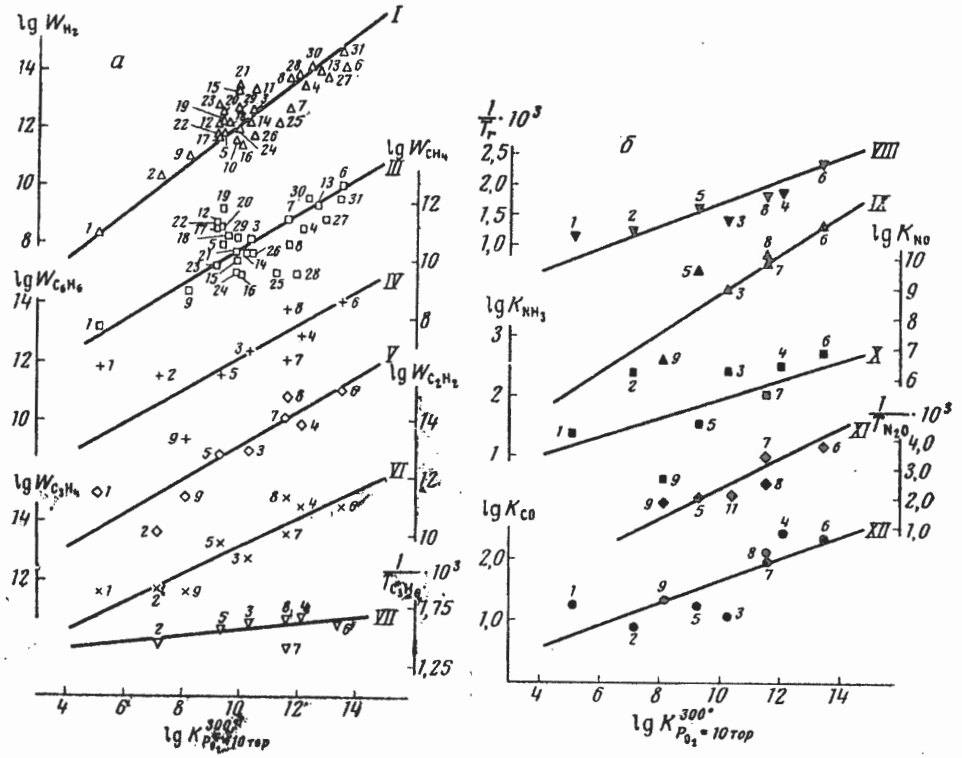


Рис. 2. Корреляция каталитической активности окислов со способностью их катализировать гомомолекулярный обмен кислорода

Лучшими величинами, непосредственно характеризующими энергию взаимодействия кислорода с поверхностью катализатора, являются теплоты сорбции кислорода, измеренные методами адсорбционной калориметрии ([32–34]), либо вычисленные из температурной зависимости давления кислорода над окислами ([24, 27, 28]), либо найденные методом адсорбционно-химических равновесий ([35, 36]).

В качестве относительной характеристики прочности связи кислорода на поверхности окисных катализаторов иногда используют обратную абсолютную температуру восстановления окислов водородом («восстановимость») ([37, 38]).

Удобной характеристикой энергии связи кислорода на поверхности окисных катализаторов может служить энергия активации изотопного обмена кислорода ([13, 9]). Следует лишь учитывать особенности механизма кислородного обмена ([39, 40]) при вычислении энергий связи кислорода из величин энергий активации изотопного обмена ([10, 30]).

Каталитическая активность твердого окисного катализатора зависит от энергии связи реакционноспособного кислорода и его доли на поверхности. Поэтому относительную реакционную способность поверхности окисного катализатора следует характеризовать величиной, учитываю-

щей оба эти фактора. Такой величиной может служить скорость гомомолекулярного обмена кислорода ([30]). На рис. 2 каталитическая активность окисных катализаторов в реакциях окисления сопоставлена со способностью их катализировать изотопный обмен кислорода. Как видно из рисунка, экспериментальные точки как для простых окислов, так и шпинелей группируются около общих прямых, соответствующих различным реакциям.

Таким образом, для большинства рассмотренных реакций глубокого окисления углеводородов и некоторых реакций с участием кислорода, протекающих на поверхности окисных катализаторов, каталитическая активность в существенной мере определяется прочностью связи кислорода на поверхности. Но в корреляции каталитической активности с энергией связи кислорода встречаются исключения. Так, из общей зависимости выпадает пятиокись ванадия, которая практически не обладает активностью в реакции окисления метана ([3, 4]), или двуокись титана в реакции окисления бензола ([5]), имеющая более высокую каталитическую активность, чем можно было ожидать из рассматриваемой зависимости. Возможно, в энергию активированного комплекса лимитирующей стадии реакции вносят существенный вклад энергии связи с катализатором и других участников, а не только кислорода, что и приводит к исключениям.

Установленная зависимость каталитической активности окисных катализаторов от энергии связи поверхностного кислорода открывает возможность регулирования активности путем варьирования прочности связи кислорода на поверхности. Так, введение небольших (до 0,5 ат.%) добавок серебра в закись никеля с образованием твердых растворов приводит к появлению слабосвязанного кислорода, локализованного, по-видимому, вблизи атомов серебра, и значительному повышению каталитической активности в реакциях окисления водорода и гомомолекулярного обмена кислорода ([41]).

Реакционная способность углеводородов в реакции глубокого каталитического окисления на окисных катализаторах

Исследования каталитического окисления большого набора углеводородов позволяют рассмотреть вопрос об их относительной реакционной способности в однотипном превращении. При рассмотрении каталитических свойств различных окисных катализаторов в отношении реакции окисления данного вещества каталитическую активность характеризуют скоростью реакции при постоянной температуре и одинаковой объемной концентрации окисляемого вещества, или другими словами, скоростью превращения при фиксированных температуре и числе ударов молекул окисляемого вещества о поверхность катализатора. Это обстоятельство следует учитывать и при введении количественной меры реакционной способности различных веществ. Поэтому реакционную способность мы характеризовали скоростью окисления углеводорода при 300° С и концентрации его 2 объемн.%, умноженной на корень квадратный из молекулярного веса (табл. 3). Введение поправки $\sqrt{M}$ позволяет более строго определить реакционную способность, поскольку, в этом случае учитывается различие в массах окисляемых молекул ([42]). Способность к окислению различных углеводородов на одном и том же катализаторе зависит от их химического строения. Так, было найдено ([43, 44, 17, 18]), что, как правило, при равном числе атомов углерода способность углеводородов к окислению изменяется в следующей последовательности: ацетиленовые > олефины > нормальные парафины > разветвленные парафины > ароматические, а в гомологических рядах скорость окисления снижается с уменьшением числа атомов углерода.

Таблица 3

Реакционная способность углеводородов (R) в отношении реакции глубокого окисления на окисных катализаторах

Окисляемое вещество	$R^{300°}_{2\%} = \sqrt{M} \cdot W^{300°}_{2\%}$, молекул/см³·сек										$\varepsilon_{ср.}$, ккал/моль·связь	X, г-моль	$-\Delta F_p$, ккал/моль
	TiO_2	V_2O_5	Cr_2O_3	MnO_2	Fe_2O_3	Co_3O_4	NiO	CuO	ZnO	CuO/Al_2O_3*			
CH_4	$1{,}9\cdot10^{8}$	—	$3{,}8\cdot10^{11}$	$8{,}1\cdot10^{11}$	$2{,}1\cdot10^{11}$	$2{,}5\cdot10^{13}$	$1{,}3\cdot10^{12}$	$2{,}1\cdot10^{11}$	$6{,}9\cdot10^{9}$	$5{,}4\cdot10^{15}$	99,74	0,537	102,77
H_2	$5{,}4\cdot10^{8}$	$5{,}7\cdot10^{10}$	$9{,}2\cdot10^{12}$	$8{,}4\cdot10^{13}$	$1{,}5\cdot10^{12}$	$4{,}2\cdot10^{14}$	$1{,}4\cdot10^{13}$	$1{,}7\cdot10^{14}$	$2{,}2\cdot10^{11}$		104,18	2,000	109,28
C_6H_6**	$3{,}3\cdot10^{12}$	$1{,}1\cdot10^{13}$	$2{,}8\cdot10^{13}$	$1{,}1\cdot10^{14}$	$1{,}5\cdot10^{12}$	$1{,}5\cdot10^{15}$	$1{,}5\cdot10^{13}$	$8{,}9\cdot10^{14}$	$3{,}1\cdot10^{10}$		88,19	0,149	113,91
C_3H_4 (аллен)	$2{,}6\cdot10^{12}$	$3{,}2\cdot10^{12}$	$3{,}3\cdot10^{13}$	$3{,}5\cdot10^{15}$	$1{,}4\cdot10^{14}$	$2{,}3\cdot10^{15}$	$2{,}2\cdot10^{14}$	$6{,}6\cdot10^{15}$	$2{,}5\cdot10^{12}$	$4{,}5\cdot10^{18}$	84,69	0,279	122,78
C_2H_2	$2{,}0\cdot10^{12}$	$6{,}1\cdot10^{10}$***	$6{,}1\cdot10^{13}$	$5{,}5\cdot10^{14}$	$8{,}3\cdot10^{14}$	$8{,}7\cdot10^{15}$	$7{,}7\cdot10^{14}$	$6{,}8\cdot10^{15}$	$1{,}6\cdot10^{13}$	$3{,}3\cdot10^{19}$	78,68	0,450	131,78
C_2H_4			$2{,}7\cdot10^{13}$	$2{,}0\cdot10^{14}$	$5{,}4\cdot10^{12}$	$3{,}8\cdot10^{14}$	$7{,}5\cdot10^{12}$	$4{,}4\cdot10^{13}$		$9{,}1\cdot10^{17}$	89,99	0,367	115,24
C_3H_6			$4{,}8\cdot10^{13}$	$1{,}8\cdot10^{14}$	$1{,}4\cdot10^{13}$	$6{,}5\cdot10^{14}$	$1{,}4\cdot10^{13}$	$3{,}6\cdot10^{14}$		$1{,}9\cdot10^{18}$	91,42	0,245	112,94
C_3H_8			$5{,}3\cdot10^{13}$	$3{,}9\cdot10^{13}$	$5{,}9\cdot10^{11}$	$6{,}9\cdot10^{13}$	$1{,}9\cdot10^{12}$	$3{,}0\cdot10^{13}$		$2{,}2\cdot10^{17}$	95,66	0,219	108,05
изо-C_4H_8			$1{,}0\cdot10^{14}$	$4{,}4\cdot10^{14}$	$9{,}9\cdot10^{12}$	$2{,}3\cdot10^{14}$	$1{,}6\cdot10^{13}$				92,24	0,184	111,95
C_2H_6										$3{,}5\cdot10^{16}$	96,60	0,310	106,84
C_3H_4 (аллилен)										$5{,}9\cdot10^{18}$	84,89	0,279	122,20
цис-C_3H_6										$2{,}9\cdot10^{17}$	90,08	0,245	115,38

* По данным (44) $R' = \sqrt{M} \cdot W^{300°}_{P_{C_mH_n}=10^{-3}\ атм}$, молекул C_mH_n/г·сек.

** Скорость реакции для состава реакционной смеси: 2% C_6H_6, 0,5% H_2O, 1% CO_2.

*** Скорость реакции при C_2H_2=1,39%.

При глубоком окислении углеводородов происходит разрыв всех связей в окисляемых молекулах и естественно пытаться искать зависимость реакционной способности от энергии этих связей. В работе ([45]) было установлено, что реакционная способность углеводородов при полном их окислении на данном контакте снижается по мере повышения энергии связи, разрывающейся в лимитирующей стадии: для парафинов, начиная с этана, это С—С-связь, для ненасыщенных углеводородов — одна π-С—С-связь, для метана — С—Н-связь. Эта закономерность справедлива лишь для ограниченного круга углеводородов с открытой цепью, причем для лучшего согласия с экспериментальными данными авторам пришлось постулировать разрыв той или иной связи в лимитирующей стадии реакции. В этой же работе установлено отсутствие какой-либо зависимости скорости окисления углеводородов от энергий С—Н-связей.

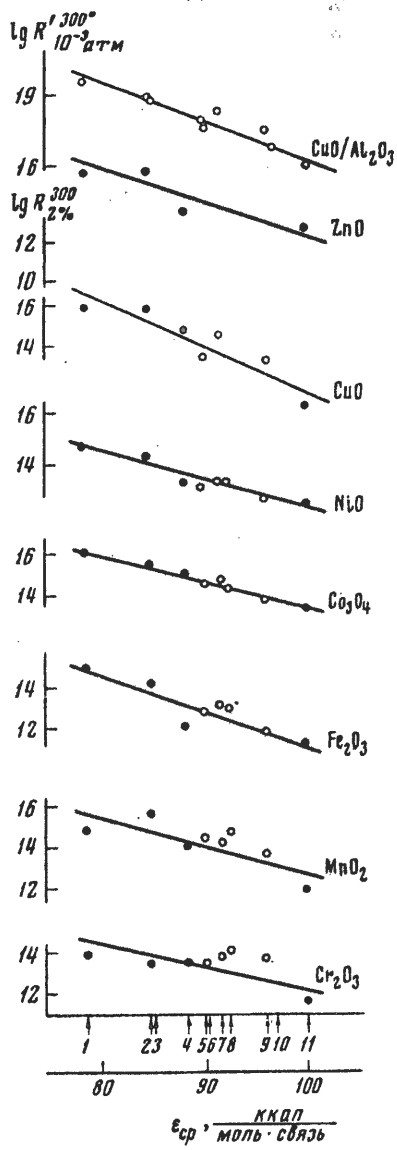


Рис. 3. Зависимость реакционной способности углеводородов в реакции глубокого окисления от средней энергии связи: *1* — C_2H_2, *2* — C_3H_4 (аллен), *3* — C_3H_4 (аллилен), *4* — C_6H_6, *5* — C_2H_4, *6* — *цис*-C_3H_6, *7* — C_3H_6, *8* — *изо*-C_4H_8, *9* — C_3H_8, *10* — C_2H_6, *11* — CH_4 (темные точки — наши данные, светлые — данные ([19, 20, 44]))

Поскольку истинный механизм реакций неизвестен, нельзя указать связи в углеводороде, разрыв которых происходит при превращении активированного комплекса лимитирующей стадии реакции, но, учитывая, что при полном окислении должны разорваться все связи в углеводороде, в первом приближении можно не делать различия между связями и сопоставить реакционную способность углеводородов с некоторой усредненной величиной энергии. Эту среднюю энергию связи можно характеризовать теплотой атомизации, отнесенной к одной связи в углеводороде C_mH_n

$$\varepsilon_{ср} = \frac{1}{N}\left(m\,\Delta H^0_C + n\,\Delta H^0_H - \right.$$
$$\left. - \Delta H^0_{C_mH_n}\right),\ ккал/моль \cdot связь \qquad (1)$$

Здесь N — число связей в углеводороде; ΔH_C^0, ΔH_H^0, $\Delta H^0_{C_mH_n}$ — стандартные энтальпии образования атомарного углерода, водорода и молекулы углеводорода соответственно, *ккал/моль*.

В табл. 3 приведены величины реакционной способности углеводородов в реакции глубокого окисления и средние энергии связи $\varepsilon_{ср}$. Как видно из рис. 3, чем меньше средняя энергия связи в углеводороде, тем выше реакционная способность углеводорода. Эта закономерность оказывается справедливой для углеводородов различного строения, окисляемых на окислах металлов IV периода, и только в случае окислов ванадия и ти-

тана наблюдается значительный разброс точек, что, возможно, связано с некоторыми особенностями механизма реакций окисления на этих катализаторах.

Корреляция каталитической активности окислов и реакционной способности углеводородов со свободной энергией процессов

При рассмотрении закономерностей глубокого окисления углеводородов на окисных катализаторах можно исходить из принципа линейности свободных энергий ([46, 47]), в основе которого лежит утверждение, что свободная энергия образования активированного комплекса составляет некоторую долю от свободной энергии реакции

$$\Delta F^{\neq} = \beta\left(\sum_i \Delta F_i - \sum_j \Delta F_j\right) \qquad (2)$$

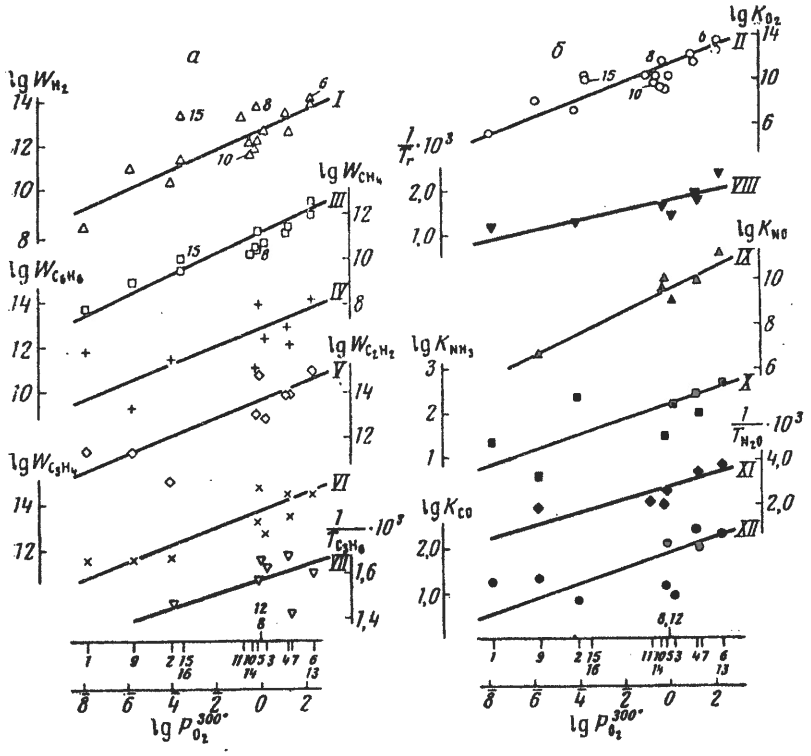


Рис. 4. Корреляция каталитической активности окислов с равновесным давлением кислорода над ними после стандартной обработки

Здесь $\Delta F^{\neq}$ — свободная энергия образования активированного комплекса из исходных молекул; $\sum_i \Delta F_i$, $\sum_j \Delta F_j$ — суммы свободных энергий образования и разрыва химических связей при превращении. Поскольку при образовании активированного комплекса не происходит полного разрыва старых связей и образования новых, а эти процессы осуществляются лишь частично, значения постоянной β лежат между 0 и 1. Этот подход является более общим, так как учитывается изменение в системе обоих факторов — энергетического и энтропийного, определяющих скорость хи-

мического превращения ([48])

$$W = \varkappa \frac{kT}{h} e^{-\frac{\Delta F^{\neq}}{RT}} f(C) \qquad (3)$$

где $\varkappa$ — трансмиссионный коэффициент; kT/h — частотный фактор; $f(C)$ — концентрационный множитель.

Рассматривая окисление данного вещества на различных окисных катализаторах (первый аспект проблемы предвидения каталитического действия), можно предположить, что свободная энергия активации ($\Delta F_1^{\neq}$) включает некоторую долю (β_1) свободной энергии процесса выделения кислорода из поверхностного слоя окисла (ΔF_{O_2})

$$\Delta F_1^{\neq} = a_1 + \beta_1 \Delta F_{O_2} = a_1 - \beta_1 RT \ln P_{O_2} \qquad (4)$$

где P_{O_2} — равновесное давление кислорода над окислом по отношению к некоторому постоянному содержанию его в поверхностном слое, определяемому условиями предварительной обработки окисла. Если трансмиссионный коэффициент и концентрационный множитель мало изменяются при переходе от окисла к окислу, то между логарифмами скоростей реакций и логарифмами давления кислорода над окислами при постоянной температуре, как это следует из уравнений (3) и (4), должна существовать линейная зависимость

$$\lg W = a_1 + b_1 \lg P_{O_2} \qquad (5)$$

a_1, b_1 — постоянные.

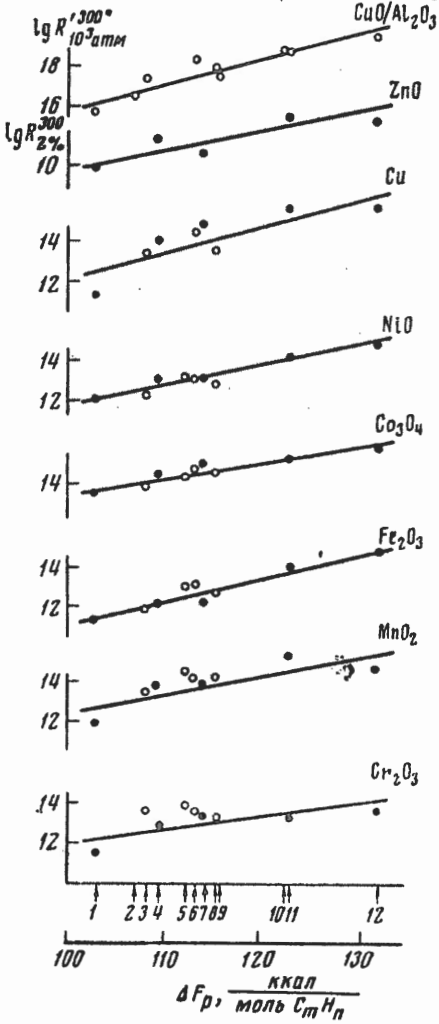


Рис. 5. Зависимость реакционной способности углеводородов от свободной энергии реакции глубокого окисления: *1* — CH_4, *2* — C_2H_6, *3* — C_3H_8, *4* — H_2, *5* — *изо*-C_4H_8, *6* — C_3H_6, *7* — C_6H_6, *8* — C_2H_4, *9* — *цис*-C_3H_6, *10* — C_3H_4 (аллилен), *11* — C_3H_4 (аллен), *12* — C_2H_2

На рис. 4 каталитическая активность окислов сопоставлена с давлением кислорода при 300° С, устанавливающимся после стандартной обработки окислов ([27, 28]). Хотя в отдельных случаях разброс экспериментальных точек значительный, общий вывод о возрастании каталитической активности с увеличением упругости кислорода несомненен.

При рассмотрении второго аспекта проблемы предвидения, касающегося реакционной способности различных веществ при окислении на данном катализаторе, можно предположить, что для реакций глубокого окисления углеводородов справедливо линейное соотношение между свободной энергией образования активированного комплекса и свободной энергией реакции

$$\Delta F_2^{\neq} = a_2 + \beta_2 \Delta F_p \qquad (6)$$

Отсюда следует, что между логарифмом реакционной способности и свободной энергией реакции должна существовать линейная зависимость ([42])

$$\lg R = a_2 - b_2 \Delta F_p \qquad (7)$$

где a_2, b_2 — постоянные.

На рис. 5 реакционная способность различных углеводородов сопоставлена со стандартной свободной энергией реакции, отнесенной к единице условного продукта, в качестве которой было принято такое суммарное количество CO_2 и H_2O, образование которых сопровождается тем же изменением стандартной свободной энергии, что и образование 2 *г-молей* воды в газообразном состоянии (возможны и другие выборы). Естественно, в зависимости от состава углеводородов C_mH_n для получения единицы условного продукта необходимо окисление различных их количеств x ([42]).

Значения стандартных свободных энергий образования веществ ΔF^0_{298} были заимствованы из ([49, 50]). Как видно из рис. 5, в полулогарифмических координатах наблюдается линейная зависимость между указанными величинами.

Поскольку каталитическая активность твердых окисных катализаторов коррелирует и с энергией связи кислорода на поверхности и со свободной энергией процесса выделения кислорода, можно заключить, что изменения энтропийного множителя скорости реакции в ряду окислов невелики. Этот вывод согласуется с результатами работы ([51]). Аналогичное заключение можно сделать и в отношении окисления различных углеводородов на определенном окисном катализаторе: если реакционная способность коррелирует и с энергиями разрыва связей в углеводородах и со свободной энергией реакции, то величины энтропийных множителей скорости реакции глубокого окисления должны меняться незначительно в ряду исследованных углеводородов.

Таким образом, развиваемый подход к объяснению закономерностей глубокого окисления углеводородов на твердых окисных катализаторах позволяет на основе установленных корреляций предсказать каталитическую активность окисного катализатора в отношении данной реакции или скорость окисления углеводорода на данном окисном катализаторе, если известны параметры уравнения регрессии. Аналогичный подход может быть применен также и для других катализаторов и каталитических процессов.

Автор выражает глубокую благодарность Г. К. Борескову за обсуждение работы и ценные замечания.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Поповский, Г. К. Боресков, Сб. Проблемы кинетики и катализа, 10, Изд-во АН СССР, М., 1960, стр. 67.
2. В. В. Поповский, Канд. дисс., Физ.-хим. ин-т им. Л. Я. Карпова, М., 1961.
3. Т. В. Андрушкевич, В. В. Поповский, Г. К. Боресков, Кинетика и катализ, 6, 860, 1965.
4. Т. В. Андрушкевич, Канд. дисс., Институт катализа СО АН СССР, Новосибирск, 1968.
5. О. Н. Кимхай, В. В. Поповский, Г. К. Боресков, Т. В. Андрушкевич, Т. Б. Днепровская, Кинетика и катализ, 12, 371, 1971.
6. О. Н. Кимхай, В. В. Поповский, Г. К. Боресков, Кинетика и катализ, 13, 908, 1972.

7. В. В. Поповский, Ю. Д. Зверев, Кинетика и катализ, **12**, 599, 1971.
8. Т. В. Андрушкевич, Г. К. Боресков, В. В. Поповский, В. С. Музыкантов, О. Н. Кимхай, В. А. Сазонов. Кинетика и катализ, **9**, 595, 1968.
9. Г. К. Боресков, В. В. Поповский, В. А. Сазонов, Тр. IV Междунар. конгресса по катализу, Москва, 1968, «Наука», 1970, **1**, стр. 343.
10. В. С. Музыкантов, В. В. Поповский, Г. К. Боресков, Г. И. Панов, Р. А. Шкрабина, Кинетика и катализ, **13**, 385, 1972.
11. В. В. Поповский, Г. К. Боресков, З. Дзевенцки, В. С. Музыкантов, Т. Т. Шульмейстер, Кинетика и катализ, **12**, 979, 1971.
12. Г. К. Боресков, В. В. Поповский, Н. И. Лебедева, В. А. Сазонов, Т. В. Андрушкевич, Кинетика и катализ, **11**, 253, 1970.
13. Г. К. Боресков, А. П. Дзисяк, Л. А. Касаткина, Кинетика и катализ, **4**, 388, 1963.
14. R. Schenck, Z. anorgan. und allgem. Chem., **260**, 154, 1949.
15. G. Rienäcker, Beiträge zur Kenntnis der Wirkungsweise von Katalysatoren und Mischkatalysatoren, Academie-Verlag, Berlin, 1956.
16. J. Kamuro, H. Jamoto, J. Kwan, Bull. Chem. Soc. Japan, **36**, 1532, 1963.
17. J. Moro-oka, A. Ozaki, J. Catalysis, **5**, 116, 1966.
18. J. Moro-oka, J. Morikawa, A. Ozaki, J. Catalysis, **7**, 23, 1967.
19. С. Сюити, Т. Хидэюкки, С. Тэцуро, К. Ресси, Секубай, **8**, 306, 1966.
20. Г. И. Голодец, В. А. Ройтер, Укр. хим. ж., **29**, 667, 1963.
21. Г. И. Голодец, Ю. И. Пятницкий, В. В. Гончарук, Теор. и экспер. химия, **4**, 53, 1968.
22. Г. В. Антошин, Х. М. Миначев, Р. В. Дмитриев, Изв. АН СССР, сер. химич., 1864, 1967.
23. А. И. Гельбштейн, С. С. Строева, Ю. М. Бакши, Ю. А. Мищенко, Тр. IV Междунар. конгресса по катализу, Москва, 1968, «Наука», 1970, **1**, стр. 251.
24. В. М. Х. Захтлер, Г. Я. Х. Доргело, Я. Фаренфорт, Р. Я. Х. Воорхеве, Тр. IV Междунар. конгресса по катализу, Москва, 1968, «Наука», 1970, **1**, стр. 355.
25. В. А. Ройтер, Г. И. Голодец, Ю. И. Пятницкий, Тр. IV Междунар. конгресса по катализу, Москва, 1968. «Наука», 1970, **1**, стр. 365.
26. Д. Г. Клиссурски, Тр. IV Междунар. конгресса по катализу, Москва, 1968, «Наука», 1970, **1**, стр. 374.
27. В. А. Сазонов, В. В. Поповский, Г. К. Боресков, Кинетика и катализ, **9**, 307, 312, 1968.
28. В. А. Сазонов, Канд. дисс., Институт катализа СО АН СССР, Новосибирск, 1969.
29. Г. К. Боресков, Катализ в производстве серной кислоты. Госхимиздат, М., 1954.
30. В. В. Поповский, К. Г. Боресков, В. С. Музыкантов, В. А. Сазонов, С. Г. Шубников, Кинетика и катализ, **10**, 786, 1969.
31. В. В. Поповский, Теор. и экспер. химия, **5**, 688, 1969; Тр. IV Междунар. конгресса по катализу, Москва, 1968, «Наука», 1970, **1**, стр. 381.
32. В. Е. Островский, Н. В. Кулькова, Докл. АН СССР, **161**, 1375, 1965.
33. В. Е. Островский, Н. И. Добровольский, Докл. АН СССР, **172**, 649, 1966.
34. Ю. Д. Пакратьев, Г. К. Боресков, В. И. Соловьев, В. В. Поповский, В. А. Сазонов, Докл. АН СССР, **184**, 611, 1969.
35. А. Е. Романушкина, С. Л. Киперман, М. И. Темкин, Ж. физ. химии, **27**, 1181, 1953.
36. Н. В. Кулькова, М. И. Темкин, Ж. физ. химии, **31**, 2017, 1957.
37. Г. И. Голодец, Теор. и экспер. химия, **1**, 755, 1965.
38. W. M. H. Sachtler, N. H. de Boer, Proc. 3rd Intern. Congress on Catalyse, Amsterdam, 1965, **1**, p. 252.
39. В. С. Музыкантов, В. В. Поповский, Г. К. Боресков, Кинетика и катализ, **5**, 624, 1964.
40. В. С. Музыкантов, Канд. дисс., Институт катализа СО АН СССР, Новосибирск, 1965.
41. В. В. Поповский, Г. К. Боресков, Л. И. Кузнецова, В. А. Сазонов, Н. И. Лебедева, В. С. Музыкантов, В. А. Иванченко, Кинетика и катализ, **12**, 629, 1971.
42. В. В. Поповский, Кинетика и катализ, **10**, 1068, 1969.
43. K. C. Stein, J. J. Feenan, G. P. Thompson, J. F. Shultz, L. J. E. Hofer, R. B. Anderson, Ind. Engng Chem., **52**, 671, 1960.
44. M. A. Accomazzo, K. Nobe, Ind. Engng Chem. Proc. Design. and Developm., **4**, 425, 1965.
45. Г. И. Голодец, Ю. И. Пятницкий, В. В. Гончарук, Теор. и экспер. химия, **3**, 830, 1967.
46. M. Kraus, Advances in Catalysis, **17**, 75, 1967.
47. Ю. И. Ионеда, Тр. IV Междунар. конгресса по катализу, Москва, 1968, «Наука», 1970, **2**, стр. 35.
48. С. Глестон, К. Лейдлер, Г. Эйринг, Теория абсолютных скоростей реакций, Изд-во иностр. лит., М., 1948.

49. Handbook of Chemistry and Physics, 37th. Chemical Rubber Publishing Co, Cleveland, Ohio, 1955.
50. Справочник химика, 1, Госхимиздат, Л.— М., 1962.
51. В. В. Гончарук, Автореф. канд. дисс., Ин-т физ. химии АН УССР, Киев, 1970.
52. М. Я. Рубаник, К. М. Холявенко, А. В. Гершингорина, В. И. Лазуткин, Кинетика и катализ, 5, 666, 1964.
53. T. Kiyoura, Bull. Chem. Soc. Japan, 39, 2135, 1966.
54. Т. М. Юрьева, В. В. Поповский, Г. К. Боресков, Кинетика и катализ, 6, 1041, 1965.
55. О. В. Крылов, Катализ неметаллами, «Химия», Л., 1967, стр. 145, 149.
56. J. Saito, J. Joneda, S. Makishima, Actes 2nd Congress Intern. de Catalyse, Ed. Technip, Paris, 1961, 2, p. 1937.

Поступила в редакцию
2 февраля 1971 г.

УДК 541.128.13

ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА ОКИСЛАХ МЕТАЛЛОВ IV ПЕРИОДА МЕТОДОМ КИНЕТИЧЕСКОГО ИЗОТОПНОГО ЭФФЕКТА

З. Р. ИСМАГИЛОВ, В. В. ПОПОВСКИЙ, Н. Н. БУЛГАКОВ, О. И. СЕМЕНОВА, В. И. ПИЛИПЕНКО

Институт катализа СО АН СССР, Новосибирск

Для выяснения деталей механизма реакции окисления водорода на окислах металлов IV периода применен метод кинетического изотопного эффекта (КИЭФ). Установлено, что скорость окисления D_2 при одинаковых температурах и парциальных давлениях меньше скорости окисления H_2 в 1,2—1,7 раза. Порядки реакции по водороду и дейтерию, а также энергии активации реакции окисления обоих изотопов на данном окисле практически равны. Выявлены регулярные изменения величины КИЭФ с изменением прочности связи поверхностного кислорода. Кинетические данные и величины КИЭФ используются для выяснения механизма реакции.

В нашем предыдущем сообщении ([1]) метод кинетического изотопного эффекта (КИЭФ) был использован с целью выяснения деталей механизма реакции окисления водорода на окиси железа. В настоящей работе этот метод применен для большего числа окислов переходных металлов (TiO_2, V_2O_5, Gr_2O_3, MnO_2, Fe_2O_3, Co_3O_4, NiO зеленая, NiO черная, CuO, ZnO), что позволило выявить закономерность изменения КИЭФ в ряду окислов, различающихся каталитическими свойствами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изучение реакции каталитического окисления H_2 и D_2 проводили в термостатированной циркуляционной установке, описанной в ([2]). Водород и дейтерий в стехиометрической смеси с кислородом получали электролизом 10%-ного раствора NaOH или NaOD. Раствор NaOD готовили растворением металлического натрия в 99,8% D_2O в атмосфере азота. Реакцию окисления проводили в избытке кислорода (600 *тор*) при парциальных давлениях H_2 и D_2 2,3÷16 *тор*. Катализаторы тренировали предварительно при остаточном давлении 10^{-3} *тор* при 400° С в течение 2 *час* с последующей обработкой в кислороде (760 *тор*) в тех же условиях. Чередуя окисление протия при высоких и низких температурах выбранного интервала температур, активность навески свежеоттренированного катализатора доводили до постоянного значения. Опыты по измерению каталитической активности начинали с высоких температур. Для каждой температуры определяли зависимость скорости от давления водорода. После этого проводили опыты с дейтерием в том же интервале парциальных давлений. После завершения серии опытов (50÷100) активность образца уменьшалась не более чем на 10%.

В отличие от остальных окислов, в случае окиси хрома скорость каталитической реакции измеряли при P_{O_2}=200 *тор* и проводили две серии опытов: 1) раздельное окисление протия и дейтерия; 2) окисление смесей изотопов H_2 и D_2, для чего вводили в систему из двух последовательно включенных электролизеров смесь легкого и тяжелого изотопов в отношении 1 : 1. После установления стационарного состояния отбирали пробы

таза для масс-спектрометрического анализа, что позволило установить отсутствие дейтеро-водородного обмена на окиси хрома в условиях каталитической реакции окисления.

Были использованы следующие образцы катализаторов: двуокись титана реактивная марки «ос. ч.»; пятиокись ванадия реактивная «ч. д. а.»; окись хрома получена термическим разложением гидроокиси хрома; двуокись марганца реактивная «ч. д. а.»; окись железа приготовлена термическим разложением гидроокиси железа при 500° С в течение 6 *час*; окись-закись кобальта приготовлена термическим разложением азотнокислого кобальта при 400° С на воздухе с последующей отмывкой от нитрат-ионов; закись никеля зеленая приготовлена термическим разложением карбоната никеля в токе кислорода при 950° С в течение 6 *час*; закись никеля черная приготовлена разложением карбоната никеля в токе кислорода при 400° С в течение 6 *час*; окись меди реактивная марки «для радиоэлектроники»; окись цинка реактивная марки «ос. ч.». Катализаторы использовались в виде зерен 0,5÷1 *мм*. Удельные поверхности определены методом термической десорбции аргона.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные кинетические данные суммированы в табл. 1 и находятся в хорошем согласии с литературными ([3, 4]). В ряду исследованных окислов скорость окисления D_2 при одинаковых температурах и парциаль-

Таблица 1

Кинетические характеристики реакции окисления изотопов водорода на окислах металлов IV периода

Окислы (навеска, *г*)	$S_{уд}$, $м^2/г$	Интервал температур, °С	$W^{300°C}$, $\frac{молекул\ O_2}{см^2 \cdot сек}$ $\left(C_{H_2} = 0{,}33\ \frac{ммоль}{л}\right)$		$n_{H_2(D_2)}$	$E_{H_2(D_2)}$, $\frac{ккал}{моль}$	$\alpha^{*}_{эксп} = \frac{W_{H_2}}{W_{D_2}}$
			H_2	D_2			
TiO_2 21,35	13,0	460÷530	$2{,}7 \cdot 10^9$	$1{,}95 \cdot 10^9$	0,8	16,5	1,40
V_2O_5 19,54	3,1	440÷510	$3{,}1 \cdot 10^9$	$1{,}8 \cdot 10^9$	1,0÷1,1	24	1,70
Cr_2O_3 4,8	26,0	188÷255	$0{,}8 \cdot 10^{12}$ $0{,}9^{**} \cdot 10^{12}$	$0{,}6 \cdot 10^{12}$ $0{,}6 \cdot 10^{12}$	0,4÷0,8 0,5÷0,8	16,5 18÷19	1,37 1,35
MnO_2 5,28	35,0	110÷160	$3{,}9 \cdot 10^{13}$	$3{,}2 \cdot 10^{13}$	0,6÷0,8	15	1,25
Fe_2O_3 4,1	19,1	260÷380	$2{,}4 \cdot 10^{12}$	$1{,}8 \cdot 10^{12}$	0,7÷0,9	20	1,35
Co_3O_4 3,4	10,0	95÷150	$7{,}4 \cdot 10^{14}$	$6{,}2 \cdot 10^{14}$	0,6÷1,0	15,5	1,20
NiO зеленая 15,5 1,49	1,1	240÷400	$0{,}9 \cdot 10^{13}$	$0{,}53 \cdot 10^{13}$	0,9÷1,0	16	1,70
NiO черная 7,5 0,51	40,0	140÷290	$1{,}05 \cdot 10^{13}$	$0{,}76 \cdot 10^{13}$	0,9÷1,0	15	1,40
CuO 21,8 2,4	0,7	150÷230	$6{,}3 \cdot 10^{14}$	$3{,}8 \cdot 10^{14}$	0,7÷0,9	16,5	1,7*** 1,3÷1,4
ZnO 29,2 2,57	4,8	300÷440	$1{,}5 \cdot 10^{11}$	$1{,}25 \cdot 10^{11}$	0,7÷0,8	26	1,20

* Средняя величина в интервале температур указанных для каждого образца.
** Совместное окисление смеси H_2 и D_2 (1:1).
*** Рассчитано по величине скорости W_{H_2} до опытов по окислению дейтерия.

ных давлениях меньше скорости окисления H_2 в 1,2÷1,7 раза. При этом порядки реакции по водороду и дейтерию, а также энергии активации реакции окисления E_{H_2} и E_{D_2} на данном окисле оказались практически равными.

Следует отметить, что экспериментальные величины КИЭФ ($\alpha_{эксп}$) изменяются в ряду исследованных окислов в основном антибатно с каталитической активностью окислов (рис. 1). Для всех изученных окислов, кроме CuO, скорость окисления H_2 одинакова как до, так и после опытов с дейтерием при данной температуре. В случае CuO, при температурах ниже 190° С, постоянная активность в отношении окисления D_2 устанавливается в течение нескольких часов и существенно ниже первоначальной. Скорость окисления H_2, измеренная после опытов с D_2, оказалась на 20÷30% меньше, чем до контакта катализатора с дейтерием при данной температуре (рис. 2). «Отравляющее» действие дейтерия, по-видимому, проявляется из-за большего покрытия поверхности прочно адсорбированными и нереакционноспособными формами, вследствие чего доля «работающей» поверхности при окислении дейтерия меньше, чем при окислении протия. Прогревание катализатора при 210° С в токе кислорода в течение 2 *час* приводит к восстановлению исходной активности в отношении окисления легкого водорода.

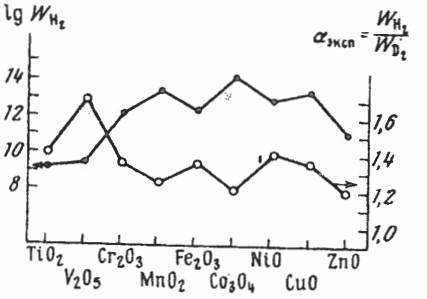


Рис. 1. Изменение каталитической активности при 300° С $\alpha_{эксп}$ в ряду окисных катализаторов

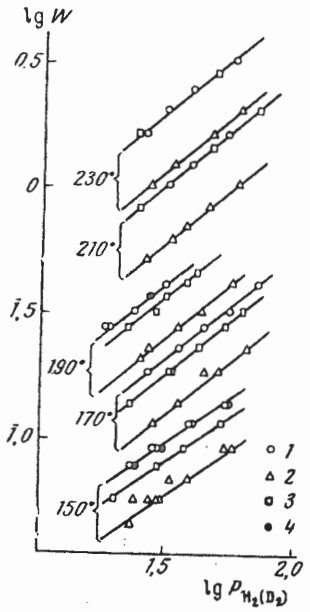


Рис. 2. Зависимость скорости окисления изотопов водорода W (*см*³ $H_2(D_2)$/ /*м*²·*мин*) на CuO от парциального давления $P_{H_2(D_2)}$ (*мм* ДБФ ст.): *1* — H_2, *2* — D_2, *3* — H_2 после окисления D_2, *4* — H_2 после прогрева в O_2 при 210° С

На окиси хрома при одинаковом парциальном давлении изотопа скорость окисления его в смеси меньше, чем при раздельном окислении для всех температур, кроме 255° С. Это обусловлено большей степенью восстановленности поверхности катализатора в условиях совместного окисления изотопов при равных их парциальных давлениях по сравнению с опытами с раздельным окислением. Действительно, сравнение полусуммы скоростей раздельного окисления протия и дейтерия при $P_{H_2}=P_{D_2}=3$ *тор* с суммой скоростей окисления легкого и тяжелого изотопов при их совместном окислении при $P_{H_2}=P_{D_2}=1{,}5$ *тор* показывает близость величин. Такое сопоставление позволяет сравнить скорости раздельного и совместного окисления изотопов при практически одинаковой степени восстановленности поверхности катализатора.

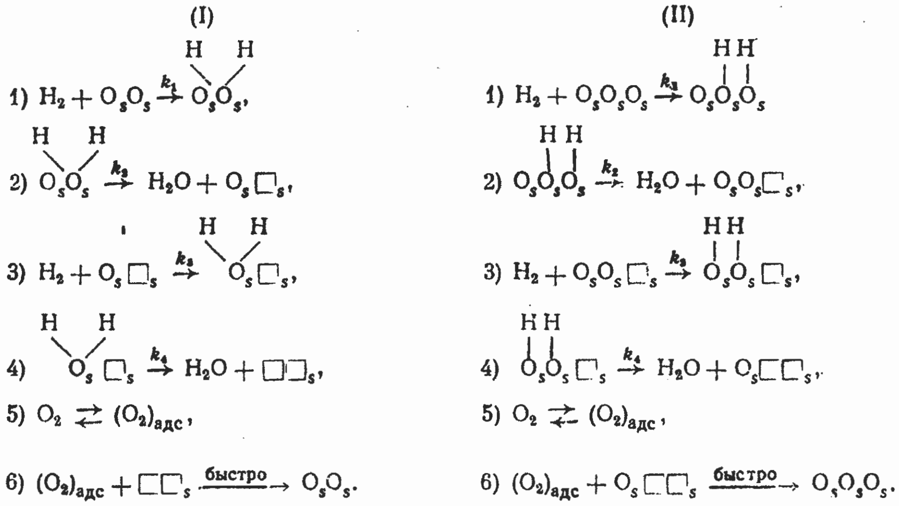
В работах [2, 3] рассматривалось несколько возможных стадийных схем механизма реакции окисления водорода, протекающей на окислах.

Мы ограничились рассмотрением двух наиболее вероятных схем, включающих в качестве промежуточных соединений образование поверхностной воды (I) и поверхностных гидроксилов (II), и проанализирова-

ли полученные данные по величинам КИЭФ с целью оценки возможности реализации этих схем.

Рассматриваемые схемы предусматривают образование сдвоенных кислородных вакансий, необходимость которых для поглощения кислорода была высказана в ([4]).

(I) (II)



Кинетические уравнения, соответствующие приведенным схемам механизма, выведенные на основе метода стационарных концентраций в приближении однородной поверхности, оказались одинаковыми для обеих схем и в линейном представлении имеют следующий вид:

$$\frac{1}{W}=\left(\frac{1}{k_1}+\frac{1}{k_3}\right)\frac{1}{P}+\left(\frac{1}{k_2}+\frac{1}{k_4}\right),$$

где W — скорость реакции окисления водорода, k_i — константа скорости i-й стадии, P — давление водорода. Значения констант скоростей первых и третьих стадий предполагались одинаковыми — $k_{1,3}$, равно как вторых и четвертых стадий — $k_{2,4}$. Величины констант скорости $k_{1,3H(D)}$ и $k_{2,4H(D)}$ определяли из прямых в координатах $\frac{1}{W_{H_2(D_2)}}-\frac{1}{P_{H_2(D_2)}}$, проведенных по методу наименьших квадратов.

На рис. 3, *а* и *б* в качестве примера данные для Co_3O_4 приведены в билогарифмических координатах и в форме линейного представления кинетического уравнения.

При вычислении теоретических значений КИЭФ по стадиям $\alpha_{теор}=\frac{k_H}{k_D}$ рассматривали, как и в ([1]), два варианта распределения связей в активном комплексе: а) близко к распределению связей исходного состояния стадии; б) близко к распределению связей конечного состояния. Расчет величины КИЭФ проводили по формуле.

$$\alpha=\frac{k_H}{k_D}=\frac{F_H^{\neq}F_{iD}}{F_D^{\neq}F_{iH}}e^{\frac{\Delta E}{RT}},$$

где k_H и k_D — константы скорости рассматриваемой стадии для водорода и дейтерия соответственно; F_{iH} и F_{iD} — статистические суммы для исходного

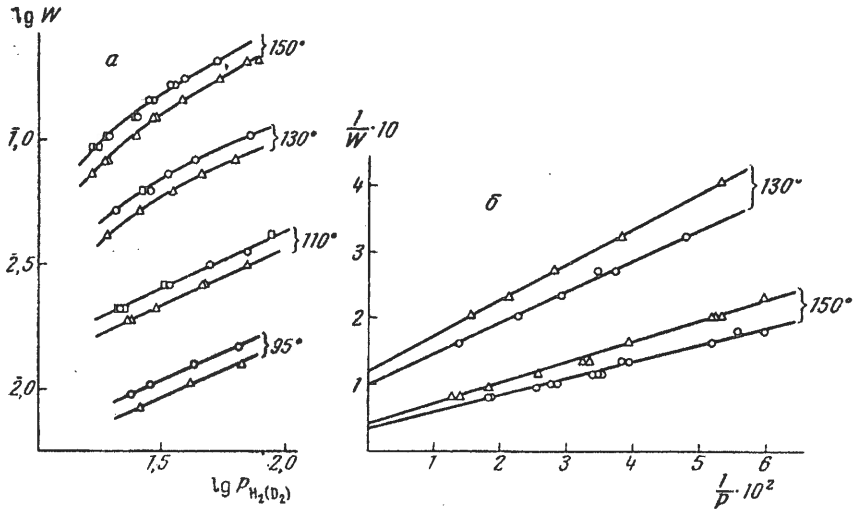


Рис. 3. Зависимость скорости окисления водорода на Co_3O_4 от давления. (Обозначения те же, что на рис. 2)

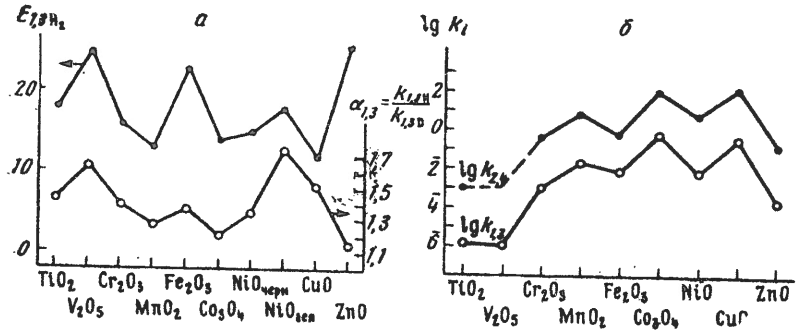


Рис. 4. Корреляция между $\alpha_{1,3}$ и $E_{1,3H}$ (*а*) и $k_{1,3H}$ и $k_{2,4H}$ (*б*)

состояния данной стадии; $F_H^{\neq}$ и $F_D^{\neq}$ — суммы состояний активного комплекса; ΔE — разность нулевых энергий: $\Delta E = E_D^{0\neq} - E_{iD}^0 - E_H^{0\neq} + E_{iH}^0$.

Совпадение расчетных и экспериментальных значений КИЭФ для каждой стадии является критерием возможности протекания реакции по данному механизму.

Экспериментальные значения $\alpha_{1,3} = \frac{k_{1,3H}}{k_{1,3D}}$ практически не зависят от температуры (табл. 2), что позволяет исключить из рассмотрения схемы с $\Delta E \neq 0$. Результаты анализа показали, что экспериментальным значениям КИЭФ могут удовлетворять оба механизма, если предположить, что молекула водорода сохраняет значительную подвижность в активном комплексе первых (третьих) стадий, а образование активного комплекса вторых (четвертых) стадий сопровождается замораживанием одной поступательной или вращательной степени свободы атомов водорода в поверхностной воде (механизм I) или гидроксилах (механизм II).

Наблюдается симбатная зависимость между экспериментальными значениями кинетических изотопных эффектов первой (третьей) стадии и энергией активации в ряду изученных окислов (рис. 4, *а*). Поскольку энергии активации реакции окисления водорода на окислах линейно связаны с энергиями связи кислорода на поверхности окислов ([5]), то

Таблица 2

Величины кинетических изотопных эффектов стадий реакции окисления водорода на окислах

Окислы	$T°$, С	$\alpha_{1,3}$	$\alpha_{2,4}$	Окислы	$T°$, С	$\alpha_{1,3}$	$\alpha_{2,4}$
TiO_2	530	1,46	1,35	Fe_2O_3	380	1,40	1,10
	500	1,45	1,35		315	1,40	1,10
	480	1,39	1,40		290	1,32	1,00
	460	1,43	1,35		275	1,36	1,10
					260	1,36	1,00
		1,43±0,04	1,36±0,04			1,37±0,05	1,06±0,06
V_2O_5	510	1,56	—	Co_3O_4	150	1,24	1,16
	495	1,63	—		130	1,18	1,20
	470	1,67	—		110	1,19	1,17
	440	1,71	—		95	1,18	1,18
						1,20±0,04	1,18±0,02
		1,64±0,08		NiO зеленая	400	1,80	1,20
					380	1,72	1,40
					340	1,75	1,30
Cr_2O_3	255	1,49	1,45		310	1,68	1,60
	240	1,29	1,62		280	1,70	1,30
	226	1,35	1,55		240	1,76	1,30
	215	1,28	1,27				
	202	1,26	1,63			1,74±0,06	1,35±0,25
	188	1,60	1,20				
					290	1,40	1,45
				NiO черная	250	1,40	1,20
		1,38±0,22	1,45±0,25		200	1,27	1,00
					160	1,32	1,44
					140	1,39	1,20
	255	1,28	2,37				
	240	1,42	1,76			1,36±0,09	1,33±0,33
Cr_2O_3*	226	1,24	1,44				
	215	1,10	1,39		230	1,77** —	1,47** —
	202	1,11	1,45		210	1,73 —	1,43 —
	188	1,58	1,00	CuO	190	1,63 1,35	1,39 1,35
					180	1,73 1,58	1,40 1,24
					170	1,74 1,51	1,35 1,20
		1,29±0,29	1,57±0,80		150	1,81 1,46	1,28 1,20
						1,48±0,13	1,25±0,1
	160	1,32	1,10				
MnO_2	140	1,27	1,18		440	1,15	1,15
	125	1,24	1,16	ZnO	400	1,20	1,15
	110	1,25	1,18		360	1,15	1,20
					320	1,15	1,20
					300	1,15	1,20
		1,27±0,05	1,15±0,05			1,16±0,04	1,18±0,03

* Совместное окисление смеси H_2 и D_2 (1:1).
** Рассчитано по величине скорости W_{H_2} до опытов по окислению дейтерия.

можно сделать вывод, что с возрастанием прочности связи металл-кислород увеличивается «жесткость» активного комплекса первой (третьей) стадии, т. е. часть степеней свободы замораживаются все в большей степени, что приводит к увеличению $\alpha_{1,3}$. Выпадение из корреляции окиси цинка, по-видимому, связано с изменением природы реакционноспособного кислорода.

Как видно из рис. 4 *б*, константы скоростей стадий $k_{1,3н}$ и $k_{2,4н}$ изменяются сходным образом. Изменение величны $k_{1,3н}$ соответствует изменению энергии связи реакционноспособного кислорода в ряду окислов.

Поскольку между теплотами образования окислов и теплотами гидратации соответствующих катионов наблюдается некоторое соответствие, то можно сделать вывод, что изменение величины $k_{2,\text{н}}$ должно определяться в основном изменением прочности связи $M-(H_2O)_x$ или $M-(OH)_x$.

Таким образом, на основании величин кинетических изотопных эффектов по водороду и проведенного анализа, можно заключить, что оба рассмотренных механизма реакции окисления водорода на окислах металлов IV периода возможны, но на основании полученных данных нельзя отдать предпочтение ни одному из них.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Булгаков, З. Р. Исмагилов, В. В. Поповский, Г. К. Боресков, Кинетика и катализ, 11, 638, 1970.
2. Э. А. Мамедов, В. В. Поповский, Г. К. Боресков, Кинетика и катализ, 10, 852; 1969, 11, 969, 1970.
3. Э. А. Мамедов, Канд. дис., Институт катализа СО АН СССР, Новосибирск, 1971.
4. В. В. Поповский, Всесоюзный семинар «Адсорбированный кислород в катализе», ноябрь, 1972, Новосибирск, препринт 10.
5. Г. К. Боресков, В. В. Поповский, В. А. Сазонов, Тр. IV Международного конгресса по катализу, Москва, 1968, «Наука», 1970, I, стр. 343.

Поступила в редакцию
24 мая 1972 г.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ АЛИФАТИЧЕСКИХ СПИРТОВ НА ТВЕРДЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ МЕТОДОМ МЕЧЕНЫХ МОЛЕКУЛ И КИЭФ

В. В. Поповский, З. Р. Исмагилов, Н. М. Добрынкин

(Институт катализа СО АН СССР)

С использованием изотопных методов исследован механизм реакций глубокого окисления метанола, этанола, пропанола-*1* и пропанола-*2* на оксидно-медном и алюмоплатиновом катализаторах. Установлены маршруты образования промежуточных и конечных продуктов реакций, последовательность промежуточного взаимодействия реактантов с катализаторами. Определена природа активации молекул метанола и этанола при их окислении на оксидных катализаторах: лимитирующей стадией в этом процессе является активация С-Н связей в α-положении к гидроксильной группе.

Изотопные методы являются эффективным инструментом для выяснения механизма гетерогенных каталитических реакций [1—3]. Ранее метод кинетического изотопного эффекта (КИЭФ) применили для изучения реакции окисления водорода на оксидах переходных металлов [4—6]. Подробные измерения изотопных эффектов в широком интервале температур и изменения концентраций H_2 и D_2 позволили определить значения КИЭФ для отдельных стадий. На основании сопоставления экспериментальных и расчетных значений КИЭФ была определена природа активированного комплекса, при образовании которого просходит, в основном, активация связи кислорода с поверхностью катализатора, а молекула водорода слабо деформирована [7].

В данной работе изотопные методы использованы для исследования механизма глубокого окисления алифатических спиртов на оксидных и нанесенном алюмоплатиновом катализаторах.

I. Роль промежуточных веществ в образовании CO_2

Реакции глубокого окисления индвидуальных алифатических спиртов на типичных катализаторах дожигания являются сложными процессами окисления многокомпонентных смесей различного состава (в зависимости от природы используемого катализатора и условий проведения экспериментов), поскольку наряду с протеканием основной реакции

$$RCH_2OH \xrightarrow[\text{катализатор}]{O_2} mCO_2 + nH_2O,$$

термодинамически наиболее выгодной, реализуются и другие термодинамически разрешенные процессы избирательного и деструктивного окисления с образованием альдегидов, органических кислот, кетонов, алкенов, моноксида углерода [8]. В свою очередь эти соединения также подвергаются дальнейшему окислению.

Так как использование обычных кинетических методов для исследования путей образования промежуточных продуктов и дальнейших превращений веществ для сложных последовательно-параллельных реакций приводит, как правило, к результатам лишь оценочного характера [9], то для выявления действительных последовательностей химических превращений и количественного определения вкладов отдельных маршрутов образования целевых продуктов удобно использовать кине-

тический изотопный метод (КИМ) [10]. Ниже рассматриваются результаты использования КИМ (^{14}C) для исследования механизма реакций глубокого окисления этанола, пропанола-1 и пропанола-2 на оксидно-медных и алюмоплатиновом катализаторах.

Эксперименты проводили в проточно-циркуляционной установке с радиохроматографическим анализом компонентов реакционной смеси. Использовали катализаторы CuO, 26 масс.% $CuO/\gamma\text{-}Al_2O_3$ и 0,64 масс.% $Pt/\gamma\text{-}Al_2O_3$, удельная поверхность которых составляла 16, 170 и 150 $м^2/г$ соответственно. Подробно методика эксперимента изложена в [11].

Окисление этилового спирта

При окислении этилового спирта на алюмоплатиновом (373—573 К) и оксидно-медных (453—633 К) контактах, помимо CO_2 и H_2O, образуется значительное количество ацетальдегида. Кроме того, на Pt/Al_2O_3 образуется уксусная кислота, а на CuO/Al_2O_3 — в небольших количествах моноксид углерода, диэтиловый и уксусноэтиловый эфиры. Для определения роли полученных веществ — ацетальдегида и уксусной кислоты в процессе окисления этилового спирта в реакционную смесь дозировали в следовых количествах в первом случае $^{14}CH_3{}^{14}CHO$ и $CH_3{}^{14}COOH$, а во втором — $^{14}CH_3{}^{14}CHO$, что позволяет дополнительно к определяемым в обычных кинетических экспериментах скоростям расходования спирта ($W^{p}_{сп}$), образования CO_2 ($W^{об}_{CO_2}$) и накопления промежуточных веществ ($W^{н}_{CH_3CHO}$, $W^{н}_{CH_3COOH}$) определить также скорости образования ($W^{об}$) и расходования (W^{p}) промежуточных веществ и соотношения параллельных и последовательных маршрутов.

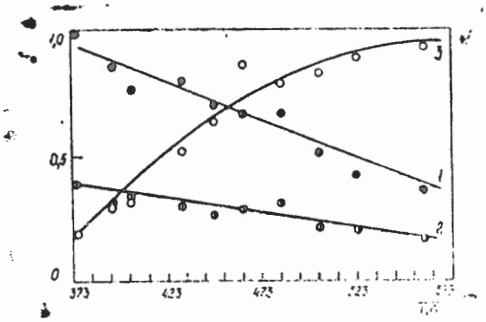


Рис. 1. Температурные зависимости окисления C_2H_5OH с добавлением $CH_3{}^{14}CHO$ на Pt/Al_2O_3: *1* — отношения скорости образования ацетальдегида к скорости расходования спирта; *2* — отношения удельных радиоактивностей $\alpha_{CO_2}/\alpha_{CH_3CHO}$; *3* — степени превращения спирта

Оказалось, что в области низких температур (<540 К для оксидно-медных и <443 К для алюмоплатинового катализаторов) этиловый спирт расходуется преимущественно на образование ацетальдегида, так как $(W^{об}_{CH_3CHO} / W^{p}_{C_2H_5OH}) \approx 0{,}95—0{,}80$, а образующийся ацетальдегид является основным источником образования диоксида углерода: $2\,\alpha_{CO_2} / \alpha_{CH_3CHO} \approx 0{,}80$, где α — удельная радиоактивность. Повышение температуры до 550 К и выше (оксидно-медные катализаторы) приводит к резкому уменьшению вклада последовательного маршрута окисления этилового спирта в CO_2 через образование ацетальдегида, тогда как на алюмоплатиновом контакте с повышением температуры происходит монотонная перемена механизма (рис. 1) от последовательного

$$C_2H_5OH \rightarrow CH_3CHO \rightarrow CH_3COOH \rightarrow CO_2$$

к последовательно-параллельному

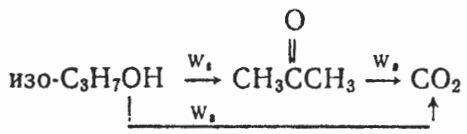
$$C_2H_5OH \rightarrow \begin{cases} CH_3CHO \rightarrow CH_3COOH \rightarrow CO_2 \\ CO_2 \end{cases}$$

При этом повышение температуры, как показали результаты опытов со смесью этанола и меченой уксусной кислоты в диапазоне 443—543 К, приводит к возрастанию вклада кислоты в образование диоксида углерода до 15—30% у верхней границы этого температурного интервала. При окислении смеси этилового спирта и меченого ацетальдегида на Pt/Al_2O_3 наблюдается перенос радиоактивности в образующуюся уксусную кислоту, однако оценка величины вклада данного маршрута осложняется трудностью количественного анализа кислоты вследствие ее сильной сорбции в линиях системы анализа.

Окисление изопропилового спирта

При окислении изопропилового спирта на оксидно-медных катализаторах в области температур 470—570 К, помимо продуктов реакции глубокого окисления, в значительной мере образуется ацетон и в небольших количествах CO, ацетальдегид, пропилен.

Для определения скоростей отдельных стадий реакции



проводили эксперименты с использованием в качестве меченого соединения ацетона — ^{14}C [12].

Полученные данные (рис. 2) позволили заключить, что ацетон действительно является предшественником диоксида углерода в процессе окисления изопропилового спирта, при этом в низкотемпературной области ($T < 530$ К), в основном, осуществляется последовательная схема механизма образования CO_2, включающая образование и доокисление ацетона. В этом случае отношение скоростей $W_1/(W_1+W_3)$ примерно постоянно и равно 0,95 для CuO и 0,80 для CuO/γ-Al_2O_3, в то время как отношение $W_2/(W_2+W_3)$ возрастает при переходе от низких температур к высоким.

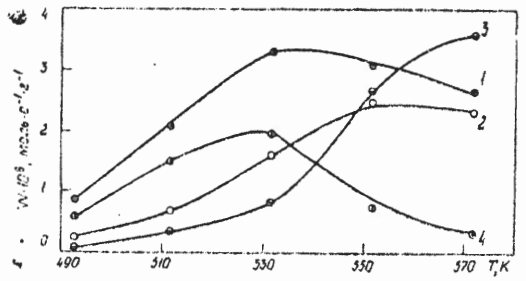
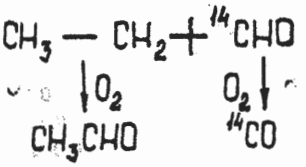


Рис. 2. Температурные зависимости скоростей окисления *изо*-C_3H_7OH с добавлением $(CH_3)_2{}^{14}CO$ на CuO/Al_2O_3: *1* — W_1, *2* — W_2, *3* — W_3, *4* — $(W_1-W_2) = W^{\text{н}}_{\text{ац}}$

В области температур 530—570 К реализуется иная схема механизма реакции: основным маршрутом является прямое окисление изопропилового спирта в CO_2, минуя стадию образования ацетона (параллельный маршрут). Вклад этого маршрута возрастает при увеличении температуры (происходит уменьшение величин $W_1/(W_1+W_3)$ и $W_2/(W_2+W_3)$, характеризующих вклад последовательного маршрута), однако при этом абсолютные значения скоростей W_1, W_2, W_3 еще достаточно близки. Это означает, что наблюдаемое в обычных кинетических экспериментах практически полное окисление изопропилового спирта в CO_2, сопровождающееся образованием небольших количеств ацетона, является сложным процессом, для описания которого необходимо учитывать не только стадии образования CO_2 из спирта, но и стадии образования и доокисления ацетона, поскольку величины скоростей W_1 и W_2 велики (хотя и близки между собой) и сопоставимы с величиной W_3.

та или пропионового альдегида. Таким образом, метка ^{14}C из α-положения молекулы спирта или пропионового альдегида практически полностью переходит в CO, а образующийся ацетальдегид содержит крайне низкое количество метки. Следовательно, можно считать доказанным механизм окисления, включающий окислительное превращение пропионового альдегида с отрывом карбонильной группы в виде CO и образования ацетальдегида из этильной группы:



Дополнительные маршруты образования оксида углерода при повышенных температурах, возможно, обусловлены деструктивным окислением исходного спирта, либо окислением ацетальдегида. Опыты с использованием смеси немеченого спирта и ацетальдегида $^{14}CH_3{}^{14}CHO$ показали, что окисление ацетальдегида не приводит к образованию моноксида углерода (удельная радиоактивность CO составляет менее 1% по отношению к удельной радиоактивности исходного ацетальдегида в температурном интервале 493—533 K). Сопоставление результатов экспериментов, проведенных с использованием смеси спирта и меченого пропионового альдегида и результатов опытов со смесью нерадиоактивного и меченого пропанола показало (см. рис. 3), что значения удельной радиоактивности моноксида углерода в случае применения меченого пропионового альдегида ниже значений, полученных в опытах с меченым спиртом. Возможным объяснением указанного различия величин удельных радиоактивностей является образование моноксида углерода из пропилового спирта без образования пропионового альдегида в качестве промежуточного вещества; причем источником моноксида углерода в этом случае является не только —CH_2OH-группа, но и этильный радикал молекулы спирта.

В соответствии с предложенной последовательной схемой, основными предшественниками диоксида углерода в реакции окисления нормального пропилового спирта на CuO/Al_2O_3 являются ацетальдегид и моноксид углерода.

При добавлении к реакционной смеси альдегида $CH_3{}^{14}CHO$, как нами установлено, отношение удельных радиоактивностей $2(\alpha_{CO_2}/\alpha_{CH_3CHO}) \leqslant 0{,}2$ в области температур 493—593 K, т. е. вклад ацетальдегида в образование диоксида углерода не превышает 20%. Использование ^{14}CO в качестве добавляемого к реакционной смеси компонента показало, что вклад моноксида углерода невелик и составляет величину ~ 10% в температурном интервале 493—653 K. Для полной характеристики общего вклада последовательного механизма окисления пропанола в образование диоксида углерода на нанесенном оксидно-медном катализаторе, проведено сопоставление результатов экспериментов с использованием ^{14}CO с результатами опытов, проведенных с добавлением к реакционной смеси альдегида $CH_3CH_2{}^{14}CHO$. При этом установлено, что величины отношений удельных радиоактивностей диоксида углерода к удельным радиоактивностям добавляемых компонентов различны, и поскольку перенос метки из карбонильной группы молекулы пропионового альдегида в молекулу диоксида углерода может быть осуществлен, как показано выше, либо прямым окислением пропионового альдегида, либо по последовательному маршруту, включающему в качестве промежуточного вещества CO, то в данном случае приемлемым объяснением указанного различия является образование на стадии окисления пропионового альдегида наряду с моноксидом углерода и ацетальдегидом также и CO_2. Такое образование

Ниже рассматриваются результаты экспериментов с использованием дейтерированных молекул для реакций окисления этилового и метилового спиртов на нанесенном оксидно-медном катализаторе.

Основные опыты (таблица) проводили методом сравнения раздельно измеренных скоростей в цельнопаянной стеклянной статической установке. Дополнительно изучали реакцию окисления C_2H_5OH и C_2H_4TOH методом конкурирующих реакций в проточно-циркуляционной установке, при этом методика эксперимента исключала возможность искажения результатов за счет реакции обмена протия гидроксильной группы этанола на тритий, содержащийся в образующейся в ходе реакции тяжелой воде [13].

Таблица

Спирты	$p^{\circ}_{спирта}$, Па	Навеска, г	Т, К	K_1 H (D) $с^{-1} \cdot г^{-1}$	α_1	K_2 H (D) $с^{-1} \cdot г^{-1}$	α_2
C_2H_5OH / C_2H_5OD	$6{,}7 \cdot 10^2$	1,0	458	0,0112 / 0,0102	1,10	0,0224 / 0,0241	0,93
C_2H_5OH / C_2D_5OD	$6{,}7 \cdot 10^2$	1,0	458	0,0100 / 0,0082	1,47	0,0256 / 0,0285	0,90
C_2H_5OH / C_2D_5OD	$2{,}7 \cdot 10^3$	1,0	483	0,0178 / 0,0132	1,35	0,0281 / 0,0322	0,87
C_2H_5OH / C_2D_5OD	$2{,}7 \cdot 10^3$	0,2	503	0,0603 / 0,0400	1,51	0,0660 / 0,0700	0,94
CH_3OH / CH_3OD	$2{,}7 \cdot 10^3$	0,2	453	0,2150 / 0,2108	1,02	—	—
CH_3OH / CD_3OD	$2{,}7 \cdot 10^3$	0,2	453	0,2245 / 0,0807	2,78	—	—
CH_3OH / CD_3OD	$2{,}7 \cdot 10^3$	1,0	423	0,0684 / 0,0310	2,21	—	—

Как видно из таблицы, замещение атомов водорода на дейтерий в гидроксильных группах спиртов не приводит к изменению величин скоростей реакции, в то время как при полном замещении атомов водорода на дейтерий наблюдается появление значительного кинетического изотопного эффекта.

Так, для полностью дейтерированного этанола наблюдается снижение скорости окисления по сравнению со скоростью окисления незамещенного этанола в 1,4—1,5 раза, при этом величина КИЭФ для первой стадии (α_1) — окисления спирта в ацетальдегид — в данной температурной области изменяется от 1,35 до 1,50, в то время как для второй стадии (окисления ацетальдегида в CO_2) $\alpha_2 \approx 1$, т. е. КИЭФ практически отсутствует.

Поскольку наблюдался некоторый разброс значений K_2, то были проведены прямые измерения изотопного эффекта в реакции окисления промежуточного продукта — ацетальдегида. Оказалось, что значения констант скоростей близки, и при полном замещении протия в молекуле ацетальдегида на дейтерий $\alpha = 1$. На основе совокупности экспериментальных данных можно заключить, что активация O—H или O—D связи этанола не является лимитирующей стадией образования ацетальдегида. Если бы лимитирующей стадией являлась активация O—H (O—D) связи, и в активированном комплексе происходил ее полный разрыв, то максимальное значение КИЭФ при 463 К должно было равняться 4,5.

Наблюдаемый изотопный эффект при сопоставлении скоростей окисления C_2D_5OD и C_2H_5OH может быть обусловлен активацией C—H (C—D) связей как метильной, так и метиленовой групп молекулы спирта в первой стадии реакции. Однако продуктом этой стадии является ацетальдегид, в котором сохранены метильные связи, как и в исходном этаноле, но произошел разрыв одной метиленовой C—H (C—D) связи. Поэтому можно предположить, что изотопный эффект обусловлен активацией метиленовой C—H (C—D) связи. В пользу такой интерпретации также свидетельствуют и экспериментальные данные по измерению КИЭФ при совместном окислении этанола, содержащего атом трития в метиленовой группе, и незамещенного спирта. В этом случае отношение констант скоростей окисления $K_{C_2H_5OH} / K_{CH_3CHTOH}$ составляет 1,50, 1,35 и 1,26 при 513, 553 и 573 К соответственно. Сравнение наблюдаемого КИЭФ с теоретически максимально возможным позволяет заключить, что в активированном комплексе происходит не полный разрыв метиленовой C—H связи, а некоторое ее ослабление. Так, экспериментальным значениям α соответствует ослабление C—H связи, характеризуемое изменением разности нулевых энергий в исходной молекуле от $\Delta E = E_{OH} - E_{OD} = 5{,}0$ кДж/моль до $\Delta E^{\neq} = E^{\neq}_{OH} - E^{\neq}_{OD} = 3{,}3$ кДж/моль в активированном комплексе.

Отсутствие изотопного эффекта при полном окислении CH_3CHO и CD_3CDO позволяет заключить, что в лимитирующей стадии происходит разрыв C—C связи, однако дискриминация последовательности стадий затруднена. Возможно, сначала происходит отрыв одного атома водорода (быстрая стадия), затем следует разрыв C—C связи в лимитирующей стадии с последующим быстрым окислением образующихся фрагментов на поверхности контакта. Не исключено также образование двойной C=C связи при отрыве двух атомов водорода с дальнейшим окислением по этой связи, либо отрыв нескольких атомов водорода в первой, быстрой стадии.

При окислении метилового спирта наблюдается сильное различие в скоростях окисления CD_3OD и CH_3OH, в этом случае кинетический изотопный эффект значителен, и отношение K_H/K_D достигает 2,2—2,8. Подобно вышеприведенным данным для этанола, при образовании активированного комплекса происходит существенная активация C—H (C—D) связи; при этом, согласно нашим оценкам, ΔE изменяется от 5,0 до 1,3 кДж/моль.

Таким образом, для двух первых представителей гомологического ряда предельных спиртов разрыв O—H связей не является лимитирующей стадией в реакции полного окисления на оксидно-медном нанесенном катализаторе. Лимитирующей стадией в обоих случаях, видимо, является активация C—H связей в α-положении к гидроксильной группе.

Заключение

Проведенное исследование с использованием стабильных и радиоактивных изотопов позволило решить ряд задач в выяснении детального механизма каталитической реакции глубокого окисления спиртов:

— установлены маршруты образования промежуточных и конечных продуктов реакции;

— определены последовательности промежуточного взаимодействия реактантов с катализаторами;

— определена природа активации молекул метанола и этанола при их окислении на оксидных катализаторах.

Полученные изотопные данные существенно дополняют и уточняют схемы механизмов, предложенных на основании кинетических измерений и исследований с применением современных физико-химических методов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Боресков Г. К. Гетерогенный катализ. —М.: Наука, 1986. —303 с.
2. Рогинский С. З. Теоретические основы изотопных методов изучения химических реакций. —М.: Изд-во АН СССР, 1956. —611 с.
3. Одзаки А. Изотопные исследования гетерогенного катализа. —М.: Атомиздат. 1979. —232 с.
4. Булгаков Н. Н., Поповский В. В., Исмагилов З. Р., Боресков Г. К. Кинетика и катализ, 1970, **11**, № 3, с. 638.
5. Исмагилов З. Р., Поповский В. В., Булгаков Н. Н. и др. Там же, 1974, **15**, № 2, с. 401.
6. Исмагилов З. Р., Поповский В. В., Булгаков Н. Н. Всес. совещание по изотопному обмену на твердых катализаторах. —Новосибирск: Наука, 1973, Препринт № 32. —7 с.
7. Исмагилов З. Р. Дис. ... канд. хим. наук. —Новосибирск: Ин-т катализа СО АН СССР, 1974. —145 с.
8. Поповский В. В., Добрынкин Н. М., Исмагилов З. Р. и др. Тр. VII Советско-японского семинара по катализу. —Новосибирск: Ин-т катализа СО АН СССР, 1983, с. 40.
9. Киперман С. Л. Кинетика и катализ, 1981, **22**, № 1, с. 30.
10. Нейман Н. Б., Гал Д. Применение радиоактивных изотопов в химической кинетике. —М.: Наука, 1970, с. 11.
11. Добрынкин Н. М., Рогов В. А., Исмагилов З. Р. и др. Кинетика и катализ, 1985, **26**, № 3, с. 643.
12. Рогов В. А., Добрынкин Н. М., Поповский В. В. —В сб.: Тез. докл. IV Всес. конф. по механизму каталитических реакций. Москва, 1986. —М.: Ин-т химической физики АН СССР, 1986, ч. II, с. 126.
13. Ismagilov Z. R., Naumenko S. V., Dobrynkin N. M., Popovskii V. V. Reaction Kinetics and Catalysis Letters, 1983, **23**, № 1—2, p. 79.

СПИСОК НАУЧНЫХ ТРУДОВ В.В. ПОПОВСКОГО*

1. **Исследование подвижности кислорода пятиокиси ванадия методом изотопного обмена.** - *Известия высших учебных заведений, "Химия и химическая технология", 1958, № 1, с. 12-19* (Л.А. Касаткина, Г.К. Боресков, Л.З. Крылова)
2. **Каталитическая активность окислов металлов IV периода в отношении реакции окисления водорода.** – *Кн. "Научно-техническая конференция 1958 года Московского химико-технологического института им. Д.И. Менделеева: Тез. докл., М., 1958, с 17* (Г.К. Боресков)
3. **Подвижность кислорода и каталитическая активность пятиокиси ванадия, промотированной сульфатом калия.** - *Кинетика и катализ, 1960, т. 1, вып. 2, с. 229-236* (Г.К. Боресков, Л.А. Касаткина, Ю.Б. Баловнев)
4. **Кинетика изотопного обмена молекулярного кислорода с кислородом поверхности окислов железа, кобальта, никеля и меди.** - *Кинетика и катализ, 1960, т. 1, вып. 4, с. 566-575* (Г.К. Боресков)
5. **Каталитическая активность окислов металлов 4-го периода в отношении реакции окисления водорода.** - *Сб. "Проблемы кинетики и катализа". Изд. АН СССР, 1960, т. 10, с. 67-72* (Г.К. Боресков)
6. **Подвижность кислорода твёрдых окислов.** - *Кинетика и катализ, 1961, т. 2, вып. 5, с. 657-667* (Г.К. Боресков)
7. **Исследование механизма окисления водорода на окиси закиси кобальта при помощи изотопа O^{18}.** - *Журнал физической химии, 1961, т. 35, вып. 1, с. 192-197* (Г.К. Боресков, В.С. Музыкантов)
8. **К вопросу об определении работы выхода электрона твёрдых тел методом вибрирующего конденсатора.** - *Кинетика и катализ, 1962, т. 3, вып. 3, с. 439-444* (И.Л. Морозова)
9. **Исследование каталитической активности и изотопного обмена с молекулярным кислородом некоторых окислов металлов IV периода периодической системы Д.И. Менделеева.** - *Автореферат кандидатской диссертации, Новосибирск, 1962*
10. **Об изотопном обмене кислорода в системе окись алюминия–молекулярный кислород.** - *Доклады АН СССР, 1964, т. 159, № 6, с. 1354-1356* (Г.К. Боресков, В.С. Музыкантов, Н.Д. Гольдштейн)
11. **Кинетика изотопного обмена в системе кислород–твёрдый окисел.** - *Кинетика и катализ, 1964, т. 5, вып. 4, с. 624-629* (В.С. Музыкантов, Г.К. Боресков)
12. **Механизм изотопного обмена кислорода с пятиокисью ванадия.** - *Кинетика и катализ, 1964, т. 5, вып. 4, с. 745-748* (В.С. Музыкантов, Г.К. Боресков, Н.И. Микичур)
13. **Каталитические свойства окислов металлов IV периода периодической системы в отношении каталитических реакций. I. Окисление метана.** - *Кинетика и катализ, 1965, т. 6, вып. 5, с. 860-863* (Т.В. Андрушкевич, Г.К. Боресков)
14. **Каталитические свойства окислов металлов IV периода периодической системы в отношении каталитических реакций. II. Разложение окиси азота.** - *Кинетика и катализ, 1965, т. 6, вып. 6, с. 1041-1043* (Т.М. Юрьева, Г.К. Боресков)

* Фамилии соавторов вынесены в скобки. Для авторских свидетельств приведена дата регистрации.

15. **Исследование реакционной способности кислорода на поверхности окиси алюминия методом изотопного обмена.** - *Сб. "Методы исследования катализаторов и каталитических реакций". Изд. СО АН СССР, Новосибирск, 1965, т. 1, с. 159-172* (В.С. Музыкантов, Г.К. Боресков, Н.Д. Гольдштейн, С.Г. Шубников)
16. **Исследование кобальтовых шпинелей.** - *Сб. "Методы исследования катализаторов и каталитических реакций". Изд. СО АН СССР, Новосибирск, 1965, т. 3, с. 333-354* (Т.В. Андрушкевич, Л.М. Плясова, А.А. Останькович, Г.К. Боресков, Л.М. Кефели, Е.Д. Гражданников)
17. **Каталитическая активность и энергия связи кислорода окислов.** - *Материалы I конкурса Всесоюзного химического общества им. Д.И. Менделеева, 1965* (Г.К. Боресков, Т.В. Андрушкевич, Т.М. Юрьева, В.С. Музыкантов)
18. **Каталитические свойства окислов металлов IV периода и энергия связи кислорода в поверхностном слое.** - *Доклады АН СССР, 1967, т. 176, № 6, с. 1331-1334* (Г.К. Боресков, В.А. Сазонов)
19. **Катализатор на основе меди для низкотемпературной конверсии окиси углерода.** - *Авторское свидетельство СССР № 196727 от 30.03.67 г.* (Г.К. Боресков, Т.М. Юрьева, Г.Д. Коловертнов, В.А. Чигрина, Л.С. Егорова)
20. **Способ низкотемпературной конверсии окиси углерода.** - *Авторское свидетельство СССР № 202884 от 15.07.67 г.* (Г.К. Боресков, Т.М. Юрьева, В.А. Чигрина)
21. **Кинетика и механизм изотопного обмена в системе молекулярный кислород–твёрдый окисел.** - *Сб. "Проблемы кинетики и катализа". - Изд. Наука, 1968, т. 12, с. 155-159* (В.С. Музыкантов, Г.К. Боресков)
22. **Масс-спектрометрический метод определения летучести кислорода над окисными катализаторами.** - *Кинетика и катализ, 1968, т. 9, вып. 2, с. 307-311* (В.А. Сазонов, Г.К. Боресков)
23. **Каталитическая активность окислов металлов и энергия связи кислорода.** - *Кинетика и катализ, 1968, т. 9, вып. 2, с. 312-319* (В.А. Сазонов, Г.К. Боресков)
24. **Исследование каталитических свойств кобальтовых шпинелей в отношении реакции окисления молекулярным кислородом.** - *Кинетика и катализ, 1968, т. 9, вып. 3, с. 595-604* (Т.В. Андрушкевич, Г.К. Боресков, В.С. Музыкантов, О.Н. Кимхай, В.А.Сазонов)
25. **Получение окисных кобальтовых катализаторов шпинельной структуры.** - *Кинетика и катализ, 1968, т. 9, вып. 6, с. 1244-1253* (Т.В. Андрушкевич, Г.К. Боресков, Л.М. Плясова, Л.Г. Каракчиев, А.А. Останькович)
26. **Исследование каталитических свойств хромитов. I. Получение хромитов меди, никеля, кобальта, марганца, цинка, железа и магния.** - *Кинетика и катализ, 1968, т. 9, вып. 6, с. 1291-1296* (Г.К. Боресков, Т.М. Юрьева, В.И. Жарков, Л.Г. Каракчиев, В.А.Чигрина)
27. **Способ низкотемпературной конверсии окиси углерода.** - *Авторское свидетельство СССР № 223069 от 13.05.68 г.* (Г.К. Боресков, Т.М. Юрьева, Л.С. Егорова)
28. **Энергия связи кислорода в окислах железа, кобальта и никеля** - *Доклады АН СССР, 1969, т. 184, №3, с. 611-614* (Ю.Д. Панкратьев, Г.К. Боресков, В.И. Соловьёв, В.А. Сазонов)
29. **Энергия связи кислорода и каталитическая активность некоторых окислов.** - *Кинетика и катализ, 1969, т. 10, вып. 4, с. 786-795* (Г.К. Боресков, В.С. Музыкантов, В.А. Сазонов, С.Г. Шубников)

30. **Исследование механизма реакции каталитического окисления водорода на окиси железа.** - *Кинетика и катализ, 1969, т. 10, вып. 4, с. 852-862* (Э.А. Мамедов, Г.К. Боресков)
31. **Реакционная способность кислорода на поверхности сложных окислов. I. Изотопный обмен кислорода на окисномолибденовых катализаторах.** - *Кинетика и катализ, 1969, т. 10, вып. 5, с. 1043-1052* (Г.К. Боресков, В.С. Музыкантов, Г.И. Панов)
32. **Реакционная способность углеводородов в отношении реакции глубокого окисления на твёрдых окисных катализаторах.** - *Кинетика и катализ, 1969, т. 10, вып. 5, с. 1068-1075*
33. **О термодинамических характеристиках, применяемых для оценки относительной каталитической активности окислов.** - *Журнал теоретической и экспериментальной химии, 1969, т. 5, вып. 5, с. 688-689*
34. **Способ очистки воздуха от вредных примесей.** - *Авторское свидетельство СССР № 256736 от 03.09.69* (Г.К. Боресков, Т.В. Андрушкевич, О.Н. Кимхай, Н.И. Лебедева, И.Б. Пешков, Е.Я. Шварцбурд, В.Г. Андреев, А.В. Писарев, Р.А. Милашонок)
35. **Зависимость каталитической активности катализаторов окисления от энергии связи кислорода.** – *Основы предвидения каталитического действия. Труды IV Международного конгресса по катализу, Москва, 1968. Изд. Наука, 1970, т. 1, с. 343-354* (Г.К. Боресков, В.А. Сазонов)
36. **Кинетический изотопный эффект окисления водорода на окиси железа.** - *Кинетика и катализ, 1970, т. 11, вып. 3, с. 638-648* (Н.Н. Булгаков, З.Р. Исмагилов, Г.К. Боресков)
37. **Исследование каталитических свойств ферритов. I. Получение ферритов магния, марганца, кобальта, никеля, меди, цинка и кадмия.** - *Кинетика и катализ, 1970, т. 11, вып. 4, с. 962-968* (Г.К. Боресков, З. Дзевенцки, В.С. Музыкантов, Г.Л. Елизарова, Л.Г. Матвиенко, Л.М. Плясова, Л.Г. Каракчиев, А.А. Останькович, Р.А. Шкрабина)
38. **Исследование механизма реакции каталитического окисления водорода на окислах переходных металлов IV периода. II. Cr_2O_3, V_2O_5, CuO.** - *Кинетика и катализ, 1970, т. 11, вып. 4, с. 969-978* (Э.А. Мамедов, Г.К. Боресков)
39. **Исследование механизма реакции каталитического окисления водорода на окислах переходных металлов IV периода. III. Co_3O_4, MnO_2, ZnO, TiO_2.** - *Кинетика и катализ, 1970, т. 11, вып. 4, с. 979-988* (Э.А. Мамедов, Г.К. Боресков)
40. **Исследование каталитических свойств ферритов. II. Окисление метана.** - Кинетика и катализ, 1970, т. 11, вып. 5, с. 1253-1262 (Г.К. Боресков, Н.И. Лебедева, В.А. Сазонов, Т.В. Андрушкевич)
41. **Соотношение кинетических параметров каталитической реакции и её стадий.** - Доклады АН СССР, 1971, т. 197, № 2, с. 373-376 (Г.К. Боресков, Э.А. Мамедов)
42. **Исследование каталитических свойств хромитов. II. Каталитическая активность хромитов магния, марганца, железа, кобальта, никеля, и меди в отношении реакции конверсии CO водяным паром.** - *Кинетика и катализ, 1971, т. 12, вып. 1, с. 140-146* (Т.М. Юрьева, Г.К. Боресков, В.А. Чигрина, Л.С. Егорова)
43. **Каталитические свойства металлов IV периода периодической системы в отношении окислительных реакций. III. Окисление бензола.** - *Кинетика и катализ, 1971, т. 12, вып. 2, с. 371-377* (О.Н. Кимхай, Г.К. Боресков, Т.В. Андрушкевич, Т.Б. Днепровская)

44. **Каталитические свойства металлов IV периода периодической системы в отношении окислительных реакций. IV. Окисление ацетилена.** – *Кинетика и катализ, 1971, т. 12, вып. 3, 599-607* (Ю.Д. Зверев)
45. **Каталитическая активность закиси никеля, промотированной добавками серебра, в отношении реакции окисления кислородом.** - *Кинетика и катализ, 1971, т. 12, вып. 3, с. 629-639* (Г.К. Боресков, Л.И. Кузнецова, В.А. Сазонов, В.И. Лебедева, В.И. Иванченко)
46. **Исследование каталитических свойств ферритов. III. Окисление водорода.** - *Кинетика и катализ, 1971, т. 12, вып. 4, с. 979-984* (Г.К. Боресков, З. Дзевенцки, В.С. Музыкантов, Т.Т. Шульмейстер)
47. **The correlation between the catalytic activity of oxide catalysts oxygen bond energy.** – *Proceedings of the Forth international congress on catalysis. Moscow, USSR, 23–29 June 1968. Budapest, 1971, vol. 1, p. 439–453* (Г.К. Боресков, В.А. Сазонов)
48. **Механизмы каталитического окисления водорода на окислах переходных металлов** - *Материалы 1-го советско-японского симпозиума по катализу, Новосибирск, 1971, препринт доклада № 23* (Г.К. Боресков, Э.А Мамедов)
49. **Исследование механизма реакций каталитического окисления водорода на окислах переходных металлов IV периода.** - *Кинетика и катализ, 1972, т. 13, вып. 1, с. 145-153* (Э.А. Мамедов, Г.К. Боресков)
50. **Реакционная способность кислорода на поверхности сложных окислов. III. Изотопный обмен кислорода феррошпинелей.** - *Кинетика и катализ, 1972, т.* 13, *вып. 2, с. 385-392* (В.С. Музыкантов, Г.К. Боресков, Г.И. Панов, Р.А. Шкрабина)
51. **Каталитическая активность твёрдых растворов NiO-MgO в отношении реакции окисления водорода и изотопного обмена кислорода.** - *Кинетика и катализ, 1972, т. 13, вып. 3, с. 727-734* (Г.К. Боресков, В.С. Музыкантов, В.А. Сазонов, Г.И. Панов, В.А. Рощин, Л.М. Плясова, В.В. Малахов)
52. **Каталитические свойства окислов металлов IV периода Периодической системы в отношении окислительных реакций. V. Окисление аллена.** - *Кинетика и катализ, 1972, т. 13, вып. 4, с. 908-914* (О.Н. Кимхай, Г.К. Боресков)
53. **Закономерности глубокого окисления веществ на твёрдых окисных катализаторах.** – *Кинетика и катализ, 1972, т. 13, вып. 5, с. 1190-1203*
54. **Калориметрическое определение энергии связи кислорода на поверхности закиси никеля с добавками серебра.** - *Кинетика и катализ, 1972, т. 13, вып. 5, с. 1230-1233* (Ю.Д. Панкратьев, Г.К. Боресков)
55. **Взаимодействие кислорода с окисными катализаторами.** - *Материалы Всесоюзного семинара «Адсорбированный кислород в катализе», Новосибирск, 1972, препринт доклада № 10*
56. **Механизм реакции окисления водорода на твёрдых окисных катализаторах.** - *Материалы конференции по окислительному гетерогенному катализу, Баку, 1972, с. 14–15* (Г.К. Боресков, Э.А. Мамедов, О.И. Семёнова)
57. **Влияние малых добавок платины на каталитическую активность окисных катализаторов в реакциях окисления водорода.** - *Материалы конференции по окислительному гетерогенному катализу, Баку, 1972, с. 16–17* (Г.М. Кузьмина, Г.К. Боресков)
58. **Исследование каталитических свойств кобальтитохромитов цинка $ZnCo_xCr_{2-x}O_4$ в отношении реакции окисления водорода и изотопного обмена кислорода.** - *Кинетика и катализ, 1973, т. 14, вып. 2, с. 390-397* (В.Ю. Александров, Н.Н. Булгаков, В.С. Музыкантов, И.А. Скоробогатова, В.Н. Икорский, В.И. Жарков)

59. **Оценка прочности связи поверхностного кислорода в окислах переходных металлов IV периода.** - *Кинетика и катализ, 1973, т. 14, вып. 2, с. 468-476* (Н.Н. Булгаков, Ю.А. Борисов)
60. **О механизме каталитического окисления водорода на закиси никеля стехиометрического состава.** - *Кинетика и катализ, 1973, т. 14, вып. 2, с. 523-525* (Э.А. Мамедов, Г.К. Боресков)
61. **Закономерности глубокого окисления веществ на твёрдых окисных катализаторах.** - *Известия отделения химических наук БАН, 1973, т. 4, кн. 1, с. 161-170*
62. **Кинетика реакций глубокого окисления веществ на твёрдых окисных катализаторах.** – *Сб. «Процессы глубокого окисления», труды Института катализа СО АН СССР, 1973, с. 23-34*
63. **Обмен кислорода на кобальтитохромитах цинка шпинельной структуры.** - *Материалы совещания по изотопному обмену на твёрдых катализаторах, Новосибирск, 1973, препринт доклада № 5* (В.Ю. Александров, В.С. Музыкантов, Н.Н. Булгаков)
64. **Изучение механизма реакции каталитического окисления водорода на окислах переходных металлов методом кинетического изотопного эффекта и квантовохимических расчётов.** - *Материалы совещания по изотопному обмену на твердых катализаторах, Новосибирск, 1973, препринт доклада № 32* (З.Р. Исмагилов, Н.Н. Булгаков, Ю.А. Борисов, В.И. Пилипенко)
65. **Закономерности глубокого окисления веществ на твёрдых окисных катализаторах.** - *Автореферат докторской диссертации, Томск, 1973*
66. **Изучение механизма реакции каталитического окисления водорода на окислах металлов IV периода методом кинетического изотопного эффекта.** - *Кинетика и катализ, 1974, т. 15, вып. 2, с. 401-407* (З.Р. Исмагилов, Н.Н. Булгаков, О.И. Семёнова, В.И. Пилипенко)
67. **Вклад эффекта кристаллического поля в энергию связи поверхностного кислорода.** - *Кинетика и катализ, 1974, т. 15, вып. 3, с. 691-693* (Н.Н. Булгаков, Ю.А. Борисов)
68. **Каталитическая активность окисных медно-магниевых катализаторов в отношении реакции окисления водорода.** - *Сообщения по кинетике и катализу, 1974, т. 1, № 2, с. 175-181* (Л.П. Давыдова, Г.К. Боресков, Т.М. Юрьева)
69. **Влияние носителя на каталитические свойства Pt в реакции окисления водорода.** - *Сообщения по кинетике и катализу, 1974, т. 1, № 3, с. 351-357* (Г.М. Кузьмина, Г.К. Боресков)
70. **Изучение механизма реакции каталитического окисления водорода на окислах переходных металлов методом кинетического изотопного эффекта и квантово-химических расчётов.** - *Материалы Всесоюзной конференции по механизму гетерогенно-каталитических реакций, Москва, 1974, препринт доклада № 66* (З.Р. Исмагилов, Н.Н. Булгаков, Г.К. Боресков, Ю.А. Борисов)
71. **Каталитическая активность медьсодержащих соединений в отношении реакции окисления водорода.** – *Материалы конференции по окислительному гетерогенному катализу, 1974, Баку, с. 37* (Г.К. Боресков, Л.П. Давыдова)
72. **Каталитическая активность медьсодержащих цеолитов и солей в отношении реакции окисления водорода.** – *Кинетика и катализ, 1975, т. 16, вып. 1, с. 117-120* (Л.П. Давыдова, Г.К. Боресков, К.Г. Ионе)

73. **Особенность кинетики реакции окисления водорода на платиновой черни. -** *Материалы 2-й Всесоюзной конференции по кинетике каталитических реакций. - Сб. «Кинетика-2», Новосибирск, 1975, т. 3, с. 58-63* (В.И. Пилипенко, З.Р. Исмагилов, Н.Н. Булгаков)
74. **Catalytic activity of copper-containing compounds in reaction of hydrogen oxidation.** *3rd Intern. Symp. on Heterogen. Catalysis, Varna, 1975, Abstracts, p. 94–95* (Л.П. Давыдова, В.Ю. Александров)
75. **К вопросу об определении энергии связи кислорода на поверхности окислов методом измерения равновесных давлений кислорода.** – *Кинетика и катализ, 1976, т. 17, вып. 6, с. 1479-1482* (В.А. Сазонов, В.Ю. Александров)
76. **Calculation of the energy spectrum of surface oxygen on CuO by the interacting bond method.** – *React. Kinet. Catal. Lett, 1976, v. 4, No 4, p. 473-478* (Н.Н. Булгаков, В.Ю. Александров)
77. **Каталитические свойства и энергетика реакционноспособного кислорода окисных медномагниевых катализаторов. -** *Материалы конференции по окислительному гетерогенному катализу, Баку, 1976, с. 3-6* (В.Ю. Александров, Г.К. Боресков, Н.Н. Булгаков, Л.П. Давыдова)
78. **Нужны совместные усилия. Проблемы охраны окружающей среды. -** *Советская Сибирь, 25. 09. 1976 г.* (Г.К. Боресков)
79. **Catalytic properties of binary oxide systems with ǂ–aluminium oxide in hydrogen oxidation. -** *React. Kinet. Catal. Lett,, 1977, v. 6, No 1, p. 23-28* (В.И. Пилипенко)
80. **Mechanism of hydrogen oxidation on binary oxide systems on ǂ–alumina. -** *React. Kinet. Catal. Lett,, 1977, v. 6, No 1, p. 29-34* (В.И. Пилипенко)
81. **Меднокисные катализаторы глубокого окисления. -** *Сб. «Каталитическая очистка отходящих газов», труды Института катализа СО АН СССР, 1977, с. 18-22* (Л.Г. Цикоза, В.А. Сазонов, Д.В. Тарасова, Т.П. Федотова, П.Г. Цырульников)
82. **Каталитический способ очистки отходящих газов производства простых полиэфиров.** – *Сб. «Каталитическая очистка отходящих газов», труды Института катализа СО АН СССР, 1977, с. 43-48* (В.А. Прохоров)
83. **Разработка каталитического метода получения нейтральных атмосфер. -** *Сб. «Каталитическая очистка отходящих газов», труды Института катализа СО АН СССР, 1977, с. 111-116* (В.А. Сазонов, Г.К. Боресков, В.И. Цветков, С.Н. Степашкина)
84. **Разработка способа каталитической очистки отходящих газов производства безметанольного формальдегида. -** *Сб. «Каталитическая очистка отходящих газов», труды Института катализа СО АН СССР, 1977, с. 103-110* (Г.К. Боресков, В.А. Сазонов, С.Н. Степашкина, Ю.Ш. Матрос, В.Н. Луговской, В.Б. Накрохин)
85. **Меднокисные катализаторы глубокого окисления.** – *Сб. «Каталитическая очистка отходящих газов», труды Института катализа СО АН СССР, 1977, с. 18–22* (В.А. Сазонов, Л.Т. Цикоза, Д.В. Тарасова, Т.П. Федотова, П.Г. Цырульников)
86. **Концепция энергии связи в проблеме предвидения каталитического действия.** – *Сб. «Теоретические проблемы катализа», труды Института катализа СО АН СССР, 1977, с. 183-189*
87. **Каталитическое дожигание.** – *Сб. «Катализаторы и каталитические процессы», труды Института катализа СО АН СССР, 1977, с. 183-189* (А.П. Дзисяк)

88. **Системы наддува нейтральным газом топливных баков.** - *Авторское свидетельство СССР № 575847 от 14.06.77 г.* (В.Д. Борисов, М.В. Вуль, В.В. Малышев, Г.К. Боресков, Е.С. Мартиков, В.А. Надей, В.И. Цветков, В.А. Сазонов, В.А. Астафьев)
89. **Calculation of the heat of copper cluster in MgO lattice by the interacting bond method.** – *React. Kinet. Catal. Lett., 1978, v. 8, No 1, p. 53-57* (Н.Н. Булгаков, В.Ю. Александров)
90. **Calculation of the heat of surface cluster formation and oxygen adsorption on copper-magnesium oxide catalysts by the interacting bond method.** - *React. Kinet. Catal. Lett., 1978, v. 8, No 1, p. 59-64* (Н.Н. Булгаков, В.Ю. Александров)
91. **Bond energy of surface oxygen on copper-magnesium oxide catalysts.** - *React. Kinet. Catal. Lett., 1978, v. 8, No 1, p. 65–70* (В.Ю. Александров, Н.Н. Булгаков)
92. **Особенности и перспективы применения блочных катализаторов.** – *Материалы Всесоюзной конференции по нанесённым металлическим катализаторам превращения углеводородов, Новосибирск, 1978, ч. 1, с. 75-78* (В.Б. Фенелонов, П.Г. Цырульников)
93. **Применение метода взаимодействующих связей для расчёта теплот адсорбции кислорода и энергий активизации реакции окисления водорода на окисных медномагниевых катализаторах.** – *Материалы IV Республиканской конференции по окислительному гетерогенному катализу, Баку, 1978, с. 74-77* (В.Ю. Александров, Н.Н. Булгаков, Л.П. Давыдова)
94. **Относительная реакционная способность и механизм окисления спиртов на окисно-медных и алюмоплатиновых катализаторах.** - *Материалы IV Республиканской конференции по окислительному гетерогенному катализу, Баку, 1978, с. 135-138* (З.Р. Исмагилов, Н.М. Добрынкин)
95. **Способ получения железомеднооксисного катализатора.** - *Авторское свидетельство СССР № 609549 от 14.02.78 г.* (Л.Г. Цикоза, Д.В. Тарасова, П.Г. Цырульников, В.А. Сазонов, С.Н. Степашкина)
96. **Oxidation of ethanol on platinum-alumina and copper oxide catalysts.** – *React. Kinet. Catal. Lett., 1979, v. 10, No 1, c. 55-59* (З.Р. Исмагилов, Н.М. Добрынкин)
97. **Methanol oxidation on copper-oxide catalysts.** – *React. Kinet. Catal. Lett., 1979, v. 11, No 2, c. 125-128* (З.Р. Исмагилов, Н.М. Добрынкин)
98. **Применение метода взаимодействующих связей для расчёта теплот адсорбции кислорода и энергий активации реакций окисления водорода на твёрдых окисных катализаторах.** – *Сб. трудов 4-го Международного симпозиума по гетерогенному катализу, Варна, 1979, ч. 1, с. 175-180* (Н.Н. Булгаков, В.Ю. Александров, Л.П. Давыдова)
99. **Способ приготовления носителя для катализаторов.** - *Авторское свидетельство СССР № 695697 от 13.07.79 г.* (Г.В. Черных, П.Г. Цырульников)
100. **Способ получения катализатора для очистки отходящего газа.** - *Авторское свидетельство СССР № 707598, от 14.09.79 г.* (Т.Г. Старостина, П.Г. Цырульников, А.Я. Бакаев, И.В. Пивоварова, Н.В. Борзых, А.С. Тихова, Л.С. Якушкина)
101. **Исследование возможности регулирования толщины корки в окисномедном катализаторе на носителе.** - *Журнал прикладной химии, 1980, т. 53, вып. 5, с. 993-997* (Т.Г. Старостина, И.В. Пивоварова, П.Г. Цырульников, О.Н. Кузнецова, Л.М. Плясова, С.В. Кетчик)
102. **Приготовление и исследование корочного окисномедного катализатора глубокого окисления.** – *Журнал прикладной химии, 1980, т. 53, вып. 5, с. 1004-1008* (Т.Г. Старостина, И.В. Пивоварова, П.Г. Цырульников)

103. **Безотходный способ получения нанесённого корочного окисномедного катализатора.** – *Химическая технология, 1980, № 6 (114), с. 52-54* (Т.Г. Старостина, И.В. Пивоварова, П.Г. Цырульников, А.Я. Бакаев)
104. **Исследование механизма окисления водорода на окисных медномагниевых катализаторах с применением метода взаимодействующих связей.** – *Кинетика и катализ, 1980, т. 21, вып. 4, с. 988-994* (Л.П. Давыдова. Н.Н. Булгаков, В.Ю. Александров)
105. **Изучение закономерностей глубокого окисления предельных органических кислот.** – *Кинетика и катализ, 1980, т. 21 , вып. 5, с. 1354* (И.И. Боброва, В.А. Сазонов)
106. **Исследование каталитических свойств окисной никель-кобальтовой системы** - *Кинетика и катализ, 1980, т. 21, вып. 6, с. 1570-1574* (О.Н. Коваленко, П.Г. Цырульников, А.В. Головин, Л.М. Плясова)
107. **Носители и катализаторы новых геометрических форм.** – *Сб. «Новые направления сотрудничества» (материалы координационного центра стран – членов СЭВ по промышленным катализаторам), Новосибирск, 1980, вып. 12, с. 144-157* (М.С. Ошурков, В.Б. Фенелонов, В.А. Кириллов)
108. **Взаимодействие окислов марганца с реакционной средой при гетерогенно-каталитическом окислении СО молекулярным кислородом.** – *Материалы Кобозевских чтений, 1980, Москва, химический факультет МГУ, с. 23* (В.А. Садыков, П.Г. Цырульников, С.Ф. Тихов)
109. **Способ окисления водорода.** - *Авторское свидетельство СССР № 753022 от 07.04.80 г.* (И.М. Белозёров, Л.П. Давыдова, И.П. Игнатьев, В.И. Куракин, В.А. Рожков, В.А. Сазонов, В.М. Шамриков)
110. **Способ получения катализатора для очистки выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания.** - – *Авторское свидетельство СССР № 780879 от 25.07.80 г.* (Д.В. Тарасова, Л.Г. Цикоза, Л.С. Якушкина, А.С. Тихова, В.И. Косинцев)
111. **Способ получения окисного меднотитанового катализатора.** – *Авторское свидетельство СССР № 787082 от 14.08.80 г.* (Л.Г. Цикоза, Д.В. Тарасова, Г.А. Зенковец)
112. **Способ очистки отходящих газов от вредных примесей.** – *Авторское свидетельство СССР № 789574 от 21.08.80 г.* (Г.К. Боресков, В.А. Сазонов, С.Н. Степашкина, Ю.Ш. Матрос, В.И. Луговской, А.С. Тихова, Ю.А. Воробьёв, В.Б. Накрохин, Г.И. Гиневич, Г.В. Осетров, И.Н. Анисимов, Т.Г. Старостина, В.И. Башин)
113. **Катализатор для очистки газовых выбросов от вредных примесей.** - *Авторское свидетельство СССР № 810256 от 06.11.80 г.* (Л.Г. Цикоза, Д.В. Тарасова)
114. **Исследование взаимодействия окислов марганца с реакционной средой при гетерогенно-каталитическом окислении СО молекулярным кислородом. I. Применение твёрдого электролита для исследования состояния поверхности окислов в контакте с газовой фазой. Анализ термодинамики потенциалообразования.** – *Кинетика и катализ, 1981, т. 22, вып.1, с. 222-232* (В.А. Садыков, П.Г. Цырульников, С.Ф. Тихов)
115. **Создание поверхности окислов меди при восстановлении.** – *Кинетика и катализ, 1981, т. 22, вып. 1, с. 259–260* (В.А. Садыков, П.Г. Цырульников, С.Ф. Тихов)

116. **Исследование взаимодействия окислов марганца с реакционной средой при гетерогенно-каталитическом окислении CO молекулярным кислородом. II. Потенциалы окислов марганца.** – *Кинетика и катализ, 1981, т. 22, вып. 3, с. 722-731* (В.А. Садыков, П.Г. Цырульников, С.Ф. Тихов)
117. **Взаимодействие окислов марганца с реакционной средой при гетерогенно-каталитическом окислении CO молекулярным кислородом. III. Изучение закономерностей формирования стационарного поверхностного слоя.** - *Кинетика и катализ, 1981, т. 22, вып. 5, с. 1219-1226* (В.А. Садыков, П.Г. Цырульников, С.Ф. Тихов)
118. **Физико-химические и каталитические свойства окисных медноалюминиевых катализаторов.** - *Кинетика и катализ, 1981, т. 22, вып. 5, с. 1300-1306* (Л.Т. Цикоза, Д.В. Тарасова, С.В. Кетчик, Н.Г. Максимов)
119. **Исследование методом ИК-спектроскопии форм адсорбции муравьиной и уксусной кислот на катализаторе Pt/Al_2O_3 и их взаимодействия с кислородом.** - *Кинетика и катализ, 1981, т. 22, вып. 3, с. 696-701* (И.И. Боброва, Е.А. Паукштис, Э.Н. Юрченко, В.А. Сазонов)
120. **Энергетическое состояние поверхностного кислорода промотированного калием железо-окисного катализатора.** – *Известия СО АН СССР, сер. химических наук, 1981, № 7, вып. 3, с. 76-80* (В.С. Бабенко, В.Ю. Александров, Р.А. Буянов, А.Д. Афанасьев)
121. **State of copper ions, bond energy of oxygen and catalytic properties in hydrogen oxidation for a copper magnesium system.** – *React. Kinet. Catal. Lett., 1981, v. 18, No 1/2, p. 203-207* (Л.П. Давыдова, Г.К. Боресков, Т.М. Юрьева, В.Ф. Ануфриенко)
122. **Исследование воздействия реакционной среды на свойства медно-окисных катализаторов.** – *Журнал прикладной химии, 1981, № 11, с. 2452-2458* (Т.Г. Старостина, П.Г. Цырульников, И.В. Пивоварова, Л.М. Плясова, С.В. Кетчик, В.И. Зайковский, И.М. Белозёров)
123. **Катализаторы и каталитические процессы очистки газовых выбросов промышленности и автотранспорта.** – *Материалы Всесоюзной школы по катализаторам, Новосибирск, 1981, ч. 3, с. 82-98*
124. **Влияние условий получения на свойства массивного медно-окисного катализатора глубокого окисления.** – *Оперативно-информационные материалы Координационного центра стран СЭВ, 1981, вып. 13, с. 196-213* (Л.Т. Цикоза, Д.В. Тарасова)
125. **Кинетика окисления бинарных смесей органических соединений на окисно-медных катализаторах.** – *Конференция «Современные технические средства защиты воздушной среды от засорений», Тезисы докладов, ЦИНТИХИМнефтемаш, Москва, 1981, с. 56-57* (Л.П. Давыдова, А.Р. Суздорф, В.А. Сазонов, Н.Н. Бобров)
126. **Квантово-химическое исследование реакционной способности органических кислот в реакции глубокого окисления.** – *Материалы V конференции по окислительному гетерогенному катализу, Баку, 1981, т. 1, с. 126-129* (И.И. Боброва, И.И. Захаров, В.А. Сазонов)
127. **Исследование реакции окисления этанола на нанесённых катализаторах Pt/Al_2O_3, Bi-Pt/ Al_2O_3 и Au- Pt/Al_2O_3.** - *Материалы V конференции по окислительному гетерогенному катализу, Баку, 1981, т. 1, с. 177-180* (З.Р. Исмагилов, Н.М. Добрынкин, А.П. Шепелин, П.А. Ждан, Ш. Сабо, Ф. Надь)

128. **Исследование реакции окисления спиртов на окисно-медных и алюмоплатиновых катализаторах с использованием метода меченых молекул.**- *Материалы V конференции по окислительному гетерогенному катализу, Баку, 1981, т. 1, с. 181-184* (В.А. Рогов, Н.М. Добрынкин, З.Р. Исмагилов, Л.А. Сазонов)
129. **Исследование механизма окисления этанола на окисно-медных катализаторах методом меченых атомов. -** *Сб. трудов Всесоюзного семинара «Изотопные методы в изучении механизма катализа», Новосибирск, 1981, препринт доклада № 15* (Н.М. Добрынкин, В.А. Рогов, З.Р. Исмагилов, Л.А. Сазонов)
130. **Исследование механизма окисления пропанола на окисно-медных катализаторах методом меченых атомов.** – *Сб. трудов Всесоюзного семинара «Изотопные методы в изучении механизма катализа», Новосибирск, 1981, препринт доклада № 16* (Н.М. Добрынкин, В.А. Рогов, З.Р. Исмагилов, Л.А. Сазонов)
131. **Исследование воздействия реакционной среды на свойства нанесённых медно-окисных катализаторов. -** *III Всесоюзная конференция «Каталитическая очистка отходящих газов промышленных предприятий и автотранспорта», Новосибирск, 1981, ч. 1, с. 7–14* (Т.Г. Старостина, П.Г. Цырульников, И.В. Пивоварова)
132. **Приготовление и исследование катализаторов дожигания на пористых металлических носителях. -** *III Всесоюзная конференция «Каталитическая очистка отходящих газов промышленных предприятий и автотранспорта», Новосибирск, 1981, ч. 1, с. 53-56* (О.Н. Коваленко, П.Г. Цырульников)
133. **Сравнительные испытания катализаторов глубокого окисления. –** *III Всесоюзная конференция «Каталитическая очистка отходящих газов промышленных предприятий и автотранспорта», Новосибирск, 1981, ч. 1, с. 80-92* (В.А. Сазонов, Г.К. Чермошенцева, Т.Л. Панарина, Л.Ф. Елисеева)
134. **Каталитическое дожигание органических веществ в газах процессов компаундирования. -** *III Всесоюзная конференция «Каталитическая очистка отходящих газов промышленных предприятий и автотранспорта», Новосибирск, 1981, ч. 1, с. 149-156* (Л.И. Гамалий, В.А. Сазонов, Б.Х. Усманов, А.А. Шпак)
135. **Каталитическое восстановление NO окисью углерода. -** *III Всесоюзная конференция «Каталитическая очистка отходящих газов промышленных предприятий и автотранспорта», Новосибирск, 1981, ч. 2, с. 38-45* (Г.М. Аликина, И.С. Сазонова)
136. **Приготовление и исследование катализаторов дожигания на блочных керамических носителях.** *–III Всесоюзная конференция «Каталитическая очистка отходящих газов промышленных предприятий и автотранспорта», Новосибирск, 1981, ч. 2, с. 54-61* (Г.В. Черных, П.Г. Цырульников, Г.М. Аликина, И.С. Сазонова)
137. **Промышленные катализаторы газоочистки.** – *Рекламный проспект, Новосибирск, ИК СО АН СССР, 1981 г.* (В.А. Сазонов, Т.Л. Панарина)
138. **Катализатор для очистки нитрозных газов от кислорода и двуокиси азота и способ его приготовления.** – *Патент РФ № 892763 от 21.08.81* (Р.В. Бунина, И.С. Сазонова, А.С. Тихова, Р.И. Якушко, О.А. Качкина, Г.Г. Сидоренков, В.И. Симерзин)
139. **Способ очистки газов от ароматических соединений. -** *Авторское свидетельство СССР № 874145 от 22.06.81 г.* (В.А. Сазонов, И.М. Белозёров, Л.И. Гамалий, О.В. Куратов, Б.Х. Усманов)

140. **Катализатор для очистки нитрозных газов от кислорода и двуокиси углерода и способ его приготовления (варианты).** – *Авторское свидетельство СССР № 892763 от 21.08.81 г.*(Р.В. Бунина, И.С. Сазонова, А.С. Тихова, Р.И. Якушко, О.А. Качкина, Г.Г. Сидоренков, В.И. Симерзин)
141. **Катализатор очистки газовых выбросов от вредных примесей.** – *Авторское свидетельство СССР № 910180 от 09.11.81 г.* (О.Н. Коваленко, П.Г. Цырульников)
142. **Взаимодействие окислов марганца с реакционной средой при гетерогенно-каталитическом окислении СО молекулярным кислородом. IV. Влияние взаимодействия реакционной смеси на стационарные кинетические параметры.** – *Кинетика и катализ, 1982, т. 23, вып. 2, с. 407-413* (В.А. Садыков, П.Г. Цырульников, С.Ф. Тихов)
143. **Влияние взаимодействия реакционной смеси и катализатора на кинетику и механизм реакции окисления СО на оксидах марганца, кобальта, меди.** - *Механизмы каталитических реакций: Материалы III Всесоюзной конференции, Новосибирск, 1982, ч. 1, с. 39–43* (В.А. Садыков, С.Ф. Тихов)
144. **Исследование механизма окисления алифатических спиртов на алюмоплатиновом катализаторе.** - *Механизмы каталитических реакций: Материалы III Всесоюзной конференции, Новосибирск, 1982, ч. 1, с. 217-220* (Н.М. Добрынкин, В.А. Рогов, З.Р. Исмагилов, Л.А. Сазонов)
145. **Каталитическая очистка газов от органических веществ.** – *Производственно-технический сборник «Организация производства, прогрессивная технология», 1982, № 12 (142)* (Л.И. Гамалий, Б.Х. Усманов, В.А. Сазонов, И.М. Белозёров)
146. **Катализатор для очистки газовых выбросов от вредных примесей.** – *Авторское свидетельство СССР № 959820 от 21.05.82 г.* (Т.Г. Старостина, П.Г. Цырульников, О.Н. Коваленко)
147. **Катализатор для очистки газовых выбросов от вредных примесей.** - *Авторское свидетельство СССР № 174393 от 03.06.82 г.* (Ю.А. Рындин, С.Н. Павлова, В.А. Сазонов, Б.Н. Кузнецов, Ю.И. Ермаков, Д.В. Тарасова)
148. **Способ приготовления катализатора для дожигания вредных примесей в газовых выбросах.** – *Авторское свидетельство СССР № 989784 от 14.09.82 г.* (О.Н. Коваленко, П.Г. Цырульников)
149. **Взаимодействие окислов меди с реакционной средой при гетерогенно-каталитическом окислении окиси углерода молекулярным кислородом. I. О характере новых фаз, образующихся при топохимическом восстановлении окислов меди окисью углерода.** – *Кинетика и катализ, 1983, т. 24, вып. 3, с. 559-567* (В.А. Садыков, С.Ф. Тихов, Г.Н. Крюкова)
150. **Взаимодействие окислов меди с реакционной средой при гетерогенно-каталитическом окислении окиси углерода молекулярным кислородом. II. Исследование кинетики и термодинамики топохимических превращений при восстановлении закиси меди и твердого раствора медь-кислород.** - *Кинетика и катализ, 1983, т. 24, вып. 4, с. 789-795* (В.А. Садыков, С.Ф. Тихов, Н.Н. Булгаков)
151. **Взаимодействие окислов марганца с реакционной средой при гетерогенно-каталитическом окислении окиси углерода молекулярным кислородом. V. Механизм реакции и дефектная структура поверхностного слоя.** - *Кинетика и катализ, 1983, т. 24, № 4, с. 890-897* (В.А. Садыков, П.Г. Цырульников, С.Ф. Тихов, Н.Н. Булгаков)

152. **Kinetic isotope effect in the mechanism of alcohol oxidation on CuO/Al_2O_3 catalyst.** – *React. Kinet. Catal. Lett., 1983, v. 23, No 1/2, p. 79-84* (З.Р. Исмагилов, С.В. Науменко, Н.М. Добрынкин)
153. **Kinetic model of ethanol oxidation on supported CuO catalyst.** - *React. Kinet. Catal. Lett., 1983, v. 23, № 1/2, p. 143-147* (З.Р. Исмагилов, В.Н. Бибин, Н.М. Добрынкин)
154. **Способ приготовления алюмомеднохромового катализатора и его свойства.** - *Материалы Всесоюзного совещания «Научные основы приготовления катализаторов», Новосибирск, 1983, с. 162-164* (Т.В. Мулина, А.Я. Бакаев, А.П. Игнатьев, Т.Г. Старостина, В.Ю. Александров, М.Г. Марценюк, С.Н. Орлик, Ю.И. Путицкий, Т.А. Кригер)
155. **О природе активных центров на поверхности окислов меди в нестационарных условиях каталитического окисления CO.** –*Материалы II Всесоюзной конференции «Нестационарные процессы в катализе», Новосибирск, 1983, ч. 1, с. 128-131* (В.А. Садыков, С.Ф. Тихов)
156. **Новый механизм восстановления окисной системы Cu_xO_y.** - *Материалы II Всесоюзной конференции «Нестационарные процессы в катализе», Новосибирск, 1983, ч. 1, с. 152-155* (В.А. Садыков, С.Ф. Тихов, Н.Н. Булгаков)
157. **Влияние структуры поверхности на энергетику поверхностного кислорода и механизм реакции окисления окиси углерода на окислах переходных металлов.** – *Труды V Международного симпозиума по гетерогенному катализу, Варна, 1983, ч. II, с. 145-150* (В.А. Садыков, С.Ф. Тихов, Г.Н. Крюкова)
158. **Закономерности глубокого окисления спиртов на твердых катализаторах.** - *Сб. докладов на 7-м Советско-японском семинаре по катализу (Иркутск, 1983), Новосибирск, 1983, с. 40–44* (Н.М. Добрынкин, З.Р. Исмагилов, С.В. Науменко, В.А. Рогов, Л.А. Сазонов)
159. **Приготовление и исследование катализаторов дожигания с различным распределением активного компонента.** – *Сб. докладов 7-го Советско-японского семинаре по катализу (Иркутск, 1983), Новосибирск, 1983, с. 232-237* (Т.Г. Старостина, П.Г. Цырульников, В.Ю. Александров, Н.Е. Богданчикова, И.А. Овсянникова)
160. **Газохроматографический контроль каталитической очистки вентиляционных выбросов от вредных органических веществ.** – *Материалы Всесоюзной конференции по методам анализа объектов окружающей среды, Москва, 1983, с. 217* (В.А. Сазонов, Е.П. Яблокова, Л.Я. Гаврилина, В.Г. Березкин, Л.И. Гамалий)
161. **Влияние носителя на дисперсность и каталитические свойства окислов.** - *Журнал прикладной химии, 1984, т. 57, № 1, с. 87-92* (О.Н. Коваленко, П.Г. Цырульников, Э.М. Мороз)
162. **Разработка катализаторов дожигания выхлопных газов автотранспорта на блочных керамических носителях.** – *Библиографический указатель ВИНИТИ «Депонированные научные работы», 1984, № 2, с. 119*
163. **Способ приготовления окисномедного катализатора дожигания.**- *Авторское свидетельство СССР № 1119207 от 15.06.84* (Л.А. Исупова, В.Ю. Александров, А.С. Тихова, Р.И. Якушко, Т.В. Мулина, А.Я. Бакаев, В.И. Башин)
164. **Катализатор для окисления окиси углерода и способ его приготовления.** - *Авторское свидетельство СССР № 1135054 от 15.09.84 г.* (К.И. Матвеев, С.Н. Павлова, Л.И. Кузнецова, Е.Г. Жижина, В.А. Сазонов)
165. **Способ приготовления катализатора для экзотермических реакций окисления органических соединений.** – *Авторское свидетельство СССР № 1143458 от 08.11.84 г.* (М.С. Ошурков, Т.Г. Старостина, В.А. Кузьмин)

166. **Взаимодействие окислов меди с реакционной средой при гетерогенно-каталитическом окислении окиси углерода молекулярным кислородом. III. О природе реакционно-способных центров на поверхности окиси меди.** - *Кинетика и катализ, 1985, т. 26, вып. 1, с. 168-176* (В.А. Садыков, С.Ф. Тихов, Г.Н. Крюкова, Ю.А. Лохов, Л.А. Исупова)
167. **Взаимодействие окислов меди с реакционной средой при гетерогенно-каталитическом окислении окиси углерода молекулярным кислородом. IV. ИК-спектроскопическое исследование взаимодействия окиси углерода с поверхностью окиси меди.** – *Кинетика и катализ, 1985, т. 26, вып. 1, с. 177-184* (Ю.А. Лохов, В.А. Садыков, С.Ф. Тихов)
168. **Соотношение отдельных стадий и механизм образования диоксида углерода в реакциях окисления спиртов.** - *Кинетика и катализ, 1985, т. 26, вып. 3, с 643-649* (Н.М. Добрынкин, В.А. Рогов, З.Р. Исмагилов, Л.А. Сазонов)
169. **IR spectroscopic studies of surface compounds in the reduction of NO by CO on supported Pt, Pd and Rh catalysts** – *React. Kinet. Catal. Lett, 1985, v. 27, No 2, c. 279-282* (Г.М. Аликина, А.А. Давыдов, И.С. Сазонова)
170. **Comparative study of the activity of Al–Pd and Al–Pt catalysts in deep oxidation of hydrocarbons.** - *React. Kinet. Catal. Lett, 1985, v. 27, No 2, c. 425-427* (В.А. Дроздов, П.Г. Цырульников, Н.Н. Булгаков, Э.М. Мороз, Т.Г. Галеев)
171. **Применение способа механохимического активирования с целью приготовления массивных окисных катализаторов дожигания (CuO, Co_3O_4).** - *Proc. 2nd Czech. Conf. on Preparation and Properties of Heterogen. Catalysts, Bechine, 1985, p. 74-76* (Л.А. Исупова, В.Ю. Александров, Г.Н. Крюкова)
172. **О природе активных центров окиси железа.** – *Proc. 2nd Czech. Conf. on Preparation and Properties of Heterogen. Catalysts, Bechine, 1985, p. 158-160* (В.А. Садыков, Г.Н. Кустова, Г.Н. Крюкова, В.И. Кузнецов, Э.Н. Юрченко, А.В. Головин, И.В. Мальцев)
173. **Приготовление и исследование палладиевых катализаторов дожигания, нанесённых на термостойкую окись алюминия.** – *Материалы IV Всесоюзной конференции «Каталитическая очистка отходящих газов промышленных предприятий и выхлопных газов автотранспорта», Алма-Ата, 1985, ч. 1, с. 28-32,* (Т.Г. Старостина, П.Г. Цырульников, В.Ю. Александров, В.Н. Коломийчук)
174. **Катализатор окисления окиси углерода.** - Материалы IV Всесоюзной конференции «Каталитическая очистка отходящих газов промышленных предприятий и выхлопных газов автотранспорта», Алма-Ата, 1985, ч. 1, с. 32-36 (С.Н. Павлова, В.А. Сазонов, Ю.А. Рындин, Д.В. Тарасова)
175. **Влияние модифицирующих добавок на термостабильность алюмоплатиновых катализаторов в реакциях глубокого окисления.** - *Материалы IV Всесоюзной конференции «Каталитическая очистка отходящих газов промышленных предприятий и выхлопных газов автотранспорта», Алма-Ата, 1985, ч. 1, с. 43-47* (В.А. Дроздов, П.Г. Цырульников, Э.М. Мороз, В.И. Зайковский)
176. **Разработка катализаторов дожигания газовых выбросов автотранспорта на керамических блочных носителях.** - *Материалы IV Всесоюзной конференции «Каталитическая очистка отходящих газов промышленных предприятий и выхлопных газов автотранспорта», Алма-Ата, 1985, ч. 1, с. 47-50* (Г.В. Черных, В.Ю. Александров, Г.М. Аликина, И.С. Сазонова, Г.К. Чермашенцева)

177. **Нанесённый катализатор на основе ГПК для низкотемпературного окисления окиси углерода в условиях высокой влажности очищаемых газов. -** *Материалы IV Всесоюзной конференции «Каталитическая очистка отходящих газов промышленных предприятий и выхлопных газов автотранспорта», Алма-Ата, 1985, ч. 1, с. 54-58* (К.И. Матвеев, С.Н. Павлова, Л.И. Кузнецова, В.А. Сазонов, Е.Г. Жижина)
178. **Природа активных центров окисно-медных катализаторов дожигания и проблема регулирования их активности и стабильности.** – *Материалы IV Всесоюзной конференции «Каталитическая очистка отходящих газов промышленных предприятий и выхлопных газов автотранспорта», Алма-Ата, 1985, ч. 1, с. 69-73* (В.А. Садыков, С.Ф. Тихов, Ю.В. Лохов, Н.Н. Булгаков, Г.Н. Крюкова, Л.А. Исупова)
179. **Использование метода предварительной механической активации для приготовления окисно-медного катализатора дожигания.** – *Материалы IV Всесоюзной конференции «Каталитическая очистка отходящих газов промышленных предприятий и выхлопных газов автотранспорта», Алма-Ата, 1985, ч. 1, с. 91-95* (Л.А. Исупова, В.М. Александров, Г.Н. Крюкова, Э.М. Мороз, В.А. Балашов)
180. **Изучение поверхностных соединений в реакции восстановления NO оксидом углерода на нанесённых Pt-Pd-Rh-катализаторах методом ИК-спектроскопии.** - *Материалы IV Всесоюзной конференции «Каталитическая очистка отходящих газов промышленных предприятий и выхлопных газов автотранспорта», Алма-Ата, 1985, ч. 1, с. 120-124* (Г.М. Аликина, А.А. Давыдов, И.С. Сазонова)
181. **Исследование реакций глубокого окисления вторичных спиртов на твёрдых катализаторах.** - *Материалы IV Всесоюзной конференции «Каталитическая очистка отходящих газов промышленных предприятий и выхлопных газов автотранспорта», Алма-Ата, 1985, ч. 1, с. 151-155* (Н.М. Добрынкин, З.Р. Исмагилов)
182. **Применение твёрдого электролита – стекла пирекс для характеристики состава поверхности катализаторов.** – *Материалы 2-го Всесоюзного симпозиума «Твёрдые электролиты и их аналитическое применение», Свердловск, 1985, с. 73-74* (В.А. Садыков, С.Ф. Тихов)
183. **Окисление стехиометрических воздушно-топливных смесей на катализаторах с инертной оболочкой.** – *Сб. научных трудов «Вопросы сжигания органических топлив в каталитических генераторах тепла», Новосибирск, 1985, с. 66-72* (М.С. Ошурков, Т.Г. Старостина)
184. **Применение адсорбционного демпфера в аналитических целях.** – *Тезисы докладов II региональной конференции «Аналитика Сибири», Красноярск, 1985, с. 384* (Г.М. Заборцев, Ю.В. Островский, А.А. Шпак, В.А. Сазонов, Е.П. Яблокова)
185. **О природе процессов перестройки поверхности катализатора $CuO/\gamma\text{-}Al_2O_3$ под воздействием реакционной среды, приводящей к его дезактивации.** – *Тезисы докладов I Всесоюзного совещания по проблемам дезактивации катализаторов. Химические и фазовые изменения, Уфа, 1985, с. 23-25* (В.А. Садыков, С.Ф. Тихов, Т.Г. Старостина, Е.А. Паукштис, П.Г. Цырульников)
186. **Отравление типичных катализаторов дожигания диоксидом серы в реакциях окисления CO.** – *Тезисы докладов I Всесоюзного совещания по проблемам дезактивации катализаторов. Дезактивация гетерогенных катализаторов, Уфа, 1985, с. 27-29* (В.Ю. Александров, Т.Г. Старостина, Г.К. Чермашенцева)

187. **Катализатор для дожигания вредных примесей в газовых выбросах и способ его приготовления.** – *Авторское свидетельство СССР № 1177979 от 06.05.85 г.* (В.Ю. Александров, И.Л. Краевская, В.Н. Анциферов, В.Д. Храмцов, А.Г. Щурик, В.И. Овчинников)
188. **Взаимодействие оксидов меди с реакционной средой при гетерогенно-каталитическом окислении оксида углерода молекулярным кислородом. V. Закономерности формирования состояния поверхности оксидов меди.** - *Кинетика и катализ, 1986, т. 27, вып. 1, с. 147-155* (В.А. Садыков, С.Ф. Тихов)
189. **Влияние добавок церия, лантана, циркония на состояние платины и активность алюмоплатиновых катализаторов в реакциях глубокого окисления углеводородов.** – *Кинетика и катализ, 1986, т. 27, вып. 1, с. 162-166* (В.А. Дроздов, П.Г. Цырульников, А.А. Давыдов, Э.М. Мороз)
190. **Анализ закономерностей глубокого окисления спиртов на оксидно-медных катализаторах.** – *Кинетика и катализ, 1986, т. 27, № 3, с. 631-637* (Н.М. Добрынкин, П.Г. Исмагилов)
191. **Повышение термостабильности алюмоплатиновых катализаторов глубокого окисления введением церия, лантана и циркония.** - *Кинетика и катализ, 1986, т. 27, № 3, с. 721-725* (В.А. Дроздов, П.Г. Цырульников, П.Г. Панкратьев, А.А. Давыдов, Э.М. Мороз)
192. **Влияние состава реакционной смеси NO+CO+O_2 на каталитические свойства и состояние поверхности нанесённых благородных металлов. I. Pt/γ-Al_2O_3** - *Кинетика и катализ, 1986, т. 27, вып. 4, с. 875–883* (Г.М. Аликина, А.А. Давыдов, И.С. Сазонова)
193. **Oxidation of ethanol on Pt/Al_2O_3 catalysts modified with adsorbed bismuth on gold.** *Oxidation Commun., 1985/86, v. 8, № 1-2, p. 127-140* (З.Р.Исмагилов, Н.М. Добрынкин, К.П. Шепелин, П.А. Ждан, Ш. Сабо, Ф. Надь)
194. **On the structure of the surface active centers on CuO.** — *React. Kinet. Catal. Lett., 1986, v. 32, No 1, p. 111–116* (В.А. Садыков, Г.Н. Крюкова, С.Ф. Тихов, Н.Н. Булгаков)
195. **Nature extend defects of CuO.** — *React. Kinet. Catal. Lett., 1986, v. 32, No 1, p. 123-128* (В.А. Садыков, Г.Н. Крюкова, В.И. Зайковский, С.Ф. Тихов, Н.Н. Булгаков)
196. **Effect of mechanical activation on the catalytic, physical and chemical properties of copper oxide.** – *React. Kinet. Catal. Lett., 1986, v. 31, № 1, p. 195-202* (Л.А. Исупова, В.Ю. Александров, В.А. Балашов, А.А. Давыдов, А.А. Буднева, Г.Н. Крюкова)
197. **Каталитическое окисление CO в CO_2 дикислородом в присутствии палладия и гетерополикомплексов $H_xPM_{12-n}V_nO_{40}^{(3+n-x)-}$.** – *V Международный симпозиум по связи между гомогенным и гетерогенным катализом, Новосибирск, 1986, Тезисы докладов, с. 135* (Л.И. Кузнецова, С.Н. Павлова, Е.Г. Жижина, К.И. Матвеев, В.А. Сазонов, А.В. Пашис, В.Б. Фенелонов)
198. **Активизация CO и кислорода кластеров ионов меди на поверхности носителя – окиси алюминия.** - *V Международный симпозиум по связи между гомогенным и гетерогенным катализом, Новосибирск, 1986, с. 216* (В.А. Садыков, С.Ф. Тихов, Е.А. Паукштис, Т.Г. Старостина, Г.Н. Крюкова)
199. **Исследование отдельных стадий окисления пропанола-2 на окисно-медных катализаторах методом меченых молекул.** – *Материалы IV Всесоюзной конференции по механизму каталитических реакций, Москва, 1986, ч. II, с. 126-130* (В.А. Рогов, Н.М. Добрынкин)

200. **Сопоставление активности катализаторов Pt/Al_2O_3 в реакциях глубокого окисления парафинов со структурой их активного центра, установленной методом EXAFS.** - *Материалы IV Всесоюзной конференции по механизму каталитических реакций, Москва, 1986, ч. II, с. 160* (Д.И. Кочубей, Т.Г. Старостина, П.Г. Цырульников)
201. **Влияние стехиометрии поверхности окисных катализаторов на количество активных центров, энергетики адсорбированного кислорода и механизм каталитического окисления CO.** – *Материалы IV Всесоюзной конференции по механизму каталитических реакций, Москва, 1986, ч. II, с. 181-185* (В.А. Садыков, С.Ф Тихов, Н.Н. Булгаков)
202. **О связи реакционной способности окислов железа с их дефектной структурой.** - *Материалы IX Всесоюзного совещания по кинетике и механизму реакций в твёрдом теле, Алма-Ата, 1986, ч. II, с. 151–152* (В.А. Садыков, Г.Н. Крюкова)
203. **Влияние механохимической активации на структурно-химические свойства оксида кобальта Co_3O_4** - *Материалы IX Всесоюзного совещания по кинетике и механизму реакций в твёрдом теле, Алма-Ата, 1986, с. 83–84* (Л.А. Исупова, В.Ю. Александров, Э.М. Мороз, Г.С. Литвак, Г.Н. Крюкова, В.А. Балашов)
204. **Аномалии температурной зависимости активности катализаторов на основе окислов титана в реакциях окисления H_2 и CO.** – *Материалы III Всесоюзной конференции «Нестационарные процессы в катализе», Новосибирск, 1986, с. 136-137* (В.А. Садыков, О.Н. Коваленко, П.Г. Цырульников, Н.Н. Булгаков, Г.С. Яблонский)
205. **Разработка и испытание способов и устройств санитарной очистки вентгазов окрасочных производств от паров растворителей.** – *Тезисы докладов отраслевой конференции «Охрана окружающей среды», Обнинск, 22-24 апреля 1986, Москва, ЦНИИАТОМ-ИНФОРМ, с. 133* (И.М. Белозёров, Ю.В. Островский, Г.М. Заборцев, А.А. Шпак, В.Б. Фенелонов, В.А. Сазонов, В.С. Шеплев, В.В. Черкашин, Б.Х. Усманов, К.И. Кучий)
206. **Катализатор для очистки газовых выбросов от вредных примесей.** – *Авторское свидетельство СССР № 1232278 от 23.05.86* (Л.П. Давыдова, Т.М. Юрьева, М.П. Демешкина, И.Ш. Итенберг, Г.Г. Сидореноков, Л.С. Аладко)
207. **Способ приготовления катализатора для очистки отходящих газов от вредных органических примесей и оксида углерода.** – *Авторское свидетельство СССР № 1263340 от 15.06.86* (Л.П. Давыдова, В.А. Сазонов, А.С. Тихова, Р.И. Якушко)
208. **Способ селективной очистки нитрозных газов от кислорода и диоксида азота.** – *Авторское свидетельство СССР № 1277466 от 15.08.86* (Р.В. Бунина, И.С. Сазонова, А.А. Мамедов, Г.А. Карлова)
209. **Особенности катализаторов низкотемпературного окисления CO, полученных нанесением на силикагель палладия и гетерополикислоты.** - *Кинетика и катализ, 1987, т. 28, вып. 2, с. 373-379* (С.Н. Павлова, Л.И. Кузнецова, К.И. Матвеев, В.А. Сазонов, Е.Г. Жижина, В.Б. Фенелонов, В.Ю. Гаврилов)
210. **Влияние состава реакционной смеси $NO+CO+O_2$ на каталитические свойства и состояние поверхности нанесённых благородных металлов. II. $Pd/\gamma-Al_2O_3$** - *Кинетика и катализ, 1987, т. 28, вып. 2, с. 418–426* (Г.М. Аликина, А.А. Давыдов, И.С. Сазонова)
211. **Влияние состава реакционной смеси $NO+CO+O_2$ на каталитические свойства и состояние поверхности нанесённых благородных металлов. III. $Rh/\gamma-Al_2O_3$** - *Кинетика и катализ, 1987, т. 28, вып. 3, с. 655–664* (Г.М. Аликина, А.А. Давыдов, И.С. Сазонова)

212. **Исследование механизма окисления муравьиной и уксусной кислот на окиси меди.** - *Кинетика и катализ, 1987, т. 28, вып. 3, с. 743–746* (И.И. Боброва, Е.А. Паукштис, Э.Н. Юрченко, В.А. Сазонов)
213. **Исследование причин снижения активности окисномедного катализатора в процессе длительной эксплуатации.** – *Журнал прикладной химии, 1987, т. 60, № 7, с. 1470–1474* (Ю.В. Островский, А.Д. Рябцев, Г.М. Заборцев, А.А. Шпак, В.А. Сазонов)
214. **Mechanism of deep oxidation of formic and acetic acid on platinum.** –*React. Kinet. Catal. Lett., 1987, v. 34, No 1, p. 149–154* (И.И. Боброва, Е.А. Паукштис, Э.Н. Юрченко, В.А. Сазонов)
215. **Binding energy and reactivity of surface oxygen of cobalt molybdates.** - *React. Kinet. Catal. Lett., 1987, v. 34, № 2, p. 401-406* (В.А. Садыков, С.Ф. Тихов, Ю.Д. Панкратьев)
216. **Nature of surface active centers and mechanism of CO catalytic oxidation on cobalt oxide catalysts.** – *Proc. VI Intern. Conf. Heterogen. Catalysis, Sofia, 1987, Part I, p. 359-364* (В.А. Садыков, Ю.А. Лохов, С.Ф. Тихов, Г.М. Крюкова, М.Н. Бредихин, Н.Н. Булгаков, В.А. Раздобаров, Л.П. Соловьева, И.П. Оленькова, А.В. Головин)
217. **Кинетические особенности взаимодействия CO и кислорода на активных центрах поверхности окиси меди.** – *Сб. «Химическая кинетика в катализе. Кинетические модели неорганических реакций», Москва, 1987, с. 8–13* (В.А. Садыков, С.Ф. Тихов, А.П. Герасев)
218. **Исследование механизма реакций окисления алифатических спиртов на твёрдых катализаторах методом меченых молекул и КИЭФ.** – *Труды МХТИ им. Д.И. Менделеева, вып. 147, Изотопы в катализе, Москва, 1987, с. 18-26* (З.Р. Исмагилов, Н.М. Добрынкин)
219. **Стационарные потенциалы оксидов переходных металлов.** – *Материалы IX Всесоюзной конференции по физической химии и электрохимии ионных расплавов и твердых электролитов, Свердловск, 1987, т. 3, ч. 2, с. 81–82* (В.А. Садыков, С.Ф. Тихов, В.А. Раздобаров)
220. **Исследование каталитической активности в реакции глубокого окисления метана и состояния платины в алюмоплатиновых катализаторах, модифицированных лантаном и церием.** – *Кинетика и катализ, 1988, т. 29, вып. 2, с. 484–488* (В.А. Дроздов, П.Г. Цырульников, А.Н. Пестряков, А.А. Давыдов)
221. **Исследование субструктуры катализаторов рентгенографическими методами. Ш. Субструктурные характеристики алюмоплатиновых катализаторов. Сопоставление каталитических свойств черней и нанесенных катализаторов.** - *Кинетика и катализ, 1988, т. 29, вып. 2, с. 498–501* (С.В. Богданов, Э.М. Мороз, П.Г. Цырульников, В.А. Дроздов, В.С. Сальников)
222. **Исследование процессов взаимодействия метана и этана с поверхностью оксидных катализаторов.** – *Кинетика и катализ, 1988, т. 29, вып. 5, с. 1162-1168* (Л.П. Давыдова, Н.Н. Булгаков, А.А. Давыдов, А.А. Казакова, Н.М. Добрынкин)
223. **Влияние условий приготовления на свойства окисномедных катализаторов глубокого окисления.** – *Журнал прикладной химии, 1988, № 9, 1976–1980* (Л.А. Исупова, В.Ю. Александров, Э.М. Мороз, Г.С. Литвак)
224. **Nature of the active oxygen of Co_3O_4.** – *React. Kinet. Catal. Lett., 1988, v. 37, No 1, p. 109–114* (В.А. Садыков, С.А. Веньяминов, Н.Н. Булгаков, О.Н. Коваленко, Ю.Д. Панкратьев, Г.Н. Крюкова, С.Ф. Тихов)

225. **Influence of the nature of support on the properties of palladium-containing catalysts for CO oxidation by dioxygen.** - *React. Kinet. Catal. Lett., 1988, v. 37, No 2, p. 325–330* (С.Н. Павлова, В.А. Сазонов)
226. **Study of nature of extended defects of copper oxide.** – *J. Solid State Chemistry, 1988, v. 74, No 2, p. 191–199* (Г.Н. Крюкова, В.И. Зайковский, В.А. Садыков, С.Ф. Тихов, Н.Н. Булгаков)
227. **The structure, energetics and reactivity of extended defects of copper oxide.** – *J. Solid State Chemistry, 1988, v. 74, No 2, p. 200–208* (В.А. Садыков, С.Ф. Тихов, Г.Н. Крюкова, Н.Н. Булгаков, В.Н. Коломийчук)
228. **Восстановительная активация окисных катализаторов полного окисления: природа и перспективы практического использования.** – *Proc. of the 3rd Czech. Conf. on Preparation and Properties of Heterogen. Catalysts, Bechine, 1988, p. 137* (В.А. Садыков, Г.Н. Крюкова, С.Ф. Тихов, Ю.А. Лохов, М.Н. Бредихин, В.А Раздобаров, Н.Н. Булгаков, С.А. Веньяминов, Е.А. Паукштис, П.Г. Цырульников, Т.Г. Старостина)
229. **Влияние взаимодействия реакционной среды и катализатора на кинетические параметры реакции каталитического окисления CO на окиси меди.** – *Материалы 4 Всесоюзной конференции по кинетике гетерогенно-каталитических реакций (Ярославль, 1987), в кн. «Кинетика–4», Изд. Наука, М. 1988, с. 6–7* (В.А. Садыков, С.Ф. Тихов)
230. **Применение адсорбционного демпфера в аналитических целях.** – *Сб. «Методы анализа объектов окружающей среды», Новосибирск, 1988, с. 83–87* (Г.М. Заборцев, Ю.В. Островский, В.А. Сазонов, А.А. Шпак, Е.П. Яблокова)
231. **Исследование механизма реакции окисления пропанола-2 на оксиде меди спектрокинетическим методом.** – *Материалы X Всесоюзного семинара по применению оптической спектроскопии в адсорбции и катализе, Ленинград, 1988, с. 163* (Н.М. Добрынкин, А.А. Давыдов)
232. **О природе факторов, определяющих низкотемпературную активность в реакции окисления CO палладиевых катализаторов.** - *Материалы 6 Всесоюзной конференции по окислительному катализу, Баку, 1988, с. 110* (С.Н. Павлова, В.А. Садыков, В.А. Сазонов)
233. **Исследование влияния механической активации на каталитические и физико-химические свойства Co_3O_4.** – *Материалы 6 Всесоюзной конференции по окислительному катализу, Баку, 1988, с. 153–154* (Л.А. Исупова, В.Ю. Александров, Г.С. Литвак, А.А. Давыдов)
234. **Spectrokinetic study of the mechanism of complete oxidation of propanol-2 on copper oxide.** – *Proc. of the 9-th National Symposium on Catalysis. India, Madras, 1988, Preprint No OR22* (Н.М. Добрынкин, А.А. Давыдов)
235. **Способ очистки кислородсодержащих газов от примесей органических веществ.** – *Авторское свидетельство СССР № 1418957 от 22.04.88* (Г.М. Заборцев, Ю.В. Островский, В.А. Сазонов, А.А. Смирнов, А.А. Шпак)
236. **Устройство для очистки вентиляционных выбросов.** – *Авторское свидетельство СССР № 1418546 от 22.04.88 г.* (Ю.П. Вебер, В.Л. Винокуров, Э.Я. Кернерман, Г.И. Лысенко, В.А. Сазонов)
237. **Электронное состояние восстановленных TiO_2 и Pd/TiO_2 по данным ЭПР.** – *Кинетика и катализ, 1989, т. 30, вып. 3, с. 700–707* (В.А. Полубояров, Г.А. Дергалева, В.Ф. Ануфриенко, С.Н. Павлова, В.А. Сазонов, Г.А. Зенковец)

238. **Факторы, определяющие реакционную способность органических соединений в процессах глубокого окисления молекулярным кислородом на твёрдых катализаторах.** – *Кинетика и катализ, 1989, т. 30, вып. 3, с. 745–749* (В.А. Сазонов, И.И. Боброва, Н.М. Добрынкин)
239. **Спектроскопическое исследование состояния поверхности оксидных медноалюминиевых катализаторов.** – *Кинетика и катализ, 1989, т. 30, вып. 4, с. 869–878* (В.А. Садыков, С.Ф. Тихов, Е.А. Паушктис, Т.Г. Старостина, Г.Н. Крюкова, Г.В. Харланов, В.Ф. Ануфриенко, В.А. Полубояров, В.А. Раздобаров, Н.Н. Булгаков, А.В. Калинкин)
240. **Влияние высокотемпературных окислительных обработок на состояние и каталитическую активность алюмоплатиновых катализаторов в реакциях глубокого окисления алканов.** - *Кинетика и катализ, 1989, т. 30, вып. 4, с. 879-884* (В.А. Дроздов, Д.И. Кочубей, П.Г. Цырульников)
241. **Catalytic decomposition of ozone over cupric oxide catalysts.** - *React. Kinet. Catal. Lett., 1989, v. 40, No 2, p. 369–373* (В.А. Сазонов, Ю.В. Островский, Г.М. Заборцев)
242. **Temperature-programmed desorption study of acetone-2-(^{14}C) interaction with CuO surface.** - *React. Kinet. Catal. Lett., 1989, v. 40, No 2, p. 195-200* (В.А. Рогов, В.Ф. Серебряков, Н.М. Добрынкин)
243. **Влияние механохимического активирования на физико-химические свойства окиси-закиси кобальта (II) и (III).** – *Известия СО АН СССР, серия хим. наук, 1989, вып.1, с. 39-44* (Л.А. Исупова, В.Н. Александров, Э.М. Мороз, Г.С. Литвак, Г.Н. Крюкова)
244. **Синтез и исследование активных нанесенных окисномедных и окиснокобальтовых катализаторов.** - *Материалы 2 Всесоюзного совещания по научным основам приготовления и технологии катализаторов, Минск, 1989, с. 245--246* (С.Ф. Тихов, В.А. Садыков, Г.Н. Крюкова, Г.К. Чермашенцева, В.И. Кузнецов, Е.А. Паукштис)
245. **Влияние способа введения и природы микродобавок на дефектность и каталитические свойства оксида меди.** – *Материалы 2 Всесоюзного совещания по научным основам приготовления и технологии катализаторов, Минск, 1989, с. 289--290* (В.А. Садыков, С.Ф. Тихов, Г.Н. Крюкова, В.Н. Коломейчук, А.В. Калинкин)
246. **Использование механохимической активации для приготовления оксидных катализаторов газоочистки.** - *Материалы V Всесоюзной конференции по каталитической очистке газов, Тбилиси, 1989, с. 3–6* (Л.А. Исупова, В.Ю. Александров)
247. **Подбор катализаторов очистки от водорода парогазовой смеси.** - *Материалы V Всесоюзной конференции по каталитической очистке газов, Тбилиси,1989, с. 27-29* (О.Н. Кимхай, Л.Г. Криштопа)
248. **Разработка безотходной технологии производства меднооксисных катализаторов и носителей.** – *Материалы V Всесоюзной конференции по каталитической очистке газов, Тбилиси, 1989, с. 115–117* (В.А. Сазонов, Л.П. Давыдова, В.А. Балашов)
249. **Отравление сернистым ангидридом шпинельных меднокобальтовых катализаторов дожигания органических веществ и CO.** - *Тезисы докладов II Всесоюзного совещания по проблемам дезактивации катализаторов, Уфа, 1989, с. 98* (В.А. Сазонов, Д. Механджиев)
250. **Способ определения вещества с переменными во времени концентрациями газовых смесей.** – *Авторское свидетельство СССР № 1511677 от 01.06.89* (Г.М. Заборцев, Ю.В. Островский, В.А. Сазонов, А.А. Смирнов, А.А. Шпак)

251. **Способ очистки газа от примеси озона.** – *Авторское свидетельство СССР № 1554199 от 01.12.89* (Г.М. Заборцев, Ю.В. Островский, В.А. Сазонов, А.А. Смирнов)
252. **Устройство для очистки вентиляционных выбросов.** – *Хозяйственный патент ГДР № 273947 от 06.12.89* (Ю.П. Вебер, В.Л. Винокуров, Э.Я. Кернерман, Г.И. Лысенко, В.А. Сазонов)
253. **Исследование взаимодействия пропанола-2 с поверхностью оксида меди методом ТПД.** – *Кинетика и катализ, 1990, т. 31, вып. 4, с. 920–924* (В.А. Рогов, В.Ф. Серебряков, Н.М. Добрынкин)
254. **Промышленные катализаторы газоочистки.** – *Рекламный проспект, вып. 2, Новосибирск, ИК СО АН СССР, 1990* (В.А. Сазонов)
255. **Аппарат для каталитической очистки газов.** - *Авторское свидетельство СССР № 1601852 от 22.06.90* (В.А. Сазонов, В.Д. Мещеряков, В.В. Черкашин, А.А. Иванов, В.С. Шеплев, Ю.В. Островский, В.И. Демидов, Л.И. Гамалий)
256. **Устройство для очистки вентиляционных выбросов.** – *Патент Финляндии № 82202 от 11.02.91* (Ю.П. Вебер, В.Л. Винокуров, Э.Я. Кернерман, Г.И. Лысенко, В.А. Сазонов)
257. **Устройство для очистки вентиляционных выбросов.** – *Авторское свидетельство КНР № 10317 от 09.10.91* (Ю.П. Вебер, В.Л. Винокуров, Э.Я. Кернерман, Г.И. Лысенко, В.А. Сазонов)
258. **ИК-спектроскопическое исследование механизма глубокого окисления пропанола-2 на оксиде меди в условиях осуществления каталитической реакции.** - *Кинетика и катализ, 1992, т. 33, вып. 1, с. 133–141* (Н.М. Добрынкин, А.А. Давыдов, А.А. Буднева, В.А. Рогов, В.Ф. Серебряков)
259. **Microstructural and spectroscopic investigations of the supported copper-alumina oxide system. Nature of aging in oxidizing reaction media.** – *J. Catalysis, 1992, v. 134, p. 506–524* (В.А. Садыков, С.Ф. Тихов, Г.Н. Крюкова, Е.А. Паукштис, Т.Г. Старостина, В.Ф. Ануфриенко, В.А. Раздобаров, Н.Н. Булгаков, А.В. Калинкин)
260. **Концепция энергий связей в проблеме предвидения каталитического действия.** – *Сб. «Механизм гетерогенно-каталитических реакций окисления» под ред. В.С. Музыкантова, Новосибирск, 1993, с. 37–48.*
261. **Устройство для очистки вентиляционных выбросов.** – *Патент РФ № 2053848 от 10.02.96* (Ю.П. Вебер, В.Л. Винокуров, Э.Я. Кернерман, Г.И. Лысенко, В.А. Сазонов)

Материалы семинара памяти профессора В.В. Поповского «Закономерности глубокого окисления веществ на твердых катализаторах»

ПЛЕНАРНЫЕ ЛЕКЦИИ

КАТАЛИЗАТОРЫ ПОЛНОГО ОКИСЛЕНИЯ. ПРОЧНОСТЬ СВЯЗИ КИСЛОРОДА

Н.Н. Булгаков, В.А. Сазонов

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

Владислав Владимирович Поповский внес существенный вклад в теорию и практику окислительного катализа. Его работы / 1- 8/ в области механизма окислительного катализа, прочности связи кислорода окисных катализаторов, гомомолекулярного обмена кислорода являются классическими, открывая новую страницу в теории научного предвидения каталитического действия. Высокая значимость выполненных исследований заключается еще и в том, что эти достижения были реализованы на практике для синтеза эффективных катализаторов окислительных процессов для разработки технологий газоочистки и внедрения их в промышленную эксплуатацию.

1. Энергетическая компенсация и типы механизмов каталитических реакций.

Для изыскания наиболее активных и селективных катализаторов для каталитических процессов с участием молекулярного кислорода и изыскания оптимальных условий их применения необходимо установить механизм окисления кислородом и выявить закономерности подбора катализаторов .Эти задачи являются составной частью общей проблемы предвидения каталитического действия. Поскольку общее ее решение, т.е. предсказание скорости реакции на данном катализаторе невозможно в силу сложности задачи , плодотворными являются подходы, основанные на частных обобщениях, справедливых для узких классов реакций и групп катализаторов.

В работах Г.К. Борескова развивалось общее представление об облегчении компенсации энергии разрыва связей в реагирующих молекулах за счет энергии образования новых связей в продуктах реакции в результате промежуточного химического взаимодействия с катализатором. В частности была показана возможность предвидения каталитической активности для отдельных групп реакций, основанная на соотношении между изменением энергии активации реакции в зависимости от изменения энергий связи с катализатором , вытекающем из правила Бренстеда-Поляни.

Для реакций полного окисления дикислородом, протекающих при повышенных температурах по раздельному механизму, лимитирующая стадия включает отрыв кислорода от катализатора. В соответствии с этим энергия активации включает отрыв кислорода от катализатора и отсюда следует, что энергия активации реакции (E) тем меньше, а скорость тем больше, чем меньше энергия связи кислорода (q) на поверхности катализатора.

$$E = E_o + \alpha q \qquad (1)$$

где E_o и α постоянные для данной реакции.

Экспериментальные исследования окисления водорода, метана, ацетилена, бензола, оксида углерода, аммиака, метанола и других веществ доказали справедливость этого уравнения. Отсюда следует, что свойства катализаторов в этих реакциях проявляются в одинаковой последовательности, хотя по абсолютной величине скорости окисления разных веществ на одном и том же катализаторе могут различаться на несколько порядков. Это свидетельствует о том, что свойства катализаторов определяются их взаимодействием с кислородом, взаимодействие же с окисляемым веществом для этой группы реакций существенно не сказывается.

Естественно, что для реакций с участием молекулярного кислорода на твердых окисных катализаторах определяющую роль должна играть энергия связи кислорода в катализаторе. Для построения корреляционных зависимостей в этом случае необходимо знать величины энергий связи поверхностного кислорода окисного катализатора. Конечно, энергия связи кислорода является основным, но не единственным фактором, определяющим реакционную способность. Прекрасно понимая это, В.В.Поповский в своих работах уделил немало внимания выявлению другого аспекта - реакционной способности различных органических веществ в однотипном превращении, а именно реакции полного окисления на одном и том же катализаторе.

11. **Методы и способы оценки энергии связи поверхностного кислорода.**

а) Термодинамические подходы.

Многие исследователи / 1-3 / для оценки энергии связи поверхностного кислорода использовали величины ΔH_{298} - термохимические теплоты образования окислов из элементов. Естественно, что такая оценка поверхностных свойств через объемные свойства является весьма грубым приближением. Однако, в целом ряде работ / 1 - 5 / указывается на наличие симбатности между каталитической активностью и объемными свойствами окислов. Если в этих примерах вместо энтальпии ΔH взять для корреляции величину свободной энергии ΔF образования окисла, то наблюдаемые корреляции существенно не изменятся. По-видимому, в рамках применяемого подхода на первый план выступают энергетические соотношения, а энтропийный член $T \cdot \Delta S$ не оказывает существенного влияния.

В работах В.А.Ройтера и Г.И Голодца / 6 / в качестве параметра корреляции использовались значения энтальпий образования ближайшего высшего или низшего окисла.

Для реакций окисления водорода, оксида углерода и метана авторами получены более или менее удовлетворительные корреляции. В качестве примера для реакции окисления водорода на окислах металлов IV-го периода точки удовлетворительно укладываются на вулканообразную кривую, вершина которой соответствует значению q, близкому к половине теплоты реакции.

Однако, указанные величины характеризуют объемные свойства окислов и, следовательно, могут применяться лишь для самой ориентировочной оценки, так как в этом случае не учитывается избыточная свободная энергия поверхностного слоя и ее изменение на различных участках поверхности катализатора.

б) Кинетические характеристики прочности связи кислорода.

Характеристикой реакционной способности поверхностного кислорода окисла может служить скорость гомомолекулярного обмена кислорода, которая в большинстве случаев равна скорости изотопного обмена между молекулярным и кислородом окисла /7/. При этом была установлена симбатность в изменении активности ряда окислов металлов IV го периода в отношении реакций гомомолекулярного обмена кислорода и скоростью реакции окисления водорода, окисления метана и разложения оксидов азота.

в) Другие методы оценки прочности связи кислорода.

В ряде работ было показано, что относительной характеристикой прочности связи Me - O может служить начальная скорость восстановления окислов водородом. Для ряда окислов приводятся результаты /9/ по измерению теплот адсорбции с помощью высокочувствительного калориметра. Качественная оценка теплот термодесорбции кислорода может быть осуществлена с помощью программированной термодесорбции кислорода.

111. Экспериментальное определение энергии связи поверхностного кислорода оксидных катализаторов.

Высказываемые идеи об определяющей роли прочности связи кислорода в катализаторе носились в воздухе и ждали своего экспериментального подтверждения путем измерения прочности связи кислорода, участвующего непосредственно в реакции окисления. Эта мысль не давала покоя В.В.Поповскому и благодаря своей настойчивости он добился постановки работ по разработке метода определения энергии связи кислорода путем измерения равновесного давления кислорода над поверхностью окисного катализатора. В результате был разработан простой и надежный метод определения энергии связи поверхностного кислорода, основанный на измерении температурной зависимости давления дикислорода, находящегося в равновесии с поверхностью окисла. Давление дикислорода регистрировалось с помощью масс-спектрометра, что позволило следить за десорбцией с очень малой доли поверхности т.е. проводить исследования в бивариантной области, в которой удаление кислорода не приводит к появлению новой фазы. Предварительно образцы подвергались стандартной обработке, в результате которой состояние оксидов соответствовало максимальному насыщению поверхности кислородом. Условия измерения выбирались таким образом, чтобы изменение покрытия поверхности кислородом при изменении температуры было пренебрежимо мало и не превышало 0.1% монослоя, т.е. в уравнении

$$P_{O2} = f(T,C)$$

концентрацию C_{O2} можно считать постоянной.
В этом случае из наклона прямых в координатах $\lg P_{O2}$ - 1/T можно найти величину изостерической теплоты адсорбции q_s, характеризующую энергию связи кислорода. Затем при ступенчатом удалении кислорода с поверхности контролируемого количества кислорода этот метод дает возможность определять зависимость величины q_s от содержания кислорода в поверхностном слое, т.е. исследовать степень и характер неоднородности поверхностного кислорода. Например, для оксидов железа и свинца частичное удаление кислорода не меняет энергию связи, для других оксидов она существенно возрастает как это можно видеть из рис. 1.

Для ряда образцов величины теплот адсорбции были измерены другими независимыми методами - калориметрическим и путем программированной термодесорбции и оказались в хорошем согласии с данными, полученными из температурной зависимости равновесного давления дикислорода.

1У. Энергия связи кислорода и каталитическая активность оксидов в реакциях полного окисления.

Под руководством Г.К.Борескова и В.В. Поповского были выполнены систематические исследования каталитических свойств широкого ряда простых и сложных окисных систем в окислении водорода, метана, бензола, этилена, аллена и других соединений в области повышенных температур при протекании реакций по стадийному механизму. Причем, каталитическая активность измерялась во всех случаях безградиентным методом при стационарном состоянии катализатора.

Исходя из общих теоретических представлений, изложенных выше, следовало ожидать зависимость скоростей реакций и энергий активаций реакций от прочности связи поверхностного кислорода.

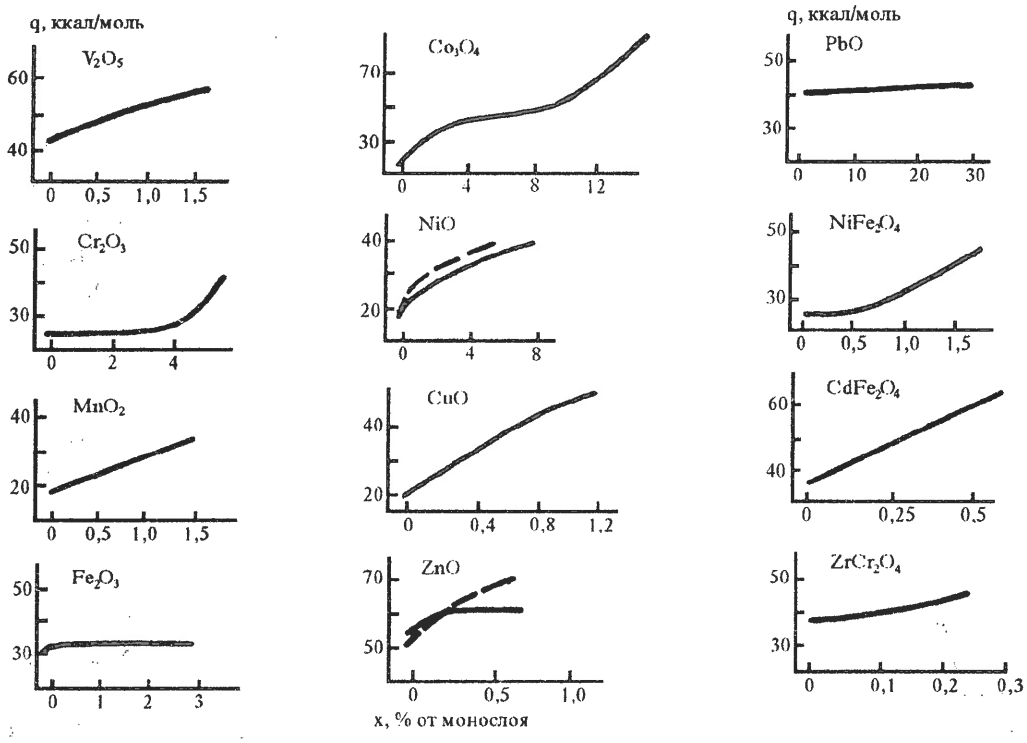


Рис.1. Зависимость теплоты адсорбции кислорода от степени восстановления поверхности.

Поскольку теплота адсорбции существенно зависит от содержания кислорода в поверхностном слое важно, чтобы сопоставляемое значение q соответствовало стационарному состоянию катализатора в условиях реакции. С этой целью исследование окислительных реакций проводилось в большом избытке кислорода, когда присутствие малых концентраций окисляемого вещества не оказывало заметного влияния на состав поверхности и ее можно считать полностью окисленной. Для сопоставления в этих условиях использовались начальные теплоты адсорбции q_O.

Результаты приведены на рис. 2. Видно, что значения скоростей различных реакций меняются на несколько порядков, однако, каталитические свойства окислов в отношении данной реакции во всех случаях располагаются в одинаковой последовательности.. Эта последовательность определяется энергией связи кислорода, с ростом которой происходит значительное уменьшение скорости и увеличение энергии активации реакции.

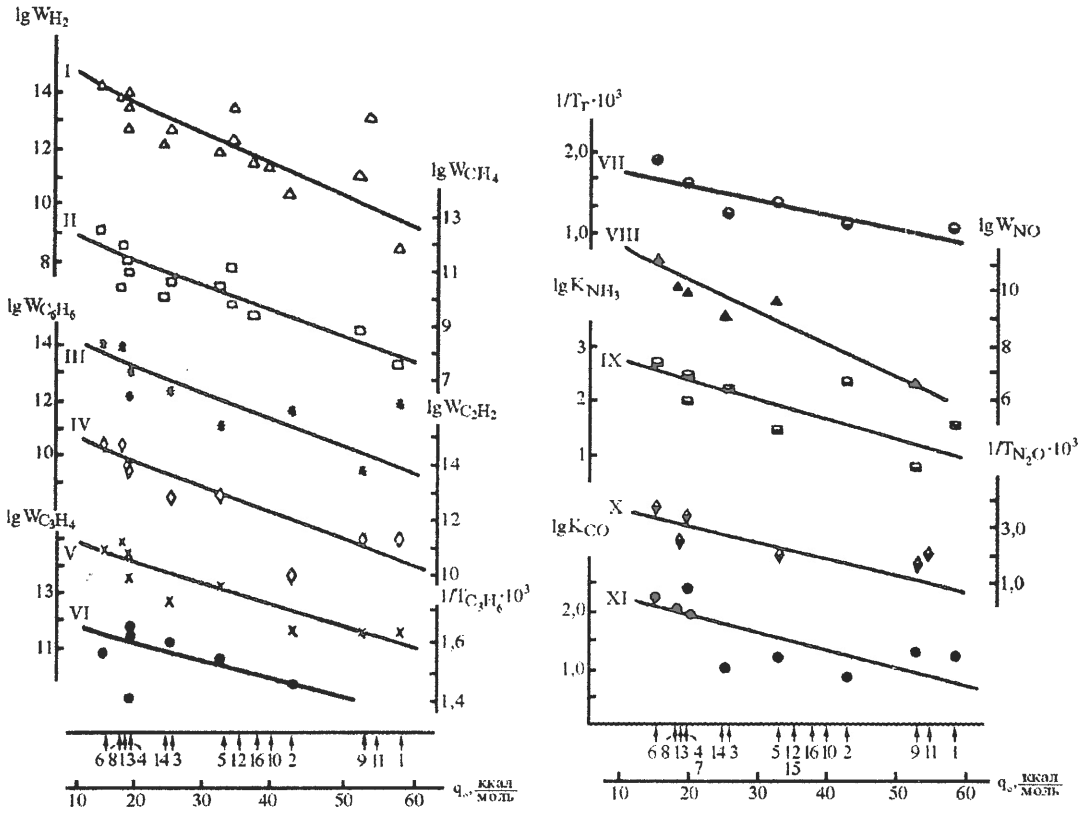


Рис.2. Зависимость каталитической активности окислов от энергии связи кислорода на поверхности.

1-TiO_2, 2-V_2O_5, 3-Cr_2O_3, 4-MnO_2, 5-Fe_2O_3, 6-Co_3O_4, 7-NiO, 8-CuO, 9-ZnO, 10-PbO, 11-CdO, 12-$znCr_2O_4$, 13-$ZnCo_2O_4$, 14-$NiFe_2O_4$, 15-$CdFe_2O_4$, 16-$MgFe_2O_4$, 17-$FeCr_2O_4$

I - окисление водорода

II - окисление метана

III - окисление бензола

IV – окисление ацетилена

V – окисление аллена

VI – окисление пропилена

VII – изотопный обмен кислорода в системе (O_2 – C)

VIII – разложение окиси азота

IX – окисление аммиака

X – разложение закиси азота

XI – окисление CO

Единый характер зависимостей позволяет предположить, что лимитируюшая стадия для всех реакций имеет общую природу и включает отрыв кислорода от поверхности катализатора. В соответствии с этим энергия активированного комплекса лимитирующей стадии должна закономерно изменяться с изменением энергии связи поверхностного кислорода при переходе от одного катализатора к другому.

И, действительно, такое сопоставление показало, что величины энергии активации окислительных реакций описываются единым уравнением:

$$E = E_o + \alpha\, q_o$$

где E_o - const для данной реакции, а α зависит от реакции и близка к 0.5.

На рис. 3 приведена зависимость энергий активаций ряда окислительных реакций, иллюстрирующих справедливость этого соотношения.

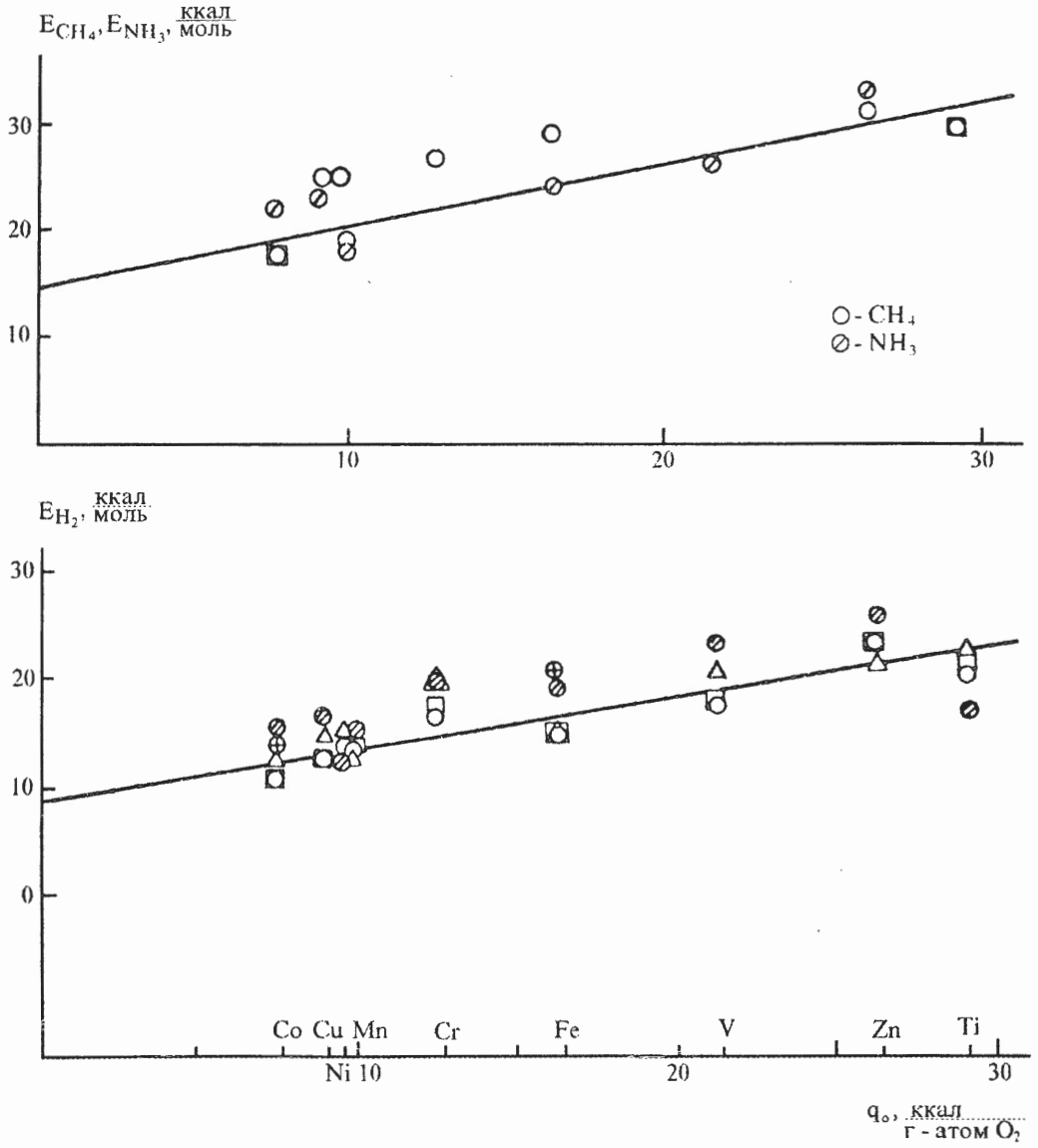


Рис.3. Зависимость величины энергии активации реакций окисления водорода, метана и аммиака на окислах от энергии связи поверхностного кислорода.

В настоящее время эта концепция является общепринятой и широко используется для предвидения каталитического действия и создания активных катализаторов полного окисления.

Проведенные исследования закономерностей реакций полного окисления позволили создать высокоэффективные промышленные катализаторы полного окисления. В настоящее время эти катализаторы успешно применяются во многих производствах, например, для процессов защиты окружающей среды, сжигания органических веществ, сжигания углеводородных топлив в теплоэнергетических установках.

Литература

1. Г.К.Боресков, В.А.Сазонов, В.В.Поповский. ДАН СССР, 176, 1331, (1967).
2. В.А. Сазонов, В.В.Поповский, Г.К.Боресков. Кинетика и катализ, 9, 307, (1968).
3. В.А.Сазонов, В.В.Поповский, Г.К.Боресков. Кинетика и катализ, 9, 313, (1968).
4. Г.К.Боресков, В.В.Поповский, В.А.Сазонов. Основы предвидения каталитического действия., т.1, Труды международного конгресса. М, 1970, с.343-354.
5. Т.В.Андрушкевич, Г.К.Боресков, В.В.Поповский и др. Кинетика и катализ, 9, 595, (1968).
6. Ю.Д.Панкратьев, Г.К.Боресков, В.И.Соловьев, В.В.Поповский, В.А.Сазонов. ДАН СССР, 184, 3, (1968).
7. В.В.Поповский. Кинетика и катализ, 13, 5, (1972), с. 1190-1203.
8. В.В.Поповский, Закономерности глубокого окисления веществ на твердых окисных катализаторах. Докторская диссертация, 1973, Новосибирск.
9. Morooka Y., Ozaki A., J. Catalysis, 5, 116, 1966.
10. Komuro I., Yamamoto H., Kwan T., Bull. Chem. Soc. Japan, 36, 1532, 1963.
11. Morooka Y., Morikava I., Ozaki A., J. Catalysis, 7, 33, 1967.
12. Bond G.C. Catalysis by Metals, Acad. Press. 1962, p. 471.
13. Tamaru K., Tanaka K, J. Catalysis 2, 366, 1963.
14. Голодец Г.И. , Ройтер В.А. Укр. Хим. Журнал, 7, 667, 1963.
15. Боресков Г.К. Сб. «Проблемы кинетики и катализа» , 11, 45, 1962.
16. Боресков Г.К., Дзисяк А.П., Касаткина Л.А. Кинетика и катализ, 4, 3881, 1963.

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В РЕАКЦИИ ПОЛНОГО ОКИСЛЕНИЯ

З.Р. Исмагилов

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

В начале 60-х годов были начаты систематические исследования закономерностей реакций полного окисления органических веществ на твердых катализаторах. Наряду с чисто фундаментальным интересом эти исследования были востребованы для решения задач

1) промышленной экологии, каталитической очистки выбросов от вредных органических примесей
2) экологически чистого каталитического сжигания топлив
3) создания топливных элементов
4) создания окислительных катализаторов для очистки отработавших газов двигателей внутреннего сжигания
5) оснащения систем жизнеобеспечения в замкнутых пространствах
6) повышения селективности процессов парциального окисления.

Задача чисто теоретического определения реакционной способности органических веществ в реакции полного окисления до CO_2 и H_2O, т.е. предсказания констант скоростей и энергий активации для определенного вещества на определенном катализаторе, как и в настоящее время, была не разрешимой. Поэтому у представителей всех научных школ (Мороока, Япония; О.В. Крылов, Москва; Г.И. Голодец, Киев; В.В. Поповский, Новосибирск) были популярны корреляционные подходы на основе экспериментальных данных.

Профессор В.В.Поповский в своих работах /1-5/ обобщил экспериментальные данные по окислению ряда углеводородов и пришел к следующему заключению: поскольку истинный механизм не известен, нельзя выделить определенную связь в молекуле углеводорода, разрывающуюсяся при образовании активированного комплекса лимитирующей стадии, а с другой стороны, при полном окислении происходит разрыв всех связей в молекуле углеводорода, то можно «в первом приближении реакционную способность сопоставить с усредненной величиной энергии, характеризуемой теплотой атомизации, отнесенной к одной связи в молекуле углеводорода». Действительно, с уменьшением средней энергии связи в молекуле углеводорода в ряду соединений наблюдается повышение реакционной способности.

На следующем этапе В.В. Поповский перешел к более общей концепции, основанной на «принципе линейности свободных энергий», и предположил, что для реакций полного окисления должно существовать линейное соотношение между свободной энергией образования активированного комплекса и свободной энергией атомизации молекул, отнесенной к одной связи в молекуле углеводорода, следовательно, должно наблюдаться линейное соотношение между скоростью реакции (мера реакционной способности) и свободной энергией атомизации в полулогарифмических координатах. Обработка экспериментальных данных показала, что для ряда из восьми углеводородов скорость окисления при 300^0C и концентрации углеводорода 2%, умноженная на квадратный корень из молекулярной массы, возрастает со снижением свободной энергии атомизации, отнесенной к одной связи.

Эти два подхода на основе корреляционных зависимостей, наряду с данными по изотопному обмену и реакционной способности оксидных катализаторов, оказались весьма своевременны: с одной стороны, позволили разработать значительное число катализаторов и процессов полного окисления для практического применения, с другой - послужили отправной точкой для постановки изучения детального механизма реакций полного окисления.

В последующем В.В. Поповский с сотрудниками выполнил цикл исследований механизма реакций окисления отдельных классов органических соединений, в частности кислородсодержащих спиртов, альдегидов, кетонов и кислот с применением кинетических, изотопных и физических методов /6-16/. В докладе более подробно будут приведены данные по механизму окисления спиртов.

Литература

1. **Поповский В.В. Реакционная способность углеводородов в отношении реакции глубокого окисления на твёрдых окисных катализаторах.** - *Кинетика и катализ, 1969, т. 10, вып. 5, с. 1068-1075*
2. **Поповский В.В. Закономерности глубокого окисления веществ на твёрдых окисных катализаторах.** – *Кинетика и катализ, 1972, т. 13, вып. 5, с. 1190-1203*
3. **Поповский В.В. Закономерности глубокого окисления веществ на твёрдых окисных катализаторах.** - *Известия отделения химических наук БАН, 1973, т. 4, кн. 1, с. 161-170*
4. **Поповский В.В. Закономерности глубокого окисления веществ на твёрдых окисных катализаторах.** – *Дис. докт. хим. наук, Томск, 1973*
5. **Поповский В.В. Концепция энергии связи в проблеме предвидения каталитического действия.** – *Сб. «Теоретические проблемы катализа», труды Института катализа СО АН СССР, 1977, с. 183-187*
6. **Исмагилов З.Р., Добрынкин Н.М., Поповский В.В. Methanol oxidation on copper-oxide catalysts.** – *React. Kinet. Catal. Lett., 1979, v. 11, No 2, c. 125-128*
7. **Боброва И.И., Паукштис Е.А., Юрченко Э.Н., Сазонов В.А., Поповский В.В. Исследование методом ИК-спектроскопии форм адсорбции муравьиной и уксусной кислот на катализаторе Pt/Al_2O_3 и их взаимодействия с кислородом**. –*Кинетика и катализ, 1981, т. 22, вып. 3, с. 696-701*
8. **Исмагилов З.Р., Науменко С.В., Добрынкин Н.М., Поповский В.В. Kinetic isotope effect in the mechanism of alcohol oxidation on CuO/Al_2O_3 catalyst.** – *React. Kinet. Catal. Lett., 1983, v. 23, No 1/2, p. 79-84*
9. **Исмагилов З.Р., Бибин В.Н., Поповский В.В., Добрынкин Н.М. Kinetic model of ethanol oxidation on supported CuO catalyst.** - *React. Kinet. Catal. Lett., 1983, v. 23, № 1/2, p. 143-147*
10. **Добрынкин Н.М., Рогов В.А., Исмагилов З.Р., Поповский В.В., Сазонов Л.А. Соотношение отдельных стадий и механизм образования диоксида углерода в реакциях окисления спиртов.** – *Кинетика и катализ, 1985, т. 26, вып. 3, с. 643-649*
11. **Добрынкин Н.М., Поповский В.В., Исмагилов З.Р. Анализ закономерностей глубокого окисления спиртов на оксидно-медных катализаторах.** – *Кинетика и катализ, 1986, т.27, №3, с. 631-637*
12. **Исмагилов З.Р., Добрынкин Н.М. , Шепелин К.П., Ждан П.А., Поповский В.В., Сабо Ш., Надь Ф. Oxidation of ethanol on Pt/Al_2O_3 catalysts modified with adsorbed bismuth on gold.** *Oxidation Commun., 1985/86, v. 8, № 1-2, p. 127-140*

13. **Боброва И.И., Паукштис Е.А. , Поповский В.В., Юрченко Э.Н., Сазонов В.А. Исследование механизма окисления муравьиной и уксусной кислот на окиси меди**. *Кинетика и катализ, 1987, т. 28, вып. 3, с. 743–746*
14. **Боброва И.И., Паукштис Е.А., Юрченко Э.Н. , Поповский В.В., Сазонов В.А. Mechanism of deep oxidation of formic and acetic acid on platinum**. – *React. Kinet. Catal. Lett., 1987, v. 34, No 1, p. 149–154*
15. **Поповский В.В., Сазонов В.А. , Боброва И.И., Добрынкин Н.М. Факторы, определяющие реакционную способность органических соединений в процессах глубокого окисления молекулярным кислородом на твёрдых катализаторах.** – *Кинетика и катализ, 1989, т. 30, вып. 3, с. 745–749*
16. **Добрынкин Н.М. Давыдов, А.А., Буднева А.А., Поповский В.В., Рогов В.А., Серебряков В.Ф. ИК-спектроскопическое исследование механизма глубокого окисления пропанола-2 на оксиде меди в условиях осуществления каталитической реакции.** - *Кинетика и катализ, 1992, т. 33, вып. 1, с. 133–141*

ОТ ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА КИСЛОРОДА ДО ИЗОТОПНОЙ КИНЕТИКИ

Музыкантов В.С.
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

Изотопные методы играют важнейшую роль в фундаментальных исследованиях катализа, так как они позволяют получать такую информацию о механизме реакций, которая в принципе недоступна другим методам (одновременное измерение скоростей прямой и обратной реакций, определение путей переноса атомов и их подвижности, изучение процессов в условиях химического равновесия и др.). Характер и качество получаемой информации обогащались по мере развития кинетического описания переноса изотопов и перераспределения изотопных молекул.

В ранних работах строгое кинетическое описание ограничивалось двумя простейшими случаями:

a) *гетерообмен* в двухкомпонентных системах $X + RY = Y + RX$,
b) *гомообмен* двухатомных молекул $X_2 + Y_2 = 2XY$,

где X и Y — изотопы некоторого элемента A. В обоих этих случаях кинетика обмена подчиняется широко известному экспоненциальному закону (для одной независимой переменной), который позволяет определить скорость процесса, но не отражает никакой информации о его механизме (см., например, монографию А. Одзаки [1]).

Выдающийся вклад в исследование механизма каталитических реакций изотопными методами и в развитие этих методов внесен Г.К. Боресковым и его учениками Л.А. Касаткиной, В.В. Поповским, В.С. Музыкантовым и др. (краткий обзор работ изотопной школы Борескова можно найти в [2, 3]). Особое место в этих исследованиях занимают изотопной обмен дикислорода на оксидах и выявление механизма реакций гетерогенно-каталитического окисления (см. обзоры [4–6], а также монографию [7]).

Первое строгое решение изотопно–кинетической проблемы для систем с двумя независимыми переменными — одновременное протекание гетеро– и гомообмена двухатомных молекул — было дано в нашей работе [8]. Это стало возможным благодаря введению понятий о типах механизмов обмена, которые наряду со скоростью процесса могут быть однозначно определены из изотопных данных. Этот подход широко использовался при исследовании реакционной способности кислорода оксидных катализаторов [4–7, 9] — энергии связи и характера энергетической неоднородности поверхностного кислорода, его подвижности и самодиффузии, природы поверхностных форм и их роли в механизме реакций, — что решающим образом способствовало выяснению хорошо известных теперь закономерностей гетерогенно–каталитического окисления.

Позднее выяснилось, что концепция типов обмена, классифицируемых по числу обмениваемых атомов молекулы с партнером (другим компонентом), предложенная для двухатомных молекул [8], не может описывать кинетику перераспределения многоатомных молекул. Был разработан новый строгий подход к изотопно-кинетическому описанию обмена, основанный на вариантах фрагментации молекул. Суть этого подхода можно коротко сформулировать так: изотопный обмен осуществляется не за счет реакций обмена атомами между компонентами, а обмен атомами осуществляется за счет реакций между компонентами. Первое строгое решение этой изотопно-кинетической проблемы для обмена дикислорода было дано в работах [2, 3]. Недавно этот метод был качественно улучшен и распространен на

исследование механизмов активации диводорода в гомогенных каталитических системах [10].

Кинетика изотопного обмена многоатомных молекул ранее описывалась только качественно или, в лучшем случае, полуколичественно (например, широко известный метод Андерсона–Кембола для обмена углеводородов C_mH_n с дидейтерием D_2 [11, 12]). При этом учитывались не все независимые изотопные переменные, потому что сам подход был основал на *реакциях обмена атомами*, в то время как полное описание может дать только рассмотрение *обмена атомов реакциями*. Известна только одна попытка строгого описания перераспределения многоатомных изотопных молекул, предпринятая Болдером, Далингой и Клостерцилем [13, 14], однако они рассмотрели лишь некоторые частные случаи и получили невероятно громоздкие уравнения, к тому же совершенно непригодные для описания экспериментальных данных (что признали сами авторы).

Развитие изотопно-кинетического анализа обмена дикислорода применительно к многоатомным молекулам привело к возникновению *изотопной кинетики*.

Нами была получена строгая и полная система изотопно–кинетических уравнений [15–18], которая описывает динамику перераспределения изотопов и изотопных молекул в самом общем случае (без ограничений на атомность молекул, число компонентов и механизм реакций). Ключевой особенностью изотопной кинетики является введение новых величин — *атомностей распределения*, — которые количественно характеризуют перегруппировки атомов в результате химических реакций. Атомность распределения a_{qp} — это число атомов элемента **A**, переходящих от исходной частицы "q" к конечной частице "p" в результате одного акта реакции [15]. Эти величины и *принцип изотопной квазистационарности* [18] составляют основу для вывода строгих кинетических уравнений перераспределения, переноса и обмена [16–18] изотопов в результате реакций для многоатомных молекул. Общие и строгие изотопно-кинетические уравнения для четырехатомных (по обмениваемому атому, например, метана или этилена) молекул получены в работах [19, 20]. Показано, что кинетика перераспределения изотопных молекул однозначно определяется характером их деструкции в ходе реакций (например, типом диссоциативной хемосорбции на поверхности катализатора) [19, 20]. Этот подход открывает новые возможности выяснения механизма каталитической активации молекул изотопными методами — *методами изотопной кинетики*.

"Обычная" химическая кинетика имеет дело с химическими молекулами и описывает их исчезновение и образование в результате реакций. Объектами изотопной кинетики являются *изотопные молекулы*, и она наряду с этим отражает такие *атомно–молекулярные* особенности механизма реакций как характер перегруппировок атомов.

Если атомы **A** многоатомной молекулы $\mathbf{A_a}$ (части молекулы, не содержащие **A**, без ограничения общности опущены) представлены двумя изотопами **A = X,Y** мы имеем **a+1** изотопных молекул $\mathbf{X_iY_{a-i}}$ (i = 0,1, ... , a). Их мольные доли x_i связаны условием нормировки $\Sigma x_i = 1$, так что число независимых переменных состава равно **a**. Однако изотопно–кинетические уравнения в терминах x_i выглядят довольно громоздко [16, 17], так что их анализ и применение затруднены. Анализ зависимости между механизмом реакций и перераспределением изотопов радикально упрощается, если перейти от x_i новым *изотопным переменным* z_m [21], определенных следующими преобразованиями:

Доля изотопа X в A_a —

$$\alpha = \Sigma i x_i / a.$$

Относительные биномиальные моменты —

$$\beta_k = \sum_i (i)_k x_i / (a)_k \quad (k = 2,3,\ldots a).$$

Изотопные переменные —

$$z_m = \frac{m}{T}_k(m)_k(-\frac{1}{T})^{m-k}\frac{1}{T}_k/k!$$

Здесь $(i)_k$ — убывающий k–факториал числа i : $(i)_k = i(i-1) \dots (i-k+1)$, при чем $(k)_k = k!$

Эти преобразования позволяют представить кинетику перераспределения изотопных молекул при любом механизме общей системой уравнений, имеющей простейшую форму:

$$N(ds/dt) = -A_1\rho s,$$
$$N(dz_m/dt) = -A_m\rho z_m + f(s, z_{m-1}, \dots, z_2),$$
$$(m = 2, 3, \dots, a),$$

где N — число молекул A_a, ρ— скорость обмена, t — время, $s = \alpha - \alpha_s$ — разность между долей изотопа X в A_a (α) и партнере обмена (α_s). Параметры A_m определяют *тип механизма* обмена и могут быть названы *параметрами механизма*; другие параметры механизма входят во второй член правой части второго уравнения.

Важно подчеркнуть, что для обмена двухатомных молекул (a = 2) эти изотопно-кинетические уравнения идентичны полученным ранее для обмена дикислорода [8].

Тип механизма однозначно определяется характером перегруппировок атомов в результате обратимого протекания тех или иных процессов, в которых наряду с обменивающимися партнерами принимает участие и некоторый набор промежуточных соединений. При любых механизмах протекание процессов в прямом направлении приводит к расщеплению молекул рассматриваемого компонента на фрагменты, которые могут оставаться свободными или включаться в состав тех или иных образующихся частиц. В обратных реакциях из точно таких же фрагментов формируются молекулы исходного компонента (принцип микроскопической обратимости).

Классификация типов механизмов обмена (в общем случае — химических реакций) основана на том, что при любом их многообразии существует строго определенный набор перегруппировок атомов, определяемый *вариантами фрагментации* —

$$A_a = \Sigma\, \nu_l A_l,$$

благодаря которым реализуется обмен. Фрагменты A_l могут быть либо индивидуальными частицами, либо "осколками" исходной молекулы, акцептированными другими частицами, участвующими в элементарных актах. Нетрудно видеть, что набор всех вариантов фрагментации отображается полным набором комбинаторных разбиений числа **a** (за исключением тривиального **a = a**).

Простейшему (и наиболее распространенному или доминирующему) типу механизма

$$A_a = A_{a-1} + (A)$$

(так называемый ступенчатый обмен по Кемболу; здесь (A) обозначает атом A, акцептированный партнером) соответствует наиболее простая система изотопно–кинетических уравнений, которая получается из вышеприведенной, если удалить второй член правой части во втором уравнении, при этом $A_m = m/a$. Отметим, что этот случай соответствует введенному нами ранее второму типу обмена дикислорода [8].

Таким образом, только на основе изотопной кинетики возможна полная и строгая интерпретация изотопных экспериментальных данных, позволяющая выявить атомно–

молекулярный механизм химических реакций — природу промежуточных частиц (атомности, концентрации), вид элементарных стадий (характер перегруппировок атомов) и их скорости (прямые и обратные).

Этот подход был использован для выяснения закономерностей гетерогенно–каталитической активации легких углеводородов — метана и этилена — на катализаторах различного типа: характера диссоциации молекул при хемосорбции, природы промежуточных соединений и их относительных концентраций, природы стадий и их относительных скоростей [19, 20, 22]. Совсем недавно этот метод был успешно применен для исследования атомно-молекулярого механизма H/D обмена гексамина кобальта (18 атомов водорода в комплексе) в водных растворах [23].

Литература

1. Одзаки А., Изотопные исследования гетерогенного катализа. Пер. с англ. Под ред. Г.К. Борескова, Атомиздат, М. 1979, 232 с.
2. Muzykantov V.S., React.Kinet.Catal.Lett., 1987, v. 35, No 1--2, p. 437
3. Музыкантов В.С., Изотопы в катализе, Труды МХТИ им. Д.И. Менделеева, вып. 147, М. 1987, с. 5
4. Boreskov G.K., Muzykantov V.S., Ann. New York Acad. Sci., 1973, v. 213, p. 137.
5. Boreskov G.K., Catalysis — Science and Technology, 1982, v. 3, Springer, p. 39
6. Боресков Г.К., Избранные труды, Изд. Наука, Новосибирск 1987, с. 122
7. Боресков Г.К., Гетерогенный катализ, Изд. Наука, М. 1986
8. Музыкантов В.С., Поповский В.В, Боресков Г.К., Кинетика и катализ, 1964, т. 5, вып. 4, с. 624.
9. Поповский В.В., Боресков Г.К., Музыкантов В.С., Сазонов В.А., Шубников С.Г., Кинетика и катализ, 1969, т. 10, вып. 4, с. 786
10. Музыкантов В.С., Зудин В.Н., Рогов В.А., Шестов А.А., Лихолобов В.А., Кинетика и катализ, 1997, т. 38, вып. 4, с. 581
11. Anderson J.R., Kemball C., Proc. Roy. Soc. A, 1954, v. 223, No 1154, p. 361
12. Kemball C., Adv. Catal., 1959, v. 11, p. 223
13. Bolder H., Dalinga G., Kloosterziel H., Nature, 1963, v. 200, No 4913, p. 1316
14. Bolder H., Dalinga G., Kloosterziel H., J. Catal., 1964, v. 3, No 3, p. 312
15. Muzykantov V.S., React.Kinet.Catal.Lett., 1980, v. 13, No 4, p.419
16. Muzykantov V.S., React.Kinet.Catal.Lett.,, v. 14, No 1, p. 113
17. Muzykantov V.S., React.Kinet.Catal.Lett.,, No 2, p. 161
18. Muzykantov V.S., React.Kinet.Catal.Lett.,, No 3, p. 311
19. Muzykantov V.S., Shestov A.A., React.Kinet.Catal.Lett., 1986, v. 32, No 2, p. 307
20. Muzykantov V.S., Shestov A.A., 1987, v. 33. No 1, p. 197
21. Muzykantov V.S., The Second International Memorial G.K.BoreskovConference Catalysis on the eve of the XXI centure: science and engeneering", Abstracts, part I, Novosibirsk, 1997, p. 123
22. Ehwald H., Shestov A.A., Muzykantov V.S., Catal. Lett., 1994, v. 25, No 1–2, p. 149
23. Fedotov M.A., Muzykantov V.S., Slyudkin O.P., International Memorial K.I. Zamaraev Conference on physical methods for catalytic research at the molecular level, Novosibirsk, 1999, p. 153

ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ АВТОТРАНСПОРТА И ПУТИ ИХ РЕШЕНИЯ

Старосельцев Ю.М., Яшник С.А., Витюгов А.П., Исмагилов З.Р., Данченко Н.М.*

Институт катализа им. Г.К.Борескова СО РАН, Новосибирск, 630090
Fax: (8- 381-2)39 73 52. E-mail: ZRI(@catalysis.nsk.su
**Завод автомобильных нейтрализаторов, г. Новоуральск*
Fax: (8- 343-70)5-76-47

Создание катализаторов и систем очистки отработавших газов двигателей внутреннего сгорания занимали значительное место в научной и организационной деятельности профессора В.В.Поповского. Его подключение к этой тематике в конце 70-х годов было логическим продолжением его фундаментальных исследований в области реакционной способности и глубокого окисления органических веществ, очистки от оксидов азота, создания сероустойчивых катализаторов и др.

В 1979 г. проф. В.В,Поповский был назначен координатором темы "Катализаторы для обезвреживания отработавших газов промышленности и транспорта" в рамках программы сотрудничества стран СЭВ по промышленным катализаторам. В выполнении работ принимали участие организации СССР, НРБ, ВНР, ГДР, ПНР, СРР, ЧССР, СФРЮ.

В сентябре 1980 года в Алма-Ате под руководством проф. В.В.Поповского проведено совещание специалистов стран СЭВ, на котором была принята программа совместных работ, предусматривающая проведение исследований по четырем направлениям:

1. Катализаторы полного окисления органических соединений и окиси углерода. Разработка усовершенствованных катализаторов с пониженным содержанием драгоценных металлов.
2. Катализаторы очистки промышленных выбросов от окислов азота.
3. Катализаторы очистки от соединений серы.
4. Разработка блочных катализаторов. Создание катализаторов для очистки выхлопных газов двигателей автотранспорта.

В рамках данной программы были организованы обмен промышленными и опытными образцами катализаторов, их сравнительные испытания в Институте катализа (ИК) СО РАН, Институте органического катализа и электрохимии (ИОКЭ) АН Каз.ССР и других организациях СССР.

В сентябре 1984 года в Венгрии проведено 2-е совещание специалистов, на котором были обсуждены результаты работ и согласована рабочая программа на 1985-86г.г. и перспективная программа на 1986-1990 г.г. В.В.Поповский, как координатор темы, большое внимание уделял разработке унифицированных методов оценки качества катализаторов, а именно: активности, механической и термической прочности, чувствительности к ядам, гидродинамическому сопротивлению и других.

В 1986 г. ИК СО РАН с участием ИОКЭ АН Каз.ССР, ИГ АН УССР, КПТИ Минвуза РФСФР и СКТБ "Катализатор" было проведено совещание по вопросу перспектив производства отечественных катализаторов для нейтрализации выхлопных газов автотранспорта на основе блочных носителей из пористых и непористых материалов (кордиерита, нитрида кремния и других). В 1988 г. под руководством В.В.Поповского подготовлена и утверждена программа совместных работ НАМИ, ИК СО РАН, ИОКЭ АН Каз.ССР, НИФТИ, ИПМ АН УССР, ЦНИИМ и ряда производственных организаций по теме: "Создание и освоение опытно-промышленного производства катализаторов на блочных носителях для очистки газовых выбросов двигателей внутреннего сгорания".

После безвременной кончины В.В.Поповского исследования по нейтрализации отработавших газов двигателей внутреннего сгорания, созданию катализаторов и опытно-промышленного производства проводились его учениками в отделе экологического катализа ИК СО РАН.

Введение

Процесс сгорания топливо-воздушной смеси при работе двигателей внутреннего сгорания является сложной химической реакцией, в результате которой образуются продукты полного и неполного окисления углеводородов, добавок и примесей, входящих в состав используемого топлива. Содержание токсичных веществ в отработавших газах (ОГ) сильно зависит от типа двигателя и его технического состояния, режима эксплуатации и марки топлива. Так, ОГ бензиновых двигателей могут содержать 0.2-3 об.% углеводородов (CH), 0.1-1 об.% монооксида углерода (CO), до 0.6 об.% оксидов азота (NO_x), до 0.2 об.% альдегидов, а так же до 0.003 мг/м^3 оксидов серы, до 100 мг/м^3 сажи, до 60 мг/м^3 соединений свинца и полициклические ароматические углеводороды (например, 3,4-бенз(а)пирен) [1].

Загрязнение атмосферы при сгорании дизельного топлива существенно отличается от выбросов бензиновых двигателей. Для дизельных машин той же мощности единичные выбросы CO, CH и NO_x в среднем меньше, но содержание в них твердых частиц значительно больше (до 0.25 об.%) [2].

Среднее содержание вредных веществ в ОГ автомобильных двигателей приведено в таблице 1 [1, 3].

Таблица 1

Среднее содержание основных вредных веществ в ОГ автомобильных двигателей (без N_2, O_2, H_2O)

Вредные компоненты	Двигатель			
	Бензиновые		Дизельные	
	масс.%	ч.н.м.	масс.%	ч.н.м.
CO_2	96.6		98.6	
CO	2.6	30-50000	0.4	20-4000
CH	0.4	<10000	0.2	<300
NO_x	0.3	1500-4000	0.4	200-2000
SO_2	0.02		0.3	
твердые частицы	0.008	0.05г/м^3	0.1	0.25г/м^3
альдегиды	0.002	40	0.005	20
свинец	0.003		-	-

Таким образом, автомобильный транспорт является источником эмиссии в воздушный бассейн населенных пунктов довольно большого количества вредных веществ. Уже с конца 50-х годов в странах Европы, США и Японии были приняты первые государственные стандарты, определяющие предельные значения в ОГ автомобильных двигателей CO и CH, дополненные позднее стандартами на содержание сажи, свинца и оксидов азота.

В 1971г. Европейской экономической комиссией ООН приняты правила регулирования ЕЭК №15, определяющие нормы CO, CH, NO_x в ОГ и методы испытаний автомобилей при определении токсичности выхлопов. В настоящий момент действуют нормы

ЕВРО-II (табл. 2), принятые на 1996-1997 гг. и дополненные в 1998 г. и рассматриваются проекты ЕВРО-III и ЕВРО-IV на 2000-2001 гг. [4, 5].

В СССР первый государственный стандарт по ограничению вредных выбросов в отработавших газах автомобилей с бензиновыми двигателями был принят в 1970 г. В последующие годы были разработаны нормативные и технические документы (ОСТы и ГОСТы), в которых отражено поэтапное снижение норм выбросов вредных компонентов отработавших газов. В настоящее время в России действуют нормы и методы измерений содержания CO и CH в ОГ автомобилей с бензиновыми двигателями, установленные ГОСТом 17.2.2.03-87. Нормирование выбросов NO_x осуществляется Отраслевым стандартом Минавтопрома ОСТ 37.001-054-74 с 1976 г.

Введенные во многих странах и регулярно ужесточающиеся, в особенности в США, государственные стандарты по снижению токсичности автомобильных выхлопов стимулировали разработку и внедрение мероприятий, направленных на совершенствование автомобилестроения. В настоящее время работы по снижению токсичности отработавших газов автотранспорта ведутся в нескольких направлениях, таких как: совершенствование топливоподающих систем и процессов смесеобразования, использование присадок к топливам, оптимизация процессов сжигания топлив, применение эффективных каталитических нейтрализаторов. Однако, проблема совершенствования методов очистки выхлопных газов автомобильных двигателей на сегодняшний день все еще остается актуальной.

1. Экологическая ситуация в г. Новосибирске и других крупных городах

Вклад автотранспорта в общее количество выбросов загрязняющих веществ, выбрасываемых в атмосферу крупных городов различными источниками, зависит от степени развития промышленности и теплоэнергетики. Для Новосибирской области автотранспорт является основным источником загрязнения атмосферы, при этом, по данным Новосибирского государственного комитета по охране окружающей среды [3,6,7], его вклад в общее количество выбросов постоянно растет. Так, если в 1991г. вклад автотранспорта составлял 51.5%, то 1997г. - 72.7%, а 1998г. - 80.5%. Всего только за один 1998 год автомобилями в атмосферу выброшено окиси углерода 671.6 тыс.тонн (92.6%), углеводородов 121.3 тыс.тонн (89,2%), двуокиси азота 68.2 тыс. тонн (64.4%), сернистого газа 16.1 тыс. тонн (25.7%), сажи 11.5 тыс.тонн (15.7%), свинца 296 тонн (99.6%), бен(а)пирена 0,448 тонн (85,3%) [7].

По данным многолетних наблюдений [6, 7], проводимых ЦМС ЗапСибГидромета, практически на всех оживленных автомагистралях Новосибирска наблюдается превышение предельно допустимой концентрации (ПДК) CO от 1,2 до 2 раз, оксидов азота - 1,2-33 раз, сажи - 4-6 раз, бенз(а)пирена - 3-13 раз, формальдегида - в 3-12 раз, аэрозолей свинца - в 3-5 раза. Отметим, что общее превышение ПДК тем или иным загрязняющим веществом характеризует ситуацию не однозначно. Уровень загрязнения в сильной степени зависит от метеорологических условий, таких как: направление и скорость ветра, солнечная радиация, поэтому в зонах прилегающих к автомагистралям реальная концентрация загрязняющих веществ в десятки раз превышает ПДК.

Основными причинами ухудшения экологической обстановки в городе явились значительный рост автомобильного парка, медленное развитие транспортной инфраструктуры, недостатки в организации движения, отставание эксплуатационной базы, низкие экологические характеристики производимых в стране автомобилей, несоответствие качества используемого моторного топлива современным требованиям.

Аналогичная ситуация складывается и в других крупных городах России. В Постановлении правительства Москвы от 16.04.96г. №341 [8] констатируется, что выброс вредных веществ в атмосферу города автотранспортом в 1995 г. составлял более

Таблица №2

Нормы выбросов автомобильных дизелей и

фактическое содержание в отработавших газах дизельного двигателя Д 463-10.

дное ство	Категория транспортных средств	Нормы выбросов с ОГ, г/кВт*ч				Фактическое содержан г/кВт*ч	
		ЕВРО-I	ЕВРО-II 1996-97г.	Нормы США, 1998 г.	Предложения НАМИ, 1988	Д463-110	Д46 нейтра
углерода	Грузовые свыше 3,5т (газовые, дизельные)	4.5	4.0	15.5	11.2	10.5	
роды	Грузовые свыше 3,5т (газовые, дизельные)	1.1	4.0	1.3	2.4	1.1	
азота	Грузовые свыше 3,5т автобусы (газов., дизель.)	8.0	7.0	4.0	14.4	12.0	
(дизели)	Грузовые свыше 3,5т автобусы (газов., дизель.)	0.36	0.15	0.1	-	0.44	

олучены при проведении дорожных испытаний Новосибирским городским комитетом по экологии, ИК СО РАН и ПАТП-3

1,7 млн тонн или 87% от валового выброса загрязняющих веществ всеми источниками. По оценкам Московских властей (данные газеты "Сегодня" от 9.04..98г.) удельный объем автомобильных выбросов в 1997г. вырос до 92%.

Из выше сказанного видно, что ситуация не улучшается, а наоборот усугубляется.

2. Способы решения экологической проблемы

Темпы автомобилизации, конечно, не остановимы, но количество выбросов токсичных веществ с отработавшими газами автомобильных двигателей сократить можно. Однако, анализ норм выбросов за последние 30 лет, представленный в [3-5], показал, что если в Европе нормы выбросов CO с отработавшими газами автотранспорта сократились в 10 раз, CH - в 26 раз, NO_x - в 2 раза, то в России нормы за этот период не изменились, и борьба с понижением токсичности автомобильных выхлопов ведется в основном на словах и бездейственными письменными запретами.

Экологичность отечественных автомобилей достаточно низкая. Так, автомобиль "Волга" на 100 км расходует до 15 литров бензина, а японский автомобиль того же класса расходует всего 5-6 литров, значит и отработавших газов выбрасывает в атмосферу почти в три раза меньше.

Качество российского топлива тоже не из лучших. Так, для повышения октанового числа бензина, в него добавляется тетраэтилсвинец (0.17-0.37 г Pb/л), дополняющий отработавшие газы весьма токсичными соединениями свинца. Принятая программа, предусматривающая, что к 2000 году автотранспорт всех крупных городов страны будет заправляться неэтилированным бензином, фактически не выполняется. В настоящее время неэтилированным бензином заправляют автомобили в Москве, Санкт-Петербурге, Уфе, Омске. Начал переходить на неэтилированный бензин, в 1999 году и Новосибирск.

Содержание в дизельном топливе до 0.5-2% серы, обуславливает в отработавших газах дизельных двигателей наличие сернистого ангидрида.

Таким образом, экологическая проблема автотранспорта - проблема комплексная, и к решению ее необходим комплексный подход, включающий следующее:

- улучшение конструкции автомобильных двигателей;
- улучшение качества топлива как дизельного, так и бензинового;
- снабжение автомобилей каталитическими нейтрализаторами.

3. Системы нейтрализации отработавших газов автотранспорта, разработанные Институтом катализа СО РАН

Способ каталитической очистки является наиболее эффективным и широко используемым, в промышленно развитых странах, средством снижения токсичности отработавших газов двигателей внутреннего сгорания в сравнении с другими существующими техническими решениями [9-13]. Принцип действия каталитических нейтрализаторов основан на окислении продуктов неполного сгорания автомобильного топлива на катализаторе за счет избытка свободного кислорода, содержащегося в отработавших газах двигателя.

Для нейтрализации отработавших газов бензиновых и дизельных двигателей от монооксида углерода и углеводородов с высокой эффективностью используются бифункциональные катализаторы на керамических и металлических блочных [9-13] или керамических гранулированных носителях, с нанесенным активным компонентом различного состава (в основном, платины и/или палладия [9]).

Условия эксплуатации катализаторов в системах нейтрализации отработавших газов автомобильных двигателей накладывают на катализаторы ряд жестких требований. Так, катализаторы должны обладать высокой механической прочностью, достаточной эффективностью в окислении токсичных компонентов как в окислительной, так и восстановительной средах при больших объемных скоростях потока в широком интервале температур, стабильностью к химическим ядам.

В СССР исследования по разработке систем каталитической нейтрализации ОГ автомобильных двигателей начали проводиться с 1982г. по научно-технической программе ГКНТ СССР 0.85.03 задание 07.02.01 (автомобиля ВАЗ) и задание 02.05.01М (автомобиля "Волга"-такси). Головной организацией являлся ФНИКТИД Минсельхозмаша СССР (Москва).

В 1990г. на заседании бюро машиностроения СМ СССР состоялось обсуждение вопроса организации отечественного промышленного производства каталитических нейтрализаторов двигателей внутреннего сгорания с участием руководителей ряда министерств, ведомств и АН СССР. По совместному предложению ИК СО АН СССР и Уральского электрохимического комбината (УЭХК) было принято решение о создании промышленного производства нейтрализаторов на УЭХК. В настоящее время завод автомобильных нейтрализаторов в составе УЭХК производит в промышленном масштабе катализаторы на керамических сотовых блоках для АВТОВАЗ и зарубежных потребителей.

В Отделе каталитических методов защиты окружающей среды ИК СО РАН проводятся исследования по созданию и разработке эффективных гранулированных катализаторов и катализаторов блочного типа для дожигания выхлопных газов автомобильных двигателей, обладающих высокой термической и механической стабильностью и устойчивых к воздействию ядов. В Отделе ведутся работы по разработке конструкций нейтрализаторов для бензиновых и дизельных двигателей.

В соответствии с экологической программой Новосибирской области на 1990-1995 гг., разработанной на основании совместного постановления Президиума СО АН СССР и Исполкома Советского района г. Новосибирска №504/807 от 31.10.89г., было намечено провести ряд исследований, направленных на снижение токсичности отработавших газов транспортных средств, в том числе имеющих дизельный двигатель. Программа научно-экспериментальных исследований по созданию эффективных систем нейтрализации отработавших газов автотранспорта и их технического усовершенствования включала проведение следующих работ:

- разработка эффективных катализаторов для систем каталитической нейтрализации отработавших газов бензиновых и дизельных двигателей;
- разработка конструкций каталитических нейтрализаторов для бензиновых и дизельных двигателей;
- проведение стендовых испытаний разработанных конструкций нейтрализаторов;
- изготовление опытной партии нейтрализаторов в количестве 260 шт. и оснащение ими городских автобусов ЛиАЗ (с бензиновым двигателям) и "ИКАРУС" (с дизельным двигателем) в течение 1991-1992гг.
- обеспечение неэтилированным бензином А-76 автобусов ЛиАЗ, оснащенных каталитическими нейтрализаторами;
- осуществление контроля эффективности действия каталитических нейтрализаторов.

3.1. Катализаторы очистки выхлопных газов

В рамках экологической программы в лаборатории КГТ были разработаны алюмооксидные кольцеобразные носители на основе γ-Al_2O_3, содержащие термостабилизи-

рующие добавки оксида церия или диоксида кремния [14]. Использование носителя в виде колец, в отличие от традиционной сферической формы промышленного катализатора ШПАК-0.5, позволило снизить газодинамическое сопротивление.

Эти носители были использованы для приготовления смешанных Pt-Pd катализаторов марки ИК-12-22 и ИК-12-23, с общим содержанием благородных металлов 0.24 вес.% [15, 16]. Разработанная методика приготовления катализаторов позволяет формировать корочное распределение активного компонента.

Свойства катализаторов ИК-12-22 ($Pt\text{-}Pd/CeO_2/Al_2O_3$) и ИК-12-23 ($Pt\text{-}Pd/SiO_2/Al_2O_3$) исследовались в модельных реакциях окисления CO и CH_4 (1 об.% в воздухе). Показано, что температура 50%-ого и 85%-ого превращения CO на катализаторе ИК-12-23 составляла 170°C и 190°C, соответственно. При этом, активность катализатора сохраняется при увеличении температуры прокаливания до 900°C [15].

Протекание процесса окисления CH_4 (1об. % в воздухе) на обоих катализаторах идентично, и 50%-ная конверсия CH_4 наблюдается при одинаковой температуре (480°C).

3.2. Разработка систем нейтрализации отработавших газов бензинового двигателя

Разработанный катализатор ИК-12-22 в составе нейтрализатора был испытан при эксплуатации двигателей, работающих на неэтилированном бензине. Для этих испытаний в Институте разработана конструкция нейтрализатора выхлопных газов для автобусов ЛиАЗ-677 с бензиновым двигателем.

Опытные образцы нейтрализаторов отработавших газов бензиновых двигателей, оснащенные промышленным катализатором ШПАК-0.5 и катализатором ИК-12-22, были испытаны в течение 1991-1993гг. на городских маршрутах автобусов ЛиАЗ-677.

Систематический анализ отработавших газов бензиновых двигателей автобусов ЛиАЗ-677, оснащенных системой нейтрализации с катализатором ИК-12-22, показал, что конверсия CO в выхлопных газах достигала 55-75% на 0,6 номинальных оборотах и 60-70% в режиме холостого хода. Конверсия углеводородов составляла 45-70% и 40-50%, соответственно. В ходе дорожно-эксплуатационных испытаний показано, что эффективность работы нейтрализатора, заполненного катализатором ИК-12-22, и его ресурсный пробег, составивший 75-120 тыс. км, сравнимы с эффективностью нейтрализатора с промышленным катализатором ШПАК-0.5, хотя суммарное содержание Pt-Pd в нем в 2 раза ниже ([15], таблица 3).

Оценка экологического эффекта от эксплуатации систем нейтрализации отработавших газов на 10 автобусах ЛиАЗ показала, что за время эксплуатации (в 1992г.) предотвращен выброс в воздушный бассейн Академгородка 337 тонн CO, 25 тонн углеводородов, кроме того, за счет перевода автобусов на неэтилированный бензин предотвращен выброс 225 кг свинца.

3.3. Разработка систем нейтрализации отработавших газов дизельных двигателей

В отработавших газах дизельных двигателей, как видно из таблицы 1, содержание CO на порядок ниже, чем у бензиновых, поэтому на их очистку долгое время уделялось значительно меньше внимания. Однако, выхлопы дизельных двигателей по вредности не уступают бензиновым, так как содержат большое количество сажи, которая может служить переносчиком канцерогенных веществ, преимущественно полициклических ароматических углеводородов. Суммарное содержание последних в ОГ дизельного двигателя почти в 2 раза выше, чем в ОГ бензинового двигателя.

Применение способа каталитической очистки ОГ дизельного двигателя имеет ряд особенностей. Так, температура ОГ дизельного двигателя значительно ниже, чем у бензинового. Таким образом, каталитический нейтрализатор для дизельного двигателя

Таблица №3

Анализ проведения стендовых и дорожно-эксплуатационных испытаний нейтрализаторов отработанных газов автобусов ЛиАЗ и «ИКАРУС" Разработчик ИК СО РАН, Новосибирск

а автомобиля двигателя	Тип нейтрализатора	Изготовитель	Год и место испытания	Кол-ва нейтр.	Средний пробег нейтр-ра, тыс.км	Эффективность	
						CO	CH
иАЗ-677 тил.бензин)	Кассетный с гранулированным катализатором	ИК СО РАН	1991 г. ПАТП-3	7	19.6	77* / 73	67* / 54
иАЗ-677 тил.бензин)	Кассетный с гранулированным катализатором	ИК СО РАН	1992- 1993 гг. ПАТП-3	10	190	56* / 61	43* / 39
атель Д-463 ель.топливо)	с блочным металлическим катализатором	ИК СО РАН, «Талгар»	1993 г. Барнаул АЛТАЙДИЗЕЛЬ	1	стенд. исп. без пробега	83* * / 86	91* * / 82
ИКАРУС» ель.топливо)	с блочным металлическим катализатором	ИК СО РАН, «Талгар»	1992-1993гг. ПАТП-2, ПАТП-3, ПАТП-9	30	90	60*	50*
атель Д-463 ель.топливо)	с блочным металлическим катализатором	ИК СО РАН, «Талгар»	1993 г. Барнаул АЛТАЙДИЗЕЛЬ	1	стенд.исп. после пробега	58** / 67*	59** / 82*
атель Д-463 ель.топливо)	4-х реакторный, на кольцевом носителе	ИК СО РАН «МИРАЖ»	1994 г. Барнаул АЛТАЙДИЗЕЛЬ	1	стенд. исп. без пробега	80**	50**
ИКАРУС» ель.топливо)	4-х реакторный, на кольцевом носителе	ИК СО РАН «МИРАЖ»	1994-1996 гг. ПАТП-3	5	90	80*	50*

Примечание: * - 0,6 от номинальных оборотов /минимальные обороты

* * - Максим. мощность / максим. крутящий момент

практически работает при температуре ОГ, тогда как в случае очистки ОГ бензинового двигателя есть значительный приток тепла за счет реакции окисления СО и углеводородов (до 100°С на 1% СО). Кроме того, сажа, содержащаяся в ОГ дизельного двигателя, оседает на катализаторе и резко снижает степень очистки, за счет закоксовывания поверхности катализатора. В ОГ дизельного двигателя также содержатся плохо распыленное, несгоревшее топливо, вода, масла, продукты износа поршневой группы, вследствие дожигания которых возможны локальные перегревы катализатора.

Созданием систем каталитической нейтрализации отработавших газов автомобилей с дизельными двигателями ИК СО РАН занимается с 1993г. За это время Институтом разработана конструкция 4-х реакторного каталитического нейтрализатора автомобилей КамАЗ, КрАЗ и автобуса "ИКАРУС" (рис.1), предназначенного для обезвреживания ОГ дизельных двигателей от СО, СН и частично от сажи. В нейтрализаторе используется разработанный ранее насыпной гранулированный катализатор ИК-12-22 и ИК-12-23, обеспечивающий эффективную очистку ОГ в диапазоне температур 250-800°С. Одновременно каталитический нейтрализатор выполняет функции глушителя шума. Габариты нейтрализатора соответствуют размерам штатного глушителя, соединительные и крепежные элементы унифицированы со штатной конструкцией автомобиля КамАЗ, КрАЗ-256, МАЗ-53366, УРАЛ-4220 и автобуса "ИКАРУС". Отметим, что применение данной системы нейтрализации возможно на всех видах грузового и пассажирского автотранспорта, оснащенного дизельным двигателем, а также на стационарных установках.

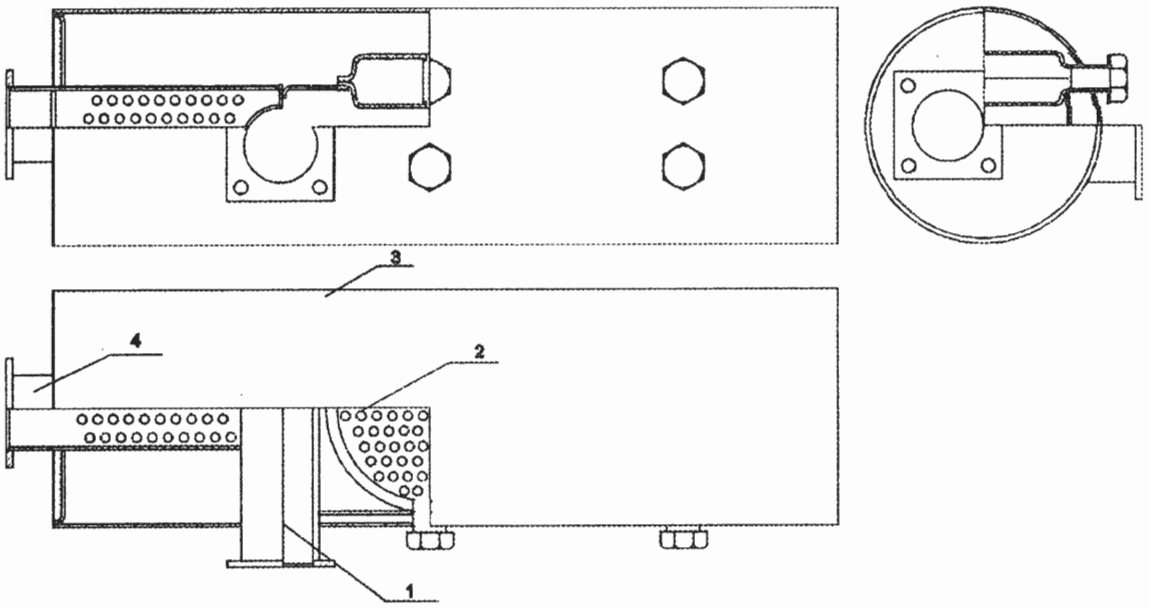


Рис.1. 4-х реакторный каталитический нейтрализатор отработавших газов автобуса "ИКАРУС"
1 - впускной патрубок, 2 - реакторы, 3- корпус, 4 - выпускной патрубок

Стендовые испытания разработанной конструкции каталитического нейтрализатора на эффективность очистки газовых выбросов от СО и углеводородов были проведены на стендах АО "Алтайдизель" в ноябре 1994 г. В результате испытаний показано, что установка каталитического нейтрализатора на автобус "ИКАРУС 280.33" без снижения мощности и топливной экономичности, обеспечивает снижение выбросов СО и СН на 80%. АО "Алтайдизель" в техническом акте "По определению эффективности нейтрализатора газов конструкции Института катализа СО РАН" рекомендовал его установку вместо штатного глушителя.

В 1994-95гг. данная конструкция каталитического нейтрализатора прошла успешные дорожно-эксплуатационные испытания на автобусах "ЛиАЗ" и "ИКАРУС" в ПАТП-3 и других автопредприятиях города Новосибирска. Дорожно-эксплуатационные испытания пяти штук экспериментальных каталитических нейтрализаторов, установленных на автобусах "ИКАРУС", показали, что пробег каталитического нейтрализатора составляет не менее 80 тыс. км; эффективность нейтрализации токсичных веществ в режимах свободного ускорения и максимальных оборотов холостого хода (в соответствии с ГОСТ 21-393-75) достигает 80% по СО, 50% по СН и 50% по саже ([16], таблица 3).

Следует отметить, что в отработавших газах двигателя после нейтрализатора на всех экспериментальных автобусах во всех режимах холостого хода концентрация СО не превышала 350 ч.н.м., содержание сажи при ускорении и на максимальных оборотах не превышало 40% и 5%, соответственно. Превышение выхлопа по дымности наблюдалось в тех случаях, когда двигатель или топливоподающая система требовала ремонта.

По результатам дорожно-эксплуатационных испытаний Новосибирским городским комитетом по экологии и природным ресурсам дано заключение: "Объем и результаты проведенных испытаний позволяют зачесть их как приемочные и рекомендовать каталитические нейтрализаторы отработавших газов к внедрению".

В таблице 2 приводится сравнительный анализ норм выбросов ЕВРО-II и США и фактическое содержание СО, СН и сажи после очистки отработавших газов системами нейтрализации разработки Института катализа СО РАН. Как видно из таблицы, степень очистки отработавших газов автобусов "ИКАРУС", оснащенных системой нейтрализации, удовлетворяет требованиям ЕВРО-II (по содержанию СО и СН) и нормам США 1998 г., а по очистке от сажи - ГОСТу 21 393-75.

Оценка экологического эффекта от эксплуатации 5 автобусов "ИКАРУС", оснащенных каталитическими нейтрализаторами, показала, что за время эксплуатации (455 рабочих дней) нейтрализаторов в атмосферу города предотвращен выброс 5,65 тонн СО, 352 кг СН и 209 кг сажи.

В ходе дорожно-эксплуатационных испытаний выявлено, что срок службы катализатора сокращается вследствие закоксовывания его поверхности. При работе автобуса на остановках температура двигателя падает до температуры холостого хода, и все несгоревшие компоненты топлива оседают на катализаторе, как на фильтре. При движении автобуса температура ОГ поднимается и осевшие частицы зачастую закоксовывают поверхность катализатора.

Для предотвращения закоксовывания катализатора необходимо ОГ до поступления их на катализатор очистить от несгоревшего топлива, масел, сажи и других тяжелых частиц. Одна из известных возможностей решения этой проблемы - использование сажевых фильтров. Сажевые фильтры, используемые в настоящее время за рубежом, в основном представляют собой несквозные ячеистые керамические блоки пористой структуры на основе кордиерита. Эффективность очистки от сажи с их помощью составляет 60-95%. Например, фирмой Энгельгард разработан дизельный сажевый фильтр STX, в котором сажа улавливается системой патронных фильтров представляющих собой керамические волокна, снижение выбросов сажи достигает 80% [4]. Однако известные сажевые фильтры имеют ряд недостатков, таких как: ограниченная сажеемкость и высокое газодинамическое сопротивление. Поэтому сажевые фильтры требуют регулярной очистки (через каждые 300-1000 км пробега) промывкой или выжиганием.

Одним из путей увеличения стабильности катализаторов (продления эффективности эксплуатации) при повышении уровня очистки, является создание систем предварительного удаления сажи и масла из отработавших газов. Исходя из опыта предыду-

щих испытаний и изучения патентной литературы, в настоящее время нами разработана новая конструкция блочно-модульного нейтрализатора (рис.2), обеспечивающего предварительную очистку отработавших газов от твердых частиц (продуктов износа поршневой группы, сажи, капель несгоревшего топлива, воды, моторных масел) и последующее окисление газовых продуктов неполного сгорания топлив (CO, углеводородов).

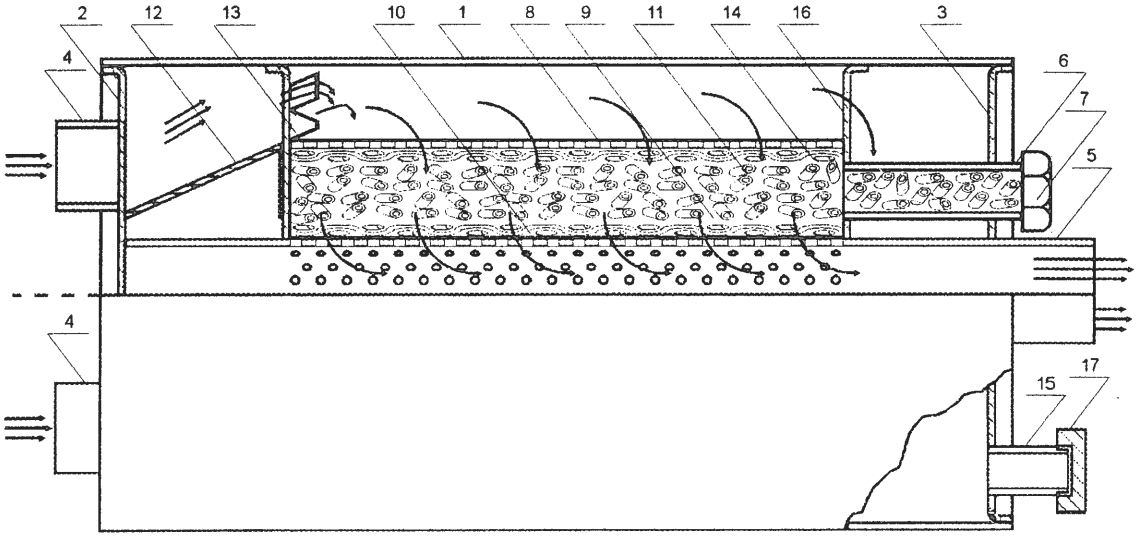


Рис.2. Каталитический нейтрализатор с сажемаслоотделителем
1 - корпус, 2 - днище, 3 - днище заднее, 4 - патрубки входные,
5 - патрубок выходной, 6 - патрубок загрузочный, 7 - пробка,
8 - труба реактора наружная, 9 - сетка, 10 - перфорированная труба,
11 - катализатор, 12 - направляющий конус, 13 - крыльчатка,
14 - сетка, 15 - продувной патрубок, 16 - перегородка, 17 - пробка.

Таким образом, разработанные конструкции каталитических нейтрализаторов для автобусов ЛиАЗ (с бензиновым двигателем) и "ИКАРУС" (с дизельным двигателем) эксплуатировались более года и показали функциональную эффективность и высокую надежность.

За время проведения исследований по созданию эффективных систем нейтрализации отработавших газов автотранспорта и их технического усовершенствования накоплена обширная статистическая информация и большой объем исследовательского материала по эксплуатации каталитических нейтрализаторов. В настоящее время проводятся исследования по совершенствованию системы комплексной очистки отработавших газов дизельных двигателей в нескольких направлениях:

- повышение эффективности очистки путем введения озона перед каталитическим блоком во время пуска двигателя и холостого хода с целью снижения выбросов углеводородов;
- разработка катализатора с частичной заменой благородных металлов в нем на оксидные компоненты;
- разработка цеолитсодержащего каталитического блока для селективного восстановления оксидов азота углеводородами;
- усовершенствование конструкции нейтрализатора каталитической горелкой для очистки отработавших газов и удаления сажи во время холодного старта;
- разработка высокотемпературного плазменно-нанесенного катализатора на основе керамических и металлических высокоячеистых материалов для очистки отработавших газов на выходе их камеры сгорания.

ЛИТЕРАТУРА:

1. О.И.Желагин, Н.Д.Лупанев. //*Транспорт*, 1985, с.134.
2. Экологические проблемы на автомобильном транспорте. ВИНИТИ, 1990, с.179.
3. В.Ю.Александров, Л.И.Кузубева, Е.П. Яблокова. в "Экологические проблемы автомобильного транспорта" Новосибирск, СО РАН, ГПНТБ, 1995, 112с.
4. М.Тверитнев. //*Автомобильный транспорт*, 1997, № 12, с. 26.
5. M.P.Walsh. //*Platinum Metal Rev.*,2000, V.44, №1б, p.22
6. Состояние окружающей природной среды Новосибирской области в 1997 году, Гос. комитет по охране окружающей среды Новосибирской области, Новосибирск, 1998 г.
7. Состояние окружающей природной среды Новосибирской области в 1998 году, Гос. комитет по охране окружающей среды Новосибирской области, Новосибирск, 1999 г.
8. Постановление Правительства Москвы от 16.04.96г №341
9. Н.М.Попова. Катализаторы очистки выхлопных газов автотранспорта. - Алма-Ата: Наука, 1987. - 224с.
10. R.J.Farrauto //Proceed. 2-nd Int. Memor. G.K.Boreskov Conference On Catalysis on the XXI Century. Science and Engineering, Novosibirsk, July 7-11, 1997. - Novosibirsk, 1997, p. 196.
11. Z.R. Ismagilov, V.Yu. Alexandrov, R.A.Shkrabina //Proceed. Chemrawm 8 on Chemestry and sustanaible development towards a clean anvironment, zero waste and highest energy efficiency, M., 1992, Poster paper. - Novosibirsk, 1992, P.13.
12. Г.В.Черных, В.Ю.Александров, А.В.Пашис и др. Сб. "Блочные носители и катализаторы сотовой структуры", Новосибирск, 1992, стр.101.
13. G.V.Chernich, Z.R.Ismagilov, R.A.Shkrabina, A.V.Kalinkin //Proceed 3-rd Int. Congress on Catalysis and Automotive Pollution Control, - Preprints Brussel, 1994, V.2, p.245-252.
14. Z.R. Ismagilov, R.A.Shkrabina, N.A.Koryabkina // *Catal. Today,* 47, 1999, p.51.
15. З.Р.Исмагилов, Ю.М.Старосельцев //сб."Отчет по экологической программе ННЦ СО РАН за 1993г.", Новосибирск, - 1994, с. 53.
16. З.Р.Исмагилов, В.Ю.Александров, Ю.М.Старосельцев, А.П.Витюгов //сб. Окружающая Среда и экологическая обстановка в Новосибирском научном центре СО РАН, Новосибирск, 1995, с. 73.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СИНТЕЗА НАНЕСЕННЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ И ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ОЧИСТКИ ГАЗОВ

Н.М.Попова

Институт органического катализа и электрохимии МОН РК,
Республика Казахстан, 480100, г. Алматы, ул. Кунаева, 142,
факс: 8-3272 915722, E-mail: adm@ORGCAT.academ.alma-ata.SU

Доклад посвящен вопросам конструирования нанесенных на носители металлических и оксидных катализаторов очистки выбросных газов промышленности и автотранспорта. Научные исследования в этом направлении развивались в бывшем Союзе наиболее успешно в 70-80 годы прошлого столетия, когда в ИОКЭ АН КазССР и в других институтах (ИК СО АН СССР, ИФ" АН УкрССР, НИФ"И им.Карпова и др.) организовались лаборатории экологического катализа. В СССР и странах СЭВ разработка и внедрение катализаторов очистки газов координировались секцией Научного Совета по катализу и его промышленному использованию ГКНТ СовМина СССР "Каталитические методы очистки исходящих газов промышленности и двигателей внутреннего сгорания", бессменным руководителем которой был доктор химических наук, профессор В.В.Поповский. Благодаря усилиям В.В.Поповского и других членов секции регулярно проводились Всесоюзные конференции по каталитической очистке газов в Алма-Ате (1973, 1977, 1985 г.г.), в Новосибирске (1981 г,), Тбилиси (1989 г.), а затем по блочным носителям и катализаторам сотовой структуры в Новосибирске, Перми (1985, 1990, 1992, 1997 г.г.), был издан (1990 г.) рекламный проспект "Промышленные катализаторы газоочистки".

В докладе рассмотрены закономерности генезиса нанесенных на Al_2O_3 низкопроцентных металлических и оксидных катализаторов очистки газов по работам, выполненным в основном в ИОКЭ (лаборатория окисления). Многие аспекты физико-химических основ синтеза и действия катализаторов исследовались в содружестве с сотрудниками ИК СО РАН и СКТБ Катализаторов (Э.М.Мороз, Э.А.Левицкий, В.Н.Куклина, Д.Н.Кочубей, Н.Н.Булгаков, А.А.Давыдов, Л.Н.Боброва, А.А.Самахов, Ю.А.Савостин и др.) и опубликованы в совместных статьях, авторских свидетельствах и патентах.

Результатом работ является создание серии палладиевых катализаторов (ШПАК-0,5, ШПАК-0,2, п-5, П-4, П-17 и др.), Pt-Ru-Ce, многокомпонентных оксидных (0-5, М-03 и др.), освоение их промышленной технологии (Редкинский опытный завод, СКТБ Катализаторов (г.Новосибирск), опытное производство ВНИХТИМ (г.Ташкент), опытно-экспериментальная база МОН РК), внедрение в ~ 40 установках очистки газов промышленных производств СНГ и на автотранспорте, а также разработка электрохимического метода регенерации благородных металлов (Pt, Pd) из отработанных катализаторов газоочистки и нефтепереработки. На состав и способы получения контактов получено более 40 авторских свидетельств и патентов России и Казахстана и других стран.

Итоги научных исследований опубликованы в ряде монографий, обзорных статей [1-15], обобщены в трех докторских (Попова Н.М., Савельева Г.А., Досумов К.Д.) и 20 кандидатских диссертаций.

Особые требования к катализаторам очистки газов (высокие степени превращения, малое время контакта (0,01 с), термическая устойчивость до 1270 К) определили задачи исследований при установлении основных подходов к конструированию катализаторов на носителях. Остановлюсь на основных результатах.

Выбор химической, кристаллографической и пористой структуры носителей

Уже на первых этапах исследований Pt, а затем Pd и оксидных катализаторов окислительной очистки газов было найдено, что лучшим носителем является γ-Al_2O_3. Однако способность γ-Al_2O_3 к высокотемпературным превращениям заставила искать пути улучшения его свойств. В результате совместных работ ИК СО РАН, ИОКЭ АН КазССР, СКТБК был разработан способ получения гранулированного $\delta + \theta Al_2O_3$ жидкофазным формированием (ИК-06 размер гранул 2,8-3,0 мм), либо более крупных гранул методом термо-, механохимической активации из бемита с прогревом до 1273 К, обладающего S = 65-85 $м^2/г$ и основным объемом пор 100-10000 Å (70%), обеспечивающего при малом времени контакта свободный доступ к металлическим центрам катализатора реагирующих компонентов [16]. На носителе ТМХА совместно с сотрудниками СКТБК была разработана новая технология палладиевого (ШПАК-0,2) и смешанных Pd-катализаторов (П-5, П-17) для очистки выхлопных газов автотранспорта и восстановления оксидов азота [18,19]. Перспективно использование в качестве носителя катализаторов очистки газов оксида алюминия, получаемого после прогрева при 973 К бемита, образующегося при анодном окислении алюминиевых пластин в щавелевой кислоте, имеющего средний радиус с r = 40 Å и r_2 = 320 Å. В последние годы появилось новое направление использования в качестве носителей катализаторов очистки газов термически устойчивых алюмосиликатов с высоким отношением SiO_2/Al_2O_3, в которых наносимые элементы находятся в виде ионов в малых полостях цеолитов [24].

Другим путем повышения термической устойчивости γ, χ - модификаций является модифицирование элементами II-III гр. При модифицировании большое значение приобретает размер катиона внедряемого элемента и его энергия стабилизации в окта- и тетраэдрических вакансиях Al_2O_3. Элементы с низким значением радиуса катиона (0,64-0,70 Å), полиаморфны с Al^{3+} (Cr^{3+}, Fe^{3+}, Mn^{3+}) и способны растворять в себе 45-50% алюминия, ускоряют при прогреве перестройку структуры Al_2O_3. Увеличение радиуса катиона до 0,99-1,38 Å (Ca^{2+}, Ce^{3+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}) снижает степень их внедрения, что достигает максимума для Ce^{3+}. Введение церия в γ-Al_2O_3 при прогреве до 1273 К предотвращает образование α-Al_2O_3, сохраняет поверхность на высоком уровне из-за появления на поверхности алюмината церия. Впервые роль Се как стабилизатора поверхности и составной части Pd-Ce контакта была обнаружена нами (1967 г., [1]). Энергия стабилизации различных элементов (рассчитана методом взаимодействующих связей) в Al_2O_3 определяется их электронной структурой и падает по мере увеличения заполнения d-орбиталей от 600-800 до 70-200 кдж/моль в рядах элементов: V, Cr, Mn, Fe, Co, Rh, Ni, Pt, Pd (в тетраэдрах) и V, Cr, Os, Ru, Fe, Co, Ir, Rh, Ni, Pt, Pd (в октаэдрах) [25]. Из этого следует, что в качестве стабилизаторов Al_2O_3 в случае получения смешанных Pt, Pd и оксидных катализаторов кроме РЗЭ могут выступать Ni^{2+} (0,74 Å), Co^{3+} (0,78 Å) или их смеси, а также ванадий, хром, марганец, которые благодаря высокой энергии стабилизации будут способствовать "выталкиванию" благородных металлов из Al_2O_3 на поверхность. Этот вывод был использован в разработках смешанных Pd-Ce, Pd-Co, Pd-V [20] катализаторов окислительной очистки газов бензиновых двигателей [21-23] и оксидных Mn и Ni-Cu-Cr катализаторов [10,14,17].

Макрораспределение активных элементов в катализаторах

Характер распределения в гранулах Al_2O_3 нанесенных компонентов определяется в основном процессами, происходящими на стадии пропитки, сушки и зависит от механизма взаимодействия активного соединения с поверхностью носителя. Анализ влияния этих факторов проведен в работах Г.К.Борескова [26].

В [6,28] показано, что максимальная эффективность Pd катализаторов в реакциях глубокого окисления CO, бутана достигается при нанесении палладия на внешнюю поверхность Al_2O_3 на глубину h = 20-100 мкм. При варьировании времени контакта h может изменяться в широких пределах (до 200-400 мкм). Для достижения такого распределения элементов в Pd-катализаторах на Al_2O_3 (d=3-5 мм) предпочтительно использовать метод капиллярной пропитки по влагоемкости, в котором решающее значение на распределение веществ оказывают капиллярные силы при влагопереносе. Углубление в гранулу Pd и других элементов обеспечивается диффузией раствора по мере "провяливания" и зависит от состава раствора, пористой кристаллографической структуры Al_2O_3, времени выдержки до сушки, температуры сушки, природы и концентрации соли элемента в пропитывающем растворе. Добавки HCl, хлоридов Na, Ca, повышение их концентрации способствует углублению активных элементов в гранулу, а органические растворители (спирты, альдегиды, арены) - концентрированию в поверхностных слоях. Использование капиллярной пропитки по влагоемкости из водных, водно-органических растворов при варьировании природы исходных солей элементов, добавок в раствор, режимов сушки позволило обеспечивать требуемое распределение Pt, Pd и оксидов в низкопроцентных контактах на Al_2O_3 и проводить процесс быстрее и экономичнее, с меньшими отходами, чем при синтезе адсорбционных катализаторов. При быстром контакте с жидкой средой и разогревании не происходит потери прочности оксида алюминия, содержащего основное количество пор с r > 100 Å. Ограничение метода в том, что количество наносимого соединения лимитируется его растворимостью в растворителе и необходимо обеспечить условия для равномерного распределения жидкости по всем пропитываемым гранулам при ограниченном объеме раствора. Это достигается при использовании пропитывателей барабанного типа "бетономешалка" с опрыскивателем.

При приготовлении контактов на пористых блочных носителях важно получить равномерное нанесение катализатора по высоте блока, определить оптимальную толщину слоя вторичного носителя (Al_2O_3) и также глубину расположения в последнем активных компонентов.

Наши исследования [29] показали, что близкое к равномерному распределению элементов по высоте блока можно получить, используя метод сорбции из смеси водно-этанольных растворов соединений металлов и несмачивающего носитель углеводородного растворителя, либо путем нанесения готового катализатора. При применении второго способа путем наслаивания готовых катализаторов на поверхность первичного носителя создается возможность значительно уменьшить концентрацию элементов, например Pd, на блок до (0,04%) при сохранении высоких степеней очистки газов, а в случае оксидных (0-5) и смешанных Pd контактов - до 1,2%. Способ удобен для нанесения разных катализаторов по высоте блока или наслаивания их на поверхность блока. Изучение влияния глубины расположения активных элементов во вторичном носителе (стабилизированная γ-Al_2O_3, h=120 мкм) на эффективность окисления смеси $CO{\cdot}C_3H_8$ на Pd катализаторе, который размещался на разном удалении от внешней поверхности каталитического блока, показало, что при объемной скорости $50{\cdot}10^3$ $ч^{-1}$ и выше катализатор для обеспечения эффективности необходимо располагать в виде слоя толщиною

30 мкм на глубине 30-60 либо 60-90 мкм, оставляя первый по ходу газа слой вторичного носителя свободным, либо заполнять его сорбентом ядов.

Полученные нами результаты по оптимальному макрораспределению элементов имеют практическое значение, были применены при освоении технологии нанесенных металлических и оксидных катализаторов и могут быть использованы при разработке способов нанесения других катализаторов.

Влияние способа нанесения на микрораспределение элементов, состав и структуру активных центров

Главной задачей теории приготовления нанесенных катализаторов является определение условий для получения металлов или оксидов в высокодисперсном состоянии, исключения их агрегации и взаимодействия с Al_2O_3. Последнее приобретает особое значение для катализаторов очистки газов, используемых при высоких температурах, т.к. внедренные в носитель ионы палладия, платины неактивны в реакциях глубокого окисления [30]. Основной вклад в активность вносят элементы в виде металлов и оксидов на поверхности Al_2O_3 [5,12,31]. Для выполнения этих требований согласно теории пересыщения С.З.Рогинского необходимо на всех стадиях приготовления создавать неравновесные условия. При пропитке рационально в качестве исходных применять металлорганические соединения в органических растворителях либо их смеси с реагентами (гидроксиды, карбонаты, органические восстановители) для осаждения и восстановления труднорастворимых соединений до металлов и оксидов. Введение восстановителей в пропитывающий раствор упрощает способ, сокращает время и одну из стадий синтеза. При этом в неравновесных условиях получаются однородные по размерам мелкие частицы металлов. Таким путем получают монодисперсные частицы Pt и Pd при восстановлении хлоридов металлов формиатом, цитратом натрия при определенном pH с использованием в качестве стабилизаторов Na-полиакрилата, Na-ацетондикарбоксилата, которые после сушки наносят на высокодисперсный Al_2O_3 и в последнее время применяют в процессах очистки выхлопных газов. Преимущества и недостатки указанных способов, а также химизм процессов рассмотрены в [6].

При разработке металлических и оксидных катализаторов очистки газов в наших исследованиях использовался в основном метод с применением капиллярной пропитки высушенного носителя по влагоемкости в неравновесных условиях. Для предотвращения взаимодействия благородных металлов с Al_2O_3 были выбраны исходные соединения (нитраты, ацетаты) и модифицирующие элементы, которые имеют более высокую энергию стабилизации и внедряются в Al_2O_3 раньше (РЗЭ, Ce, La, Co, V).

Влияние условий получения на состояние элементов в Pd, смешанных палладиевых, Pt-Ru-Ce, CoРЗЭЩЗЭ, MnРЗЭ, ЩЗЭ, Ni-Cu-Cr и др. оксидных катализаторах методами РФЭС, РРА, EXAFS, ТПВ, ЭМ, ЭСДО, ТПД и др. рассмотрено в [17,20,23,32,33].

Использование в качестве исходного соединения ацетата Pd, либо в качестве восстановителя формиата Na позволило синтезировать высокоактивные Pd катализаторы, в которых палладий равномерно распределен по поверхности Al_2O_3 и представлен наполовину окисленными частицами размером 40-60 Å (90%). В отличие от массивного оксида палладия расстояние Pd-Pd в структуре Pd/Al_2O_3 и $Pd\text{-}Co/Al_2O_3$ уменьшено до 2,74 Å вместо 3,02-3,05, что является характерным для кластеров и соответствует ассоциатам нескольких октаэдров в виде цепочки, которые располагаются на металлическом Pd. Аморфизированное цепочечное соединение PdO создает структуру, в которой формируются пары Pd-центров, один из которых приобретает восстановительные, а другой - окислительные центры, и это обеспечивает легкость электронных

переходов в окислительно-восстановительных реакциях. Указанное состояние палладия характерно для смешанных Pd-La, Pd-Co и др. катализаторов. Высокотемпературный прогрев кластерных катализаторов при 1183 К 25 ч не вызывает агрегации частиц, способствует еще большей их диспергации до 20 Å. В процессах окисления кластерные частицы легко окисляют CO и органические соединения в воздухе, на кривых прямого и обратного хода отсутствует гистерезис, характерный для крупных частиц палладия. Снижение температуры окисления на смешанных Pd-C, Pd-Co, Pd-V катализаторах происходит за счет образования биядерных ассоциатов Me^{n+}-O-Me_2, содержащих более слсабосвязанный мостиковый кислород.

В случае Pt-Ru катализатора стабилизатором кластерного состояния элементов выступают образующийся перовскит $CeAlO_3$, на поверхности которого находится Ru^{4+} (энергия связи 3 $p_{3/2}$ электронов которого возрастает с 458,0 до 463,2-465,4 эв), а также оксид платины. Согласно спектрам EXAFS в окислительной атмосфере на поверхности располагаются кластеры оксидов $(RuO_2)(PtO)$, $RuO_2/CeAlO_3$ и CeO_2. Восстановление оксидов протекает очень легко (160-230°C), что обеспечивает бифункциональные свойства катализатора в комплексной очистке газов CO, NO, CH_x.

В механизме синтеза смешанных оксидных катализаторов много общего с Pd катализаторами. Роль модификаторов поверхности играют РЗЭ, диспергаторов оксидов металлов переменной валентности до размеров частиц 40-65 Å - ЩЗЭ. По данным ЭСДО для MnРЗЭЩЗЭ контактов обнаружено отсутствие п.п., характерных для внедрения Mn^{4+} в Al_2O_3, и наличие в видимой области бесструктурного поглощения свыше 400 нм, а ниже 400 нм - максимума при 340-350 нм, указывающего на перенос заряда $Mn^{3+} + O_2^- \rightarrow Mn^{2+} + O^-$ в оксидных кластерах Mn_2O_3. После прогрева происходит снижение поглощения выше 500 нм, что связано с дополнительной диспергацией оксида Mn_2O_3 до кластеров и частичное взаимодействие с модификаторами с образованием манганитов, обладающих сверхстехиометрическим слабосвязанным кислородом, что было показано методом ТПД. Физико-химические исследования показали, что из металлов переменной валентности (Mn, Ni, Cu и др.) формируются свободные мелкокристаллические оксиды металлов: ассоциаты Me-O-Me и частично связанные с Al_2O_3 ионы РЗЭ. Высокодисперсные оксиды CO, Mn и другие металлы находятся на поверхности в октаэдрической координации.

Таким образом, при синтезе низкопроцентных как металлических, так и оксидных катализаторов на Al_2O_3 формируются аморфизированные октаэдрические группировки атомов в высоковалентном состоянии, а в случае смешанных контактов образуются твердые растворы, биядерные кластеры. Исследование состояния кислорода в таких системах методами ТПД, ТПВ, ТПО указывает на увеличение количества поверхностного и уменьшения $E_{дес}$ кислорода решетки, что снижает температуру процессов окисления кислорода. Это находится в соответствии с известными работами В.В.Поповского о том, что лимитирующей стадией процессов глубокого окисления является на оксидах металлов разрыв связи кислород-катализатор.

Образование многоядерных структур необходимой пространственной конфигурации облегчает переход электронов в окислительно-восстановительных реакциях, обеспечивая слитный механизм процессов очистки газов. За счет разделения функций в активации компонентов на электронном уровне снижается температура процессов и повышается скорость окисления в десятки раз. Полученные данные подтверждают основные положения теории Н.И.Кобозева, что "носителем каталитической активности является атомная докристаллическая фаза катализатора", расположенная на инертном носителе, либо докристаллическая фаза, на которой адсорбируется одно либо двухатомные группировки. Это не противоречит также мультиплетной теории А.А.Баландина, согласно которой одной из функций носителя является консервирова-

ние кристаллических зародышей - активных центров металлических контактов, под которыми понимаются "отдельные рентгеноаморфные осколки кристаллической решетки". Последние имеют такое взаимное расположение и такое количество атомов в активных центрах, при которых обеспечивается стехиометрическое образование активного промежуточного соединения катализатора с реагирующим веществом (докт. дисс. В.П.Лебедева, 1964). Нами показано, что модифицированный носитель обеспечивает термодинамическую устойчивость кластерных частиц и может принимать активное участие в адсорбции начальных и промежуточных соединений, снижая температуру разложения последних, а также ядов (SO_2, SO_3) [5,8,12,31,34].

ЛИТЕРАТУРА

1. Д.В.Сокольский, Н.М.Попова. Каталитическая очистка выхлопных газов. Наука КазССР. Алма-Ата. 1970. 189с.
2. Н.М.Попова, Г.М.Льдокова, В.И.Панчишный и др. В кн. Каталитическое гидрирование и оксиление. Наука КазССР. Алма-Ата. 1984. с.69.
3. Н.М.Попова, Д.В.Сокольский. В кн. Проблемы кинетики и катализа. Т.18. Наука. М. 1984.С.133.
4. Н.М.Попова, Л.В.Бабенкова, Г.А.Савельева. Адсорбция и взаимодействие простейших газов с металлами VIII группы. Наука КазССР. Алма-Ата. 1979. 277с.
5. Н.М.Попова. Влияние носителя и структуры металлов на адсорбцию газов. Наука КазССР. Алма-Ата. 1980. 130с.
6. Н.М.Попова. Катализаторы очистки выхлопных газов автотранспорта. Наука КазССР. Алма-Ата. 1987. 223с.
7. Н.М.Попова. Катализаторы очистки газовых выбросов промышленных производств. Химия. М. 1990. 175с.
8. Г.А.Савельева. В кн. Каталитическое гидрирование и окисление. Наука КазССР. Алма-Ата. 1989. С.179.
9. Н.М.Попова, Н.А.Антонова. В кн. Развитие работ в области катализа в Казахстане. Наука КазССР. Алма-Ата. 1990. С.133.
10. Л.А.Соколова, Г.Р.Космамбетова, Н.М.Попова. В кн. Каталитическое гидрирование и окисление. Наука КазССР. Алма-Ата. 1989. С.199.
11. Н.М.Попова, Л.В.Бабенкова, Г.А.Савельева и др. О современном методе термодесорбции и его использовании в адсорбции и катализе. Наука КазССР. Алма-Ата. 1985. 85с.
12. Г.А.Савельева, Н.М.Попова. Теоретическая и экспериментальная химия. 1991, № 6, 646с.
13. Н.М.Попова, Г.М.Льдокова. Применение палладиевых катализаторов в процессах очистки выбросных газов. Алма-Ата. ИОКЭ АН КазССР. 1977, 79с.
14. Промышленные катализаторы газоочистки. Рекламный проспект, в.II. Новосибирск. ИК СО АН СССР. 1990, с.12, 20, 23, 24, 25, 28, 29, 63, 64, 72.
15. К.Досумов. Докл. АН РК; 1995, № 5, 71. К.Досумов, Н.М.Попова. Экотехнологии и ресурсосбережение, 2000 г.
16. Б.Т.Золотинский, Буянов и др. Ж. прикладной химии. 1977, 70, в.2, с.300.
17. N.M.Popova, G.K.Kosmambetova, L.A.Sokolova и др. Second Russiano-Korean Seminar of Energy Catalysts. Inst. Catalysis. Novosibirsk. 1997, P.63.
18. Патент России 2046653, 279. 1995.
19. Патент России 2050186, 20.12.1995.

20. G.M.L'dokova, N.M.Popova, A.S.Sass, D.I.Kochybei, Yu.A.Savostin, V.N.Kolomiychyk // In "Catalysis on the eve of the Century Science and Engineering". Novosibirsk, 1997.
21. А.С.Сасс, Н.А.Антонова. Кинетика и катализ. 1996, т.37, № 1, с.112.
22. Н.М.Попова, Н.А.Антонова, Э.М.Мороз. Кинетика и катализ. 1997, т.38, № 5, с.757-761.
23. Н.М.Попова, Н.А.Антонова, А.С.Сасс, Э.М.Мороз, Д.И.Кочубей и др. Кинетика и катализ. 1997, т.38, № 5, с.749-756.
24. A.V.Kucherov, A.A.Slinkin, S.S.Goryashenko, K.I.Slovetskaya, J. Catal. 1989< v.118, № 2, p.459.
25. K.D.Dosumov, T.K.Laleev, N.M.Popova. React. Kinet. Catal. Left., 33, p.149-154. 1987.
26. G.K.Boreskov. In "Preparation of catalysis". Amsterdam, Oxford, N.I. 1976, p.223; Катализаторы и каталитические процессы. Новосибирск. ИК СО РАН, 1970, с.29.
27. Л.А.Соколова, К.А.Алтынбекова и др. В кн. Каталитическая очистка газов. Мецниерба, Тбилиси, 1989, с.36-39.
28. М.Г.Старостина и др. В кн.: Советско-японский семинар по катализу. ИК СО АН СССР, Новосибирск, 1983, с.232-237
29. Н.М.Попова, Н.А.Антонова. Сб. Блочные носители и катализаторы сотовой структуры. 1990, Новосибирск, ИК СО АН СССР, с.36-46.
30. Э.М.Мороз. Автореферат докт. дисс. Новосибирск, ИК СО РАН. 1989.
31. Г.М.Савельева. Автореферат дисс. докт. хим. наук. Киев, 1992. ИФХ АН Украины.
32. G.R.Kosmambetova, N.M.Popova, E.M.Moros // Soviet French Seminar on Catalysis, Novosibirsk. 1990, p.93-95.
33. Н.М.Попова, Г.М.Льдокова. В сб. Катализ. ИОКЭ МН АН РК, Алма-Ата, 1998, с.135-161.
34. N.M.Popova, A.K.Umbetkaliev, K.Dosumov, N.A.Antonova. React. Kinet Catal. Lett. 1996. V.57, № 2, p.255-262.

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ПАРОВ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В ГАЗОВЫХ ВЫБРОСАХ

Островский Ю.В., Заборцев Г.М., Шпак А.А., Исмагилов З.Р.*,
Сазонов В.А.*, Мещеряков В.Д.*

Новосибирский государственный проектно-изыскательский институт "ВНИПИЭТ", 630075, Новосибирск, ул. Б. Хмельницкого 2
**Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 630090, Новосибирск, пр. Лаврентьева 5*

Каталитические способы очистки паров органических веществ в газовых выбросах имеют неоспоримое преимущество перед другими способами, а именно: высокую степень очистки, отсутствие водных стоков, непрерывность процесса и возможность его полной автоматизации.

В связи с тем, что в нашей стране серийно выпускаемого каталитического оборудования, практически, не было некоторые предприятия самостоятельно шли по пути разработки технологий каталитической очистки газовых выбросов применительно к своим потребностям. В 1980-1981гг. под руководством д.х.н. Поповского В.В. ПО "СЕВЕР", ла-боратория экологического катализа Институт катализа СО РАН и НИЛ НГПИИ "ВНИПИЭТ" разработали процесс [1] и аппаратурное оформление установки каталитического дожигания ("УКД-250") смеси паров органи-ческих веществ (фото 1).

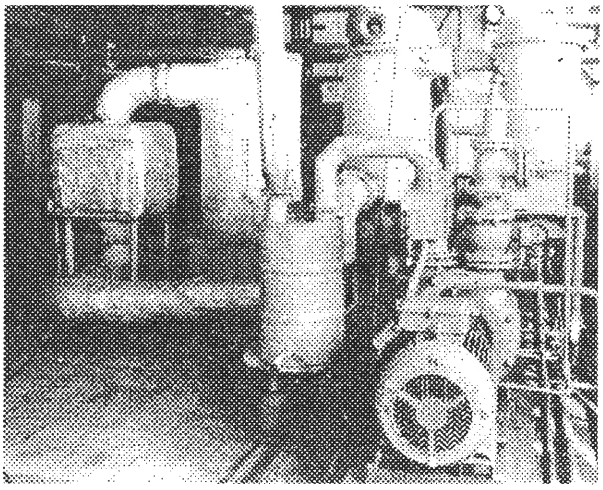


Фото 1. Внешний вид установки каталитического дожигания "УКД-250"

В составе газовой смеси, поступающей на каталитическую очистку, присутствовали следующие компоненты (мг/м^3): стирол - до 5000, толуол - до 100, ксилол - до 100, эпихлоргидрин - до 30, гексаметилендиизоционат - до 0.2 , пары и капли вакуумного масла ВМ-4 - до 40, а также следы малеинового ангидрида, циклогексанона, дибутилфталата и диметиламина.

В качестве катализатора в установке "УКД-250" был использован оксидно-медный контакт ИК-12-1, разработанный Институтом катализа СО РАН [2].

Установка “УКД-250” имеет классическую схему и состоит из каталитического реактора, электрического нагревателя, рекуператора тепла и водяного холодильника.

Установка “УКД-250” имеет следующие параметры:

- производительность по газам 250 $нм^3$/час
- поверхность рекуператора тепла 6,4 $м^2$
- ёмкость корзины с катализатором 70 $дм^3$
- рабочая температура 703-753К;
- объемная скорость газа в аппарате 3500 $час^{-1}$
- степень рекуперации тепла <25 %
- степень очистки ~ 100%

Установка “УКД-250” была внедрена в эксплуатацию на ПО "СЕВЕР" в 1981 году и позволила решить проблему очистку технологических газов и выбросов вакуумных на-сосов компаундного производства. Установка отличалась простотой, надежностью и пол-ной ликвидацией выбросов загрязняющих веществ. Себестоимость очистки 1000 $м^3$ газов составляла 4.9 руб в ценах 1984 г.

В ходе эксплуатации установки “УКД-250” было выяснено, что она излишне металлоемка и имеет сравнительно высокую мощность нагревателей. По совокупности причин установка “УКД-250” не пошла в серию.

После полутора лет непрерывной эксплуатации “УКД-250” было установлено, что оксидно-медный катализатор ИК-12-1 снизил свою активность на 50-60% из-за взаимодействия активного вещества катализатора CuO с носителем Al_2O_3 при повышенных температурах и образования соединений меди с продуктами окисления присадок к вакуумному маслу - $CuCl_2$, $CuSO_4$ [3].

Для ряда реакций, протекание которых возможно при отравлении оксидно-медного катализатора ИК-12-1, рассчитаны изменения приведенных стандартных энергий Гиббса и определены значения вновь образовавшихся химических связей – р [3,4]. Результаты расчетов приведены в табл. 1.

Проведен физико-химический анализ проб катализатора, включающий рентгенофазовый анализ образцов исходного и отработанного катализаторов на дифрактометре ДРОН-1.5, измерение их каталитической активности и удельной поверхности. Появление дополнительных пиков на дифрактограмме образцов отработанного катализатора, по сравнению с дифрактограммой свежих образцов, подтверждает образование новых крис-таллических структур.

Таблица 1

Изменение приведенных стандартных энергий Гиббса реакций, протекающих при отравлении катализатора ИК-12-1

N п/п	Реакция	ΔG^0_{298}, кДж/моль	ΔG^0_{723}, кДж/моль	p, связей	$\Delta G^0_{723}/p$, кДж/моль*связь
1.	$CuO + SO_3 = CuSO_4$	- 159.03	- 94.98	2	- 47.49
2.	$CuO + 2HCl = CuCl_2 + H_2O$	- 43.83	- 49.94	4	- 12.48
3.	$Al_2O_3 + 3SO_3 = Al_2(SO_4)_3$	- 510.69	- 157.98	6	- 26,33
4.	$Al_2O_3 + 6HCl = 2AlCl_3 + 3H_2O$	571.81	375.57	12	31.30

Обнаружено повышение содержания серы с 0,0316 до 0,0560 и снижение содержания хлора с 0,0070 до 0.0043 г/г по длине слоя катализатора, что связано с различной термической устойчивостью образующихся соединений. Выявлено снижение удельной поверхности образцов отработанного катализатора в среднем на 18-20% и активности проб отработанного катализатора в реакции окисления CO по сравнению с исходными.

Для устранения причин, которые приводят к снижению активности катализатора, было рекомендовано установить масляные ловушки на выбросах вакуумных насосов. Кроме того, было рекомендовано заменить катализатор ИК-12-1 на другой, более устойчивый к отравлению каталитическими ядами – медно-хромовый катализатор ИКТ-12-8.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ ПАРОВ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ НА МЕДНО-ХРОМОВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ ИКТ-12-8. Катализатор ИКТ-12-8 был разработан в СКТБ "Катализатор" (Новосибирск) совместно с Институтом Катализа СО РАН для проведения процессов глубокого термокаталитического окисления органических веществ и представляет собой нанесенный на γ - оксид алюминия активный компонент - хромит меди. Проведенными исследованиями процесса на катализаторе ИКТ-12-8 установлено, что окисление паров таких наиболее распространенных органических растворителей, как толуол, ксилол, ацетон, этилцеллозольв, циклогексанон и уайт-спирит подчиняется уравнению первого порядка по окисляемому веществу и нулевым по кислороду.

Для данных веществ рассчитаны энергии активации и предэкспоненциальные множители (табл. 2) реакций глубокого окисления.

При температуре Т=700К, объемной скорости W=10000 $час^{-1}$ в интервале концентраций окисляемых веществ 120 – 820 $мг/м^3$ перечисленные в таблице 9 органические вещества на катализаторе промышленного зернения окисляются на 99.5 – 99.9%.

Таблица 2

Значения энергий активации **E** и предэкспоненциальные множители $\mathbf{k_0}$ реакций глубокого окисления паров органических веществ

№ п/п	Вещество	Температурный интервал, К	Энергия активации Е, кДж/моль	Предэкспоненциальный множитель k_0, $с^{-1}$
1.	Толуол	836 - 876	79,4 ± 3,5	$1,787 * 10^8$
2.	о-Ксилол	785 - 851	100,6 ± 12,0	$2,420 * 10^{10}$
3.	Ацетон	753 - 853	62,8 ± 4,6	$8,920 * 10^6$
4.	Этилцеллозольв	646 - 746	58,8 ± 2,5	$1,086 * 10^8$
5.	Циклогексанон	726 - 801	45,1 ± 3,2	$5,390 * 10^5$
6.	Уайт-спирит	763 - 836	48,2 ± 6,5	$2,838 * 10^5$

СТАЦИОНАРНЫЕ ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ АППАРАТЫ. Для очистки технологических газов от паров растворителей вместо установки каталитического дожигания "УКД-250" была разработана серия каталитических аппаратов, в которую входят термокаталитический модуль с винтовым теплообменником - "ТКМ-250", каталитический реактор со щелевым теплообменником и каталитический реактор со спиральным теплообменником - "КРОТ" [5-7].

Термокаталитический модуль "ТКМ-250" представляет собой моноблочную вертикальную конструкцию (рис. 1) колонного типа, совмещающую в одном корпусе каталитический блок, рекуператор тепла и электронагреватель [5].

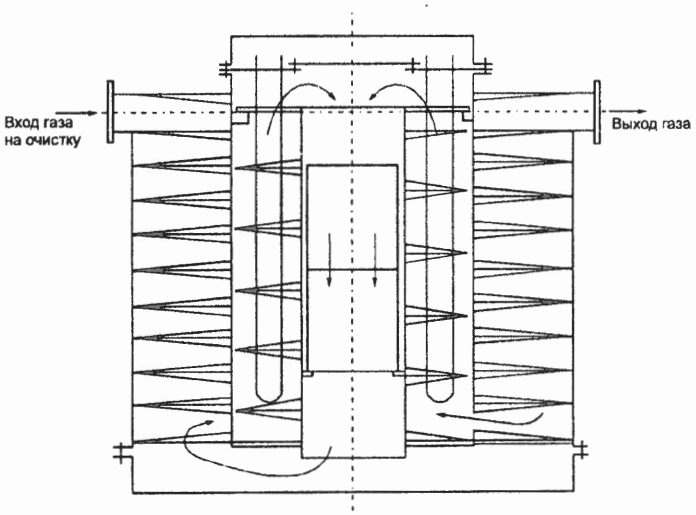


Рис. 1. Устройство термокаталитического модуля ТКМ-250.

Каталитический блок состоит из теплообменника-рекуператора, погружённой в него камеры вторичного нагрева, каталитической камеры и корзин с катализатором.

За счет более полного использования тепла в "ТКМ-250" (степень его рекуперации ~70%) снижена себестоимость очистки газов. Термокаталитический модуль "ТКМ-250" наиболее целесообразен для очистки газов с концентрацией загрязняющих веществ в них до 3-7 г/м^3.

Каталитический реактор со щелевым противоточным теплообменником имеет удельную поверхность 400-600 м^2/м^3. Контактная зона непосредственно совмещена с теплообменным устройством и расположена в его "горячей" зоне, что позволило получить аппарат с малой наружной поверхностью при высокой степени рекуперации тепла и низком гидравлическом сопротивлении [6]. Разработаны аппараты производительностью 1000 и 3000 м^3/час.

Стоимость очистки 1000 м^3 газов 1.2 руб. в ценах 1984 г.

Каталитический реактор типа "КРОТ" выполнен в виде моноблочной вертикально расположенной конструкции цилиндрического или овального сечения, содержащей компактный двухходовой теплообменник с горизонтальной осью спирали, внутри которой размещены каталитическая секция и электронагреватель [7].

Двухходовой спиральный теплообменник обладает более высоким коэффициентом теплопередачи, чем плоско–параллельный теплообменник, что обусловлено центробежной силой потока, кроме того, его эффективность возрастает с увеличением скорости потока в спирали теплообменника. Разработана конструкторская документация на реакторы производительностью 150, 200, 800, 1800, 2500 нм^3/час. Результаты расчета аппаратов со щелевым теплообменником производительностью 1000 и 3000 м^3/час представлены в табл. 3.

Таблица 3

Результаты расчетов аппаратов со щелевым теплообменником

Производительность, $м^3$/час	1000	3000	1000	1000	1000	3000
Габаритные размеры, м	0,7*1,0*2,1	1,4*1,0*2,7	0,8*0,8*3,0	0,8*0,8*3,4	0,8*0,8*2,6	1,3*1,0*3,4
Поверхность теплообмена, $м^2$	504	1344	302	519	386	1055
Объем катализатора, $м^3$	0,05	0,15	0,05	0,5	0,05	0,5
Гидравлическое сопротивление, Па	150	310	85	75	60	160
Температура газа на входе, К	293	293	293	293	293	293
Температура газа на выходе, К	342	342	362	362	352	352
Температура катализатора, К	623-673	623-673	623-673	623-673	623-673	623-673
Температура адиабатического разогрева, К	323	323	343	323	333	333
Шаг между пластинами теплообменника, мм	2,5	2,5	4,5	3,5	3,5	3,0
Объемная скорость, тыс. $час^{-1}$	10-20	10-20	10-20	10-20	10-20	10-20
Степень очистки, %	98-99	98-99	98-99	98-99	98-99	98-99
Масса аппарата, кг	2600	6000	2200	3000	2200	5500
Тип катализатора	Пористые металлические пластины δ=1 мм с нанесенным активным компонентом					

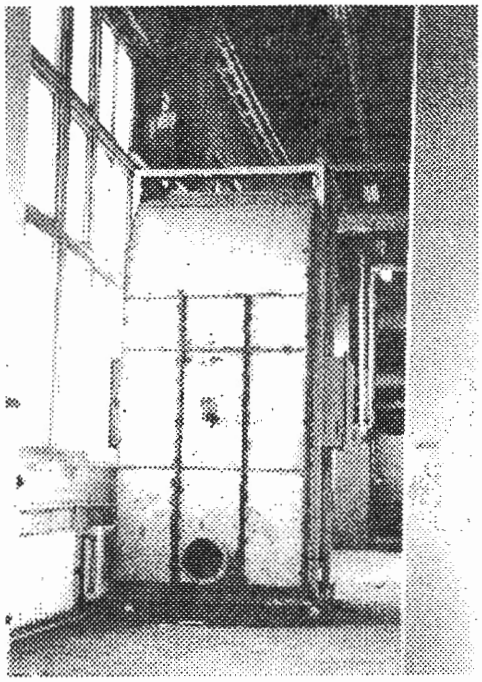


Фото 2. Стационарный каталитический реактор со спиральным теплообменником "КРОТ-2500".

Реактор типа "КРОТ" производительностью 2500 $нм^3$/час был разработан и изготовлен для обезвре-живания вентиляционных газов участка литографии Новосибирского завода бытовой химии (ныне "Сибиар") (фото 2). При поверхности теплообмена 180 $м^2$ расчетный коэффициент рекуперации тепла составляет 80-85%.

Каталитические реакторы типа "КРОТ" имеют цельносварную конструкцию, что существенно при работе с радиоактивными веществами. Реактор данного типа может быть применен для окисления водорода, образующегося в результате радиолиза воды в ёмкостях для хранения водных высокоактивных растворов на предприятиях ядерного топливного цикла.

Предложена схема вентиляции емкостей с каталитическим окислением водорода и возвратом части очищенного воздуха в вентилируемую емкость, что позволяет обеднить газовую смесью по кислороду, повысить безопасность хранения радиоактивных растворов, а также, уменьшить объем газов, поступающих на последующую очистку.

НЕСТАЦИОНАРНЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ АППАРАТЫ. Совместно с лабораторией математического моделирования Института катализа СО РАН разработан, сконструирован и испытан каталитический аппарат с регенеративными теплообменниками производительностью 720 $м^3$/час ("КАРТ-720"), который работает в нестационарном режиме (реверс-процесс) (фото 3). Аппарат предназначен для очистки вентиляционных газов от паров органических веществ. Аппарат "КАРТ-720" состоит из головной части и двух секций, каждая из которых содержит регенеративный теплообменник, выполненный из чередующихся плоских и синусоидально - гофрированных пластин нержавеющей стали, и слой катализатора. В головной части, которая соединяет обе секции, расположены электронагреватели. Пластины теплообменников собраны в секции с воздушными зазорами между ними.

Общая площадь поверхности теплообменников 1500 $м^2$. Установленная мощность электронагревателей аппарата 15 кВт.

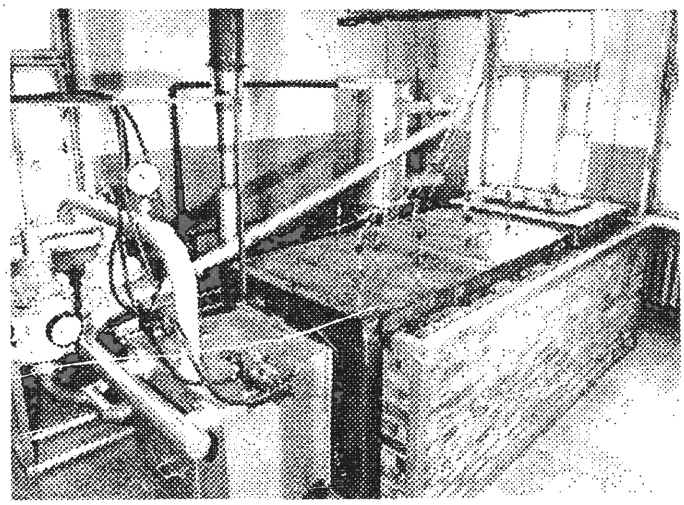


Фото 3. Нестационарный каталитический аппарат "КАРТ - 720"

Для расчета степени очистки газов в аппарате "КАРТ-720" нами была предложена формула, которая учитывает активность катализатора, перетоки газов внутри аппарата, свободный объём теплообменника, подконтактного пространства и время полуцикла.

$$\alpha_{апп} = \alpha_{кат}*(1- П/ W)*(1- \tau_{пер}/ \tau_{п.ц.} - L*S*\varepsilon / W*\tau_{п.ц.}) \quad (1)$$

где: $\alpha_{кат}$ - эффективность работы катализатора, % ;
$\tau_{пер}$ - время срабатывания клапанов, сек;
$\tau_{п.ц}$ - время полуцикла переключения клапанов, сек;
L - длина одной половины теплообменника, м;
S - площадь сечения теплообменника, $м^2$;
ε - доля свободного пространства теплообменника ($\varepsilon = 0.75$);
П - переток газов внутри аппарата, $м^3/с$;
W - расход газов, $м^3/с$.

В уравнении (1) второй сомножитель отражает снижение степени очистки за счет перетоков в аппарате, в третьем сомножителе второе слагаемое в скобках отражает влияние проскока при переключении направления потока газов, а третье - продувку подконтактного пространства.

В ходе испытаний аппарата "КАРТ-720" в промышленных условиях установлено хорошее совпадение экспериментальных и расчетных данных, полученных математическим моделированием.

Аппарат "КАРТ-720" был использован в промышленных условиях для очистки вентиляционных газов окрасочной кабины и технологических газов установки термохимической деструкции компаундов на ПО "СЕВЕР". На катализаторе ИКТ-12-8 при температуре 723-773К, объемной скорости газов 10000 $час^{-1}$, времени полуцикла более 100 с экспериментально были получены степени очистки газов от паров толуола (92-94%), близкие к расчетным.

Аппарат "КАРТ-720" устойчиво работает в автотермическом режиме при концентрации паров органических веществ 2-3 $г/м^3$. При подаче дополнительного топлива на вход аппарата (для достижения автотермичности) степень очистки снижается до 85-87%, что связано с выбросом неочищенного газа из подконтактного пространства в момент реверса газового потока.

Более эффективна подача топлива (или парогазовой смеси, содержащей топливо в количестве 1-5% от расхода очищаемого газа) между слоями катализатора [8]. В этом случае степень очистки вентиляционных газов при концентрации паров топлива – толуола 2.5-2.8 $г/м^3$ и температуре катализатора 803 К составляет 99,1 - 99,7% (см. табл.4).

В условиях длительных испытаний катализатор ИКТ-12-8 проявил высокую активность в реакциях глубокого окисления органических веществ, не потеряв своей первоначальной активности, при многократных пневмо- и термоударах.

При времени полуцикла менее 100 с на степень очистки газов в аппарате типа "КАРТ" оказывает существенное влияние сдувка неочищенных газов из подконтактного пространства. Данный недостаток был устранен в аппарате "КАРТ-3000", представляющем собой вертикальную конструкцию, в верхней части которой размещены слой катализатора и электронагреватель [9].

Таблица 4

Результаты промышленных испытаний "КАРТ-720"

№ п/п	Место подачи паров толуола	Температура слоя катализатора, К	Входная концентрация толуола, мг/м^3	Выходная концентрация толуола, мг/м^3	Степень очистки, %
1.	На вход аппарата	723	1897	345	81,8
		728	2448	462	81,1
		728	2448	345	85,9
		733	2475	356	85,6
		763	2101	178	91,5
		808	3019	464	84,6
		823	2937	273	90,7
		863	1429	224	84,3
2.	Между слоями катализатора	808	2819	9,05	99,7
		835	2559	15,4	99,4
		893	2832	24,9	99,1
		893	3281	30,8	99,1
		893	2697	13,3	99,5

В этой конструкции при изменении направления потока газов обеспечивается продувка и очистка газов подконтактного пространства, что ощутимо влияет на повышение общей степени очистки газов. Стоимость очистки 1000 м^3 газов в аппарате типа "КАРТ" в ценах 1984 года составляет 0.6 - 0.7 руб.

ОЗОНКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ПАРОВ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В ГАЗОВЫХ ВЫБРОСАХ. Один из подходов в решении проблемы очистки вентиляционных выбросов от органических веществ представлен выше.

Однако не всегда экономически целесообразно нагревать весь объём очищаемого газа из-за больших производительностей производственных вентсистем. В этом случае, на первое место выходит поиск наиболее экономичного метода очистки, простого в аппаратурном исполнении и эксплуатации.

Одним из методов, удовлетворяющих этим требованиям, является озонкаталитический [10-12].

Все известные до настоящего времени катализаторы глубокого окисления органических веществ проявляют достаточно высокую активность в области температур 523-573К, поэтому каталитическая очистка требует больших энергозатрат на нагрев газов. В этой связи, разработка способов глубокого каталитического окисления органических веществ, позволяющих снизить температуру очистки газов, имеет большое научное и практическое значение.

Проведен термодинамический анализ реакции глубокого окисления различных углеводородов озоном с использованием приведенных стандартных энергий Гиббса - ΔG^0_{298} /р. Сравнительный анализ показывает, что окисляемые вещества с точки зрения термодинамической предпочтительности протекания процесса располагаются в следующей последовательности: диметилфталат, стирол (ацетон), о - ксилол, толуол, бутил-ацетат, циклогексанон.

Равновесные концентрации окисляемых углеводородов значительно ниже их предельно допустимых концентраций, поскольку константы равновесия реакций окисления озоном велики (lg Кр> 100).

Исследование озонкаталитического окисления углеводородов (толуола, о-ксилола и ацетона) на катализаторе ИКТ-12-9 зернением 0.40-0.63 мм проводили в диапазоне температур Т = 313-388К, объемных скоростей W= 3000-50000 час$^{-1}$ и влажности газов до P_{H2O} = 1600 Па. Стационарное состояние катализатора в проточном реакторе достигается для толуола через 1.5 -2 часа, а для о-ксилола и ацетона через 3.5 - 4 часа.

В интервале 313-343К температура слабо влияет на степень озонкаталитического окисления толуола на ИКТ-12-9 и поэтому, экспериментальные точки укладываются, практически, на одной кривой (рис. 2).

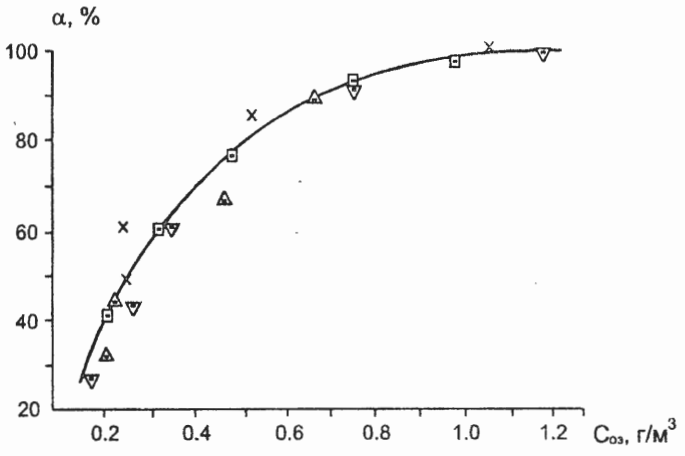


Рис. 2. Зависимость степени окисления па-ров толуола озоном на катализаторе ИКТ-12 -9 от концентрации в газовой смеси при температурах: □ - 313К, Δ - 323К, × -333К, W =10000 час$^{-1}$, Р = 990Па.

В расширенном диапазоне 303-388К температурная зависимость имеет более сложный характер (рис. 3). Здесь до 333К наблюдается рост степени окисления

толуола, а далее происходит ее снижение, связанное, по-видимому, с превалированием распада озона над озонкаталитическим окислением углеводородов.

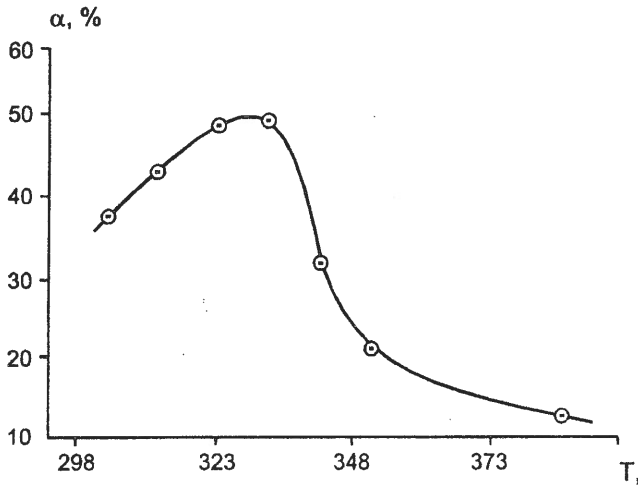


Рис. 3. Температурная зависимость степени окисления паров толуола озоном на катализаторе ИКТ-12-9 при W =10000 час$^{-1}$; $C_{тол.}$ = 0.11 г/м^3; $C_{оз.}$= 0.35 г/м^3; P_{H2O} = 1390 Па.

Установлено отрицательное влияние влажности газов на активность катализатора ИКТ-12-9. Повышение влажности приводит к снижению степени озонкаталитического окисления, что связано с адсорбцией паров воды на поверхности катализатора.

Скорость окисления толуола прямо пропорциональна концентрации озона в газах, что свидетельствует о первом порядке по озону реакции озонкаталитического окисления толуола на оксидно-медном катализаторе ИКТ-12-9 [13].

Полученные экспериментальные данные по влиянию температуры и времени контакта на степень окисления толуола озоном позволили установить, что порядок реакции озонкаталитического окисления по толуолу нулевой, что, в свою очередь, связано с адсорбцией паров толуола на поверхности катализатора при низкой температуре процесса. Энергия активации процесса окисления толуола на катализаторе ИКТ-12-9, рассчитанная по уравнению Аррениуса, составляет Е=14,0 кДж/моль (k_0 = 62 с$^{-1}$).

Озонкаталитическое окисление смеси паров ацетона и толуола проводили при Т = 333К, объемной скорости W = 10000 час$^{-1}$ и влажности газов 1170 Па. Установлены отчетливые различия в активности углеводородов в реакции с озоном: окисление толуола озоном происходит с большей скоростью, чем окисление ацетона, что характерно и при окислении индивидуальных веществ. Кроме того, была установлена конкуренция ацетона и толуола за активные центры.

Более активный в реакции озонкаталитического окисления толуол, занимая поверхность катализатора, препятствует окислению ацетона озоном, поэтому степень окисления ацетона в смеси с толуолом падает. Эффектом адсорбционного торможения при низких температурах объясняется противоречие между термодинамическим анализом процесса и реально полученными результатами.

Следует отметить, что избирательное озонкаталитическое окисление может быть использовано для разделения смесей, в том случае, когда необходимо удалить из газовой смеси один или несколько компонентов.

Хромато-масс-спектрометрическим методом анализа доказано отсутствие полупродуктов окисления органических веществ (на примере смеси толуола и ацетона) на катализаторе ИКТ-12-9.

При длительной работе катализатора ИКТ-12-9 в процессе озонкаталитического окисления углеводородов во влажных газах было отмечено падение его активности, что выразилось в снижении степени окисления и проявлением таких внешних признаков, как изменение цвета лобового слоя катализатора с черного на светло-голубой. Причиной снижения активности катализатора является, вероятно, образование на поверхности катализатора карбоксилатов и гидрокарбонатов меди. Для их устранения и восстановления каталитической активности образцы частично дезактивированного катализатора ИКТ-12-9 были подвергнуты прокалке в токе воздуха при температурах 373, 413, 478 и 523К. Установлено, что прокалка катализатора позволяет на 10-15% повысить степень окисления паров толуола озоном. Температура регенерации выше 413К слабо влияет на полученный эффект.

Обобщая приведенные выше факты, можно утверждать, что при озонкаталитическом окислении органических веществ на поверхности катализатора ИКТ-12-9 имеет место конкурентная адсорбция паров органических веществ, воды и озона. Низкие температуры процесса обеспечивают высокую степень заполнения поверхности катализатора молекулами органических веществ и воды. В результате этого явления разложение озона происходит на свободных участках поверхности катализатора. Образующийся при разложении озона атомарный кислород обеспечивает окисление молекул органических веществ, находящихся в адсорбированном состоянии на поверхности катализатора. Наряду с этим протекает процесс образования молекулярного кислорода. Этим объясняется тот факт, что только часть разложившегося озона участвует в реакции окисления органических веществ.

В связи с тем, что скорость разложения озона на катализаторе ИКТ-12-9 выше, чем скорость окисления паров углеводорода, необходима дозировка в очищаемые газы озона по мере его расходования, что может быть достигнуто в многополочном реакторе [14].

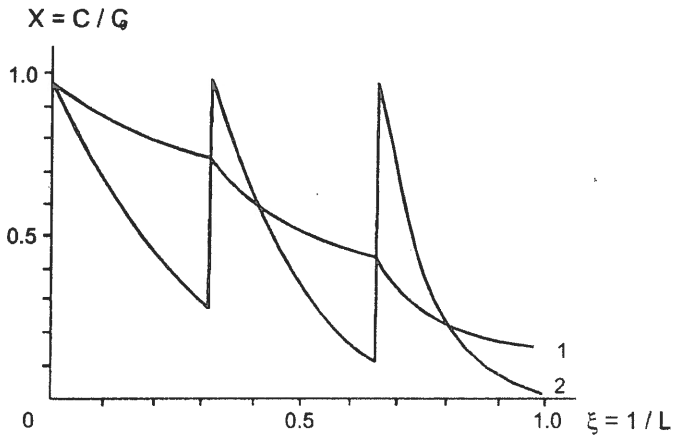


Рис. 4. Профили концентраций толуола 1 и озона 2 в реакции озонкаталитического окисления на катализаторе ИКТ-12-9 при W = 3600 $час^{-1}$; T = 333K, $C_{тол.}$= 0.36 $г/м^3$, $C_{оз.}$= 1.3 $г/м^3$, P_{H2O} = 1710 Па, $D_{экв.}$= 1 мм.

На рис. 4 представлена расчетная зависимость концентрации толуола и озона при ре-ализации процесса в 3^x -полочном каталитическом реакторе.

Следует отметить, что в процессе окисления толуола озоном эффективно работают только начальные участки слоев катализатора. Чтобы повысить степень использования озона в целевой реакции, необходимо растянуть "зону разложения" озона, а этого можно достичь за счет увеличения размеров зерен катализатора ИКТ-12-9.

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ОЗОНА. Разработка процесса озонкаталитического окисления органических веществ тесным образом переплетается с проблемой разложения остаточного озона перед выбросом в атмосферу очищенных газов. В этой связи, экспериментально на катализаторах ИК-12-1 и ИКТ-12-9 была изучена зависимость степени разложения озона от его концентрации, влажности газов, размера зерен и времени контакта при различных значениях температуры, а также влияние присутствующих в газах паров толуола [15,16].

На катализаторе ИК-12-1 процесс изучали в диапазоне объемных скоростей W = 10-30 тыс. $м^3*час^{-1}$ и температур T = 293-333K.

С увеличением температуры наблюдается рост степени разложения озона. Увеличение концентрации озона в газах при температурах до 308K и объемной скорости приводит к снижению степени его разложения.

Активность катализатора ИКТ-12-9 в процессе разложения озона значительно выше, чем у ИК-12-1. При объемной скорости W = 50000 $час^{-1}$ степень разложения озона на катализаторе ИКТ-12-9 достигает 95%, что близко к параметрам серебряно-марганцевого катализатора.

Было установлено, что процесс разложения озона на оксидно-медных катализаторах в диапазоне 303-333К и влажности газов до 1600 Па удовлетворительно описывается уравнением первого порядка по озону. Значения энергии активации для катализаторов ИК-12-1 и ИКТ-12-9 находятся в диапазоне 83,2 - 119 кДж/моль.

Исследованные оксидно-медные катализаторы достаточно устойчиво работают в среде увлажненных газов. В табл. 5 приведены зависимости степени разложения озона при следующих условиях: для ИК-12-1 W = 30000 $час^{-1}$, Т = 313К; для ИКТ-12-9 W = 50000 $час^{-1}$, Т = 293К.

Таблица 5

Зависимость степени разложения озона от влажности газов

№ п/п	ИКТ-12-1		ИКТ-12-9	
	P_{H2O}, Па	α, %	P_{H2O}, Па	α, %
1.	1260	82.8	1230	96.6
2.	1420	77.4	1430	94.5
3.	1580	71.6	1580	88.4
4.	1840	66.7	1800	79.2
5.	2070	61.5	2070	60.8
6.	2320	56.1	-	-
7.	2620	54.3	-	-

Из приведенных данных следует, что с повышением влажности газов (для обоих катализаторов) наблюдается заметное снижение активности процесса.

В условиях низкой температуры Т = 293-313К и высокой влажности P_{H2O} >1600 Па обнаружено снижение активности катализатора ИКТ-12-9 и переход окраски гранул его переднего слоя из черного цвета оксида меди (II), в светло-голубой.

На частично дезактивированном катализаторе ИКТ-12-9 была исследована кинетика разложения озона. Скорость разложения озона на нем удовлетворительно описывается уравнением первого порядка по озону. Близость величин энергии активации свежего и дезактивированного катализаторов ИКТ-12-9 (табл. 6) свидетельствует, вероятно, об отсутствии влияния дезактивации на механизм разложения озона.

Таблица 6

Энергии активации разложения озона на оксидно-медных катализаторах

№ п/п	Катализатор	Зернение катализатора, мм	Энергия активации, кДж/моль
1.	ИК-12-1 свежий	0.400-0.630	119
2.	ИКТ-12-9 свежий	0.315-0.400	83.2
3.	ИКТ-12-9 дезакт.	0.315-0.400	78.3
4.	ИКТ-12-9 регенер.	0.315-0.400	115

В результате термообработки при Т = 528К в течение 2 часов в токе воздуха произошло восстановление окраски образца дезактивированного катализатора ИКТ-12-9 (он вновь приобрел черный цвет).

Степень разложения озона на регенерированном катализаторе ИКТ-12-9 ниже, чем у свежего. Энергия активации разложения озона на регенерированном катализаторе оказалась близка к энергии активации для оксидно-медного катализатора ИК-12-1 (табл. 6).

Некоторое снижение активности катализатора в процессе эксплуатации можно компенсировать повышением температуры процесса на 10 -15^0.

Высокая активность катализатора ИКТ-12-9 в реакции разложения озона обусловлена, вероятно, присутствием в его составе оксида меди (I), появляющегося в результате мехактивации оксида меди (II) при изготовлении катализатора. Оксид меди (I) входит в состав активных центров, ответственных за разложение озона на катализаторе ИКТ-12-9. Дезактивация последнего обусловлена взаимодействием оксида меди (II) и оксида меди (I), который содержится в катализаторе ИКТ-12-9 в небольшом количестве (1.5% монослоя), с присутствующими в воздухе CO_2, H_2O, O_2 и O_3, что может привести к образованию на поверхности оксидно-медного катализатора $CuCO_3$, $Cu(HCO_3)_2$, $Cu_2CO_3(OH)_2$ (малахит) и ряда других веществ.

Сопоставление приведенных на одну связь энергий Гиббса показывают, что термодинамически наиболее предпочтительны реакции с оксидом меди (I) [17]. Окисление оксида меди (I) до оксида меди (II) озоном происходит более предпочтительно, чем кислородом. Этим объясняется и отсутствие перехода окраски гранул катализатора ИКТ-12-9 при продувке влажным воздухом без озона, хотя карбонизация и гидратация поверхности мехактивированного CuO известна.

Термическая регенерация катализатора ИКТ-12-9 приводит к разрушению $CuCO_3$, $Cu(HCO_3)_2$, $Cu_2CO_3(OH)_2$ и образованию оксида меди (II), о чем свидетельствует

близость энергий активации регенерированного катализатора ИКТ-12-9 и свежего ИК-12-1 (табл. 7).

Перевод оксида меди (I) в оксид меди (II) при взаимодействии с CO_2 , H_2O, O_2 и O_3 и последующей термообработке дезактивированного катализатора ИКТ-12-9 приводит к исчезновению оксида меди (I) и, как следствие, к изменению энергии активации процесса разложения озона.

Высокая каталитическая активность оксидно-медных контактов ИКТ-12-9 и ИК-12-1 свидетельствует о возможности их применения в промышленных условиях. Данные катализаторы показали устойчивую работу: снижение степени разложения за 220 часов работы составило не более 5-6%.

АДСОРБЦИОННОЕ ДЕМПФИРОВАНИЕ КОЛЕБАНИЙ КОНЦЕНТРАЦИЙ. Концентрации большинства загрязняющих веществ в вентиляционных выбросах колеблются во времени. Эти колебания обусловлены периодичностью работы оборудования, являющегося источником загрязнения. Типичный пример таких выбросов - отходящие газы окрасочных камер, содержание органических растворителей в которых при окраске изменяется от 0.05 до 5 г/м^3, что значительно усложняет технологию их очистки.

При адсорбционной очистке таких выбросов завышаются габариты аппаратов, а при каталитической очистке возможен перегрев катализатора и выход его из строя. Для предотвращения этого используют разбавление газов или же осуществляют "залповые выбросы" в атмосферу без очистки. Все это приводит к снижению показателей работы газоочистного аппарата и ухудшению экологической обстановки.

Существенно снизить колебания концентраций загрязняющих веществ, поступающих на газоочистной аппарат можно при помощи адсорбционного сглаживания – демпфирования [18], примененного для предотвращения перегрева катализатора и удлинения его срока службы.

Эффект адсорбционного демпфирования обусловлен тем, что при пропускании газовой смеси через слой адсорбента любые изменения концентрации адсорбтива во входном потоке приводят к значительно меньшим изменениям поверхностной концентрации адсорбата, так как последняя, как правило, более чем на порядок превышает равновесную концентрацию в газовой смеси. Поэтому в результате адсорбционно - десорбционных процессов в слое сорбента концентрация адсорбтива на выходе из слоя изменяется незначительно. Адсорбционный демпфер, таким образом, является эффективным приемом стабилизации концентрации адсорбата.

Принципиальная особенность циклического адсорбционного процесса – незавершенность отдельных стадий. Это приводит к их взаимному влиянию и зависимости протекания процесса от его предыстории.

В лобовых слоях адсорбента определяющими характеристиками являются равновесные, а в замыкающих - кинетические. На участке равновесного режима происходят значительные колебания концентрации, а в зоне кинетического режима амплитуда колебаний концентраций мала по сравнению с входной.

Экспериментальные данные показали высокую демпфирующую способность активированного угля АР-3. На этом адсорбенте происходит существенное (в 10-15 раз) сглаживание колебаний концентраций. Средние (расчетные) концентрации паров толуола через 5-6 циклов выходят на плато, а экспериментальные точки в стационаром состоянии описывают синусоиду. Сглаживание колебаний концентраций находится в прямой зависимости от времени цикла: оно тем выше, чем меньше время цикла. Вне зависимости от времени цикла средние (расчетные) концентрации для разных экспериментов практически совпадают.

При демпфировании смеси паров углеводородов на активированном угле АР-3 установлено, что сглаживание колебаний концентраций каждого компонента смеси паров органических веществ происходит по тем же законам, что и для индивидуальных веществ.

Для расчетов адсорбционных демпферов получено аналитическое выражение (2), описывающее зависимость концентрации паров углеводородов в газовой фазе по длине слоя адсорбента в стационарном режиме.

$$C = C_{MIN} + \frac{(C_{MAX} - C_{MIN}) * \Theta}{T} + \sum_{K=1}^{\infty} \frac{1}{k} * T * \sin\left(\frac{k\pi\Theta}{T}\right) * \frac{2 * (C_{MAX} - C_{MIN}) * l}{\pi * (\varepsilon - \Theta)} *$$

$$\exp\left[-\frac{\beta * l}{u * (1 + \alpha_K^2)}\right] * \cos\left[\frac{2\pi k}{T} * \left\{t - \frac{l}{u}\left(\varepsilon + \frac{\alpha_K^2}{m * (1 + \alpha_K^2)}\right)\right\}\right] \qquad (2)$$

где: C_{max}, C_{min}, C – максимальная, минимальная и текущая концентрации компонента, г/м^3,

m - величина, обратная константе Генри;

ε - порозность слоя сорбента;

β - коэффициент массообмена газового потока с поверхностью зерен сорбента в пересчете на 1 м слоя, с;

t - текущее время, с;

u - скорость газа в пересчете на живое сечение аппарата, м/с;

l - текущая координата по длине слоя, м;

T - время цикла, с,

Θ - время подачи импульса, с,

$\alpha = m / \omega_k$,

$\omega_k = 2\pi k/T$,

$k = 1,2,3\ldots$

Сопоставление экспериментальных и расчетных концентраций при адсорбционном демпфировании паров толуола на активированном угле АР-3 (рис. 5) показывает, что расчетные значения достаточно хорошо совпадают с экспериментальными.

Адсорбционный демпфер предложено использовать и в аналитических целях [19,20] и, в частности, для определения средних концентраций органических веществ в паро-газовых смесях с переменным во времени составом [21].

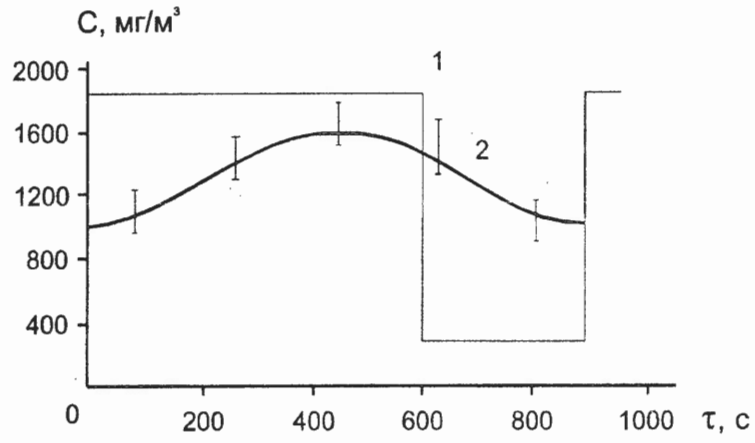
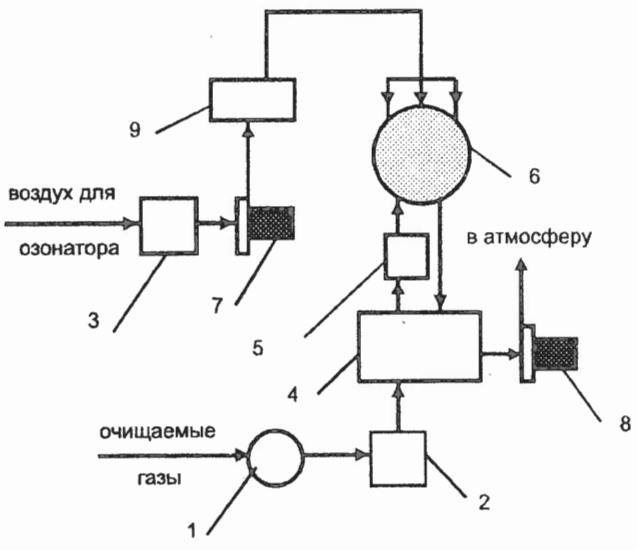


Рис. 5. Вид входного импульса 1, расчётная кривая 2 и экспериментальные данные адсорбционного демпфирования паров толуола на активированном угле АР-3 при T=298K, Θ=600с и $\tau_ц$ = 900с.

На основании полученных в результате исследования результатов был разработан полный комплект конструкторской документации озонкаталитической установки "ОКА-3000" [22,23]. Установка (рис. 6) состоит из адсорбционного демпфера 1, воздушных фильтров 2,9, теплоутилизатора 4, электроподогревателя - 5, вентиляторов 7,8 озонатора - 3 и специально разработанного трёхполочного каталитического реактора - 6 с послойным вводом озона.



Достоинствами установки "ОКА-3000" являются низкое энергопотребление, минимальные непроизводительные потери озона, высокая объемная скорость, возможность окисления смесей газов, эффективная работа с переменными входными концентрациями.

Рис.6. Технологическая схема озонкаталитического окисления паров органических веществ

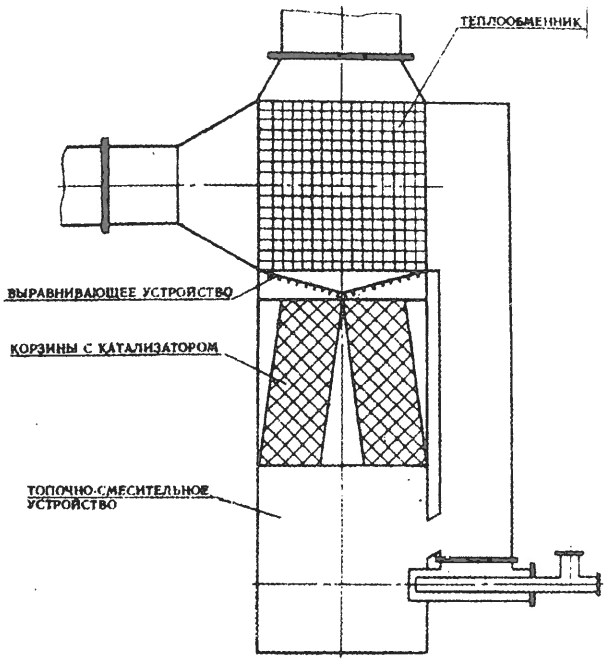
Расчетные показатели очистки газов: от паров толуола - на 94%, от о-ксилола > 95%, от паров ацетона > 72%. Расчетная стоимость очистки 1000 $м^3$ газа составляет 0.6-0.65 руб. в ценах 1984 г.

ОБЛАСТИ РЕАЛИЗАЦИИ НЕСТАЦИОНАРНОГО МЕТОДА ОЧИСТКИ ГАЗОВ.

Предложено озонката-литическую очистку газов от паров органических веществ реализовывать в нестационарных условиях. В этом способе в качестве газообразного агента, подаваемого между слоями катализатора, используют озонкислородную или озонвоздушную смесь, при этом процесс очистки ведут при температуре 323-353К [24].

Низкая температура процесса и эффективный регенеративный теплообменник позволяют существенно снизить затраты на газоочистку.

ТЕХНОЛОГИЯ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ ВЕНТИЛЯЦИОННЫХ ВЫБРОСОВ.



Под руководством В.В. Поповского совместно с Экониипроектом Новосибирска была разработана оригинальная конструкция установки для очистки вентиляционных газовых выбросов от примесей органических веществ (рис. 7).

Установка включает топочную камеру с газовой горелкой, дожигательную камеру с катализатором и теплообменник, оснащенный специальной конструкции распределительной решеткой. Установка газоочистки отличается повышенной эффективностью, компактностью и малой метал-лоемкостью. Устройство выравнивания газового потока на входе в теплообмен-ник обеспечивает эффективную его работу при минимальном расстоянии от слоя катализатора до теплообменника, что позволяет , в свою очередь уменбшить габариты утановки. Расположение каталитического слоя в виде двух наклонных четырех гранных призм обеспечивает компактность каталитического слоя при большой его фронтальной поверхности.

Установка прошла опытно-промышленные испытания на мебельной фабрике № 3 Новосибирска при очистке вентиляционных выбросов от паров растворителей - ксилола, толуола, ацетона и уайт-спирита.

В таблице приведены технические характеристики установки.

Технические показатели	Производительность 500 $м^3$/час	Производительность 5000 $м^3$/час
Объем катализатора, $м^3$	0.05	0.5
Рабочая температура катализатора, °С	400	400
Степень рекуперции тепла, %	0.67	0.67
Степень очистки, %	98	98
Расход природного газа на 1000 $м^3$ очищаемого воздуха., $м^3$/час	4 - 5	4 - 5
Габаритные размеры, м	0.67x0.95x2.0	2.3x2.2x5.0

ЛИТЕРАТУРА

1. А.с. № 874145 СССР. Способ очистки газов от ароматических соединений. /В.А. Сазонов, В.В. Поповский, И.М. Белозеров, Л.И. Гамалий и др./ Бюлл. № 39, 1981г.

2. Гамалий Л.И., Поповский В.В., Сазонов В.А., Усманов Б.Х. и др. Каталитическое дожигание органических веществ в газах процесса компаундирования // В сб. Каталитическая очистка газов. III Всесоюзная конференция. – ч.1. – Новосибирск. – ИК СО АН СССР – 1981. – с.149-156.

3. Островский Ю.В., Рябцев А.Д., Заборцев Г.М., Шпак А.А., Поповский В.В., Сазонов В.А. Исследование причин снижения активности оксидно-медного катализатора в про-цессе длительной эксплуатации // Журнал прикладной химии.-1987, т. LX, № 7, С. 1470-1474.

4. Островский Ю.В., Рябцев А.Д., Новиков А.И. О выборе критерия термодинамической предпочтительности протекания конкурирующих химических реакций // Сибирский физико-технический журнал.-1991.- вып.6.-С.15-18.-Библиогр.: с.18 (8 назв).

5. А.с. 1630065 СССР, МКИ B01J8/02. Установка каталитического дожигания / Говор В.В., Густов Н.Н., Иванцов Ю.П., Ныркова С.С., Островский Ю.В., (СССР).- № 4725943/26; Заявлено 07.08.89г.

6. А.с.1601852 СССР, МКИВ01J8/02. Аппарат для каталитической очистки газов. /Сазонов В.А., Мещеряков В.Д., Островский Ю.В., Поповский В.В., Черкашин В.В., Иванов А.А., Шеплев В.В. (СССР).- № 4309825/31-26; Заявлено 30.07.87г.

7. А.с.1762459 СССР, МКИ В01J8/02. Каталитический аппарат / Говор В.В., Маев И.Е., Малыхин Н.Б., Островский Ю.В., Заборцев Г.М., Пигалов И.П. (СССР).-№ 4833073/26; Заявлено 12.04.90г.

8. А.с.1418957 СССР, МКИ В01D53/36 Способ очистки кислородсодержащих газов от примесей органических веществ // Заборцев Г.М., Островский Ю.В, Поповский В.В., Сазонов В.А., Смирнов А.А., Шпак А.А. (СССР).-№ 4118204/23-26; Заявлено 15.09.86.

9. А.с. 1832533 СССР, МКИ В01J8/04. Каталитический реактор / В.В. Говор, Г.М. Заборцев, Ю.В. Островский, И.П. Пигалов, А.А. Шпак (СССР).-№4841837/ 26; Заявлено 08.05. 90.

10. Заборцев Г.М., Островский Ю.В., Сазонов В.А. Озонокаталитическое окисление углеводородов на оксидномедном катализаторе ИКТ-12-9 // Матер. 5 Всесоюзной конференции "Каталитическая очистка газов". - Тбилиси.-1989.- С.24-27.-Библиогр: с. 27 (2 назв).

11. Ostrovski Yu. V., Zabortsev G.M., Ismagilov Z.R., Sazonov V. A. Innovative Low Temperature Ozone-Catalytic Technology for VOC Removal. Catalysis on the eve of the XXI century. Science and engineerimg. July 7-11, Abstracts Part II.- Novosibirsk.-1997.p.399-400.

12. А.с. 1818741 СССР, МКИ В01J8/02, В01D53/34. Установка для очистки газов от примесей углеводородов / В.В. Говор, Г.М. Заборцев, Ю.В. Островский, А.А. Шпак (СССР). -№ 4716321/26; Заявлено 06.07.89.

13. Заборцев Г.М. Исследование и разработка процесса озонокаталитического окисления паров органических веществ: Автореф. дис. канд. хим. наук: Томск, 1998.

14. А.с. 1601853 СССР, МКИ В01J8/04. Устройство для озонокаталитической очистки газов / В.В. Говор, Ю.В. Островский, Г.М. Заборцев, Л.И. Гамалий (СССР). -№ 4456189/23-26; Заявлено 06.07.88.

15. А.с. 1554199 СССР, МКИ В01D53/36. Способ очистки газов от примеси озона / Г.М. Заборцев, Ю.В. Островский, В.В. Поповский, В.А. Сазонов, А.А. Смирнов (СССР).- № 4223502/23-26; Заявлено 07.04.87.

16. Сазонов В.А., Островский Ю.В., Заборцев Г.М., Поповский В.В. Каталитическое разложение озона на оксидномедных катализаторах // React. Kinet. Catal. Lett., 1988, v.38, № 2, p.369-373.- Библиогр.: с.373 (4 назв).

17. Островский Ю.В. Разработка технологий обезвреживания жидких и газообразных органических отходов предприятий атомной промышленности: Автореф. дис. докт. техн. наук: Томск, 1999.

18. Заборцев Г.М., Мещеряков В.Д., Островский Ю.В., Шеплев В.С. Математическое моделирование процесса адсорбционного демпфирования // ТОХТ- 1987- т.24 - № 2 - С.258-261.-Библиогр: с.261 (6 назв).

19. Заборцев Г.М., Островский Ю.В., Поповский В.В., Шпак А.А. Применение слоя адсорбента для анализа газов с переменными во времени концентрациями загрязняющих веществ. //Тезисы докладов региональной конференции "Аналитика Сибири-86".- Красноярск.- 1986.

20. Заборцев Г.М, Островский Ю.В., Поповский В.В., Сазонов В.А., Яблокова Е.П. Приме-нение адсорбционного демпфера в аналитических целях. //Методы анализа объектов окружающей среды.- Новосибирск Наука.-1988.

21. А.с.1511677СССР МКИ G01N30/04. Способ определения веществ с переменными во времени концентрациями газовых смесей // Заборцев Г.М., Островский Ю.В., Попов-ский В.В., Сазонов В.А., Смирнов А.А., Шпак А.А.(СССР).-№ 4039155/24-25; Заявлено 06.02.86г.

22. Заборцев Г.М., Островский Ю.В., Шпак А.А., Говор В.В. Очистка вентиляционных газов от паров органических веществ и озона. //Тезисы докладов зональной конференции" Обезвреживание и регенерация твердых органических отходов и растворителей".- Пенза.- 1990.-с. 55-57.

23. Говор В.В., Заборцев Г.М., Островский Ю.В., Смирнов А.А. Каталитическая очистка вентиляционных газов. Современные химические технологии очистки воздушной среды. Сборник научных трудов.- Изд-во Саратовского университета.- 1992, с. 48-49.

24. Патент РФ № 2106185. МКИ B01D53/86. Устройство для очистки газов от примесей органических веществ / Островский Ю.В., Сазонов В.А., Заборцев Г.М., Исмагилов З.Р., Лунюшкин Б.И.- Опубл. 10.03.98г. Бюлл. № 7.

25. Авт. свид. 1418546. Устройство для очистки вентиляционных выбросов. /Ю.П. Вебер, В.Л. Винокуров, Э.Я. Керперман, Г.И. Лысенко, В.В. Поповский, В.А. Сазонов/ - 22.04.1988.

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

О КОРРЕЛЯЦИИ МЕЖДУ ЭНЕРГИЯМИ ГИББСА И СРЕДНИМИ ОРБИТАЛЬНЫМИ ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТЯМИ ДЛЯ РЕАКЦИЙ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОКСИДОВ

Е.Г. Аввакумов, Л.М. Витинг

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск
Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, Москва

Концепция электроотрицательностей (ЭО) достаточно широко и продуктивно используется в химии [1]. В последних работах развиваются новые подходы к ее расчету, в том числе и для целых групп атомов для изоморфных заместителей, радикалов, и молекул [2]. Применительно к простым и сложным оксидам, которые широко используются для целей катализа, а также как носители катализаторов, одним из авторов настоящего сообщения было предложено рассчитывать ЭО оксида как среднюю, вычисляемую по правилу аддитивности, т.е. средняя ЭО оксида равна

$$\chi = \sum n_i \cdot \chi_i / \sum n_i \qquad (1)$$

где χ_i - орбитальная ЭО i - атома по Малликену, n- число таких атомов в молекуле (формульной единице) [3-6]. Эту величину можно рассматривать как некий аналог функций состояния, широко используемых в термодинамике. В работах [5,6] она используется для характеристики кислотно-основных свойств оксидов. Кислотность оксидов возрастает с увеличением численного значения этой величины, а основность, соответственно, падает. Характер взаимодействия между оксидами (образование соединения, эвтектики или твердого раствора) зависит от соотношения между этими величинами для исходных оксидов. Чем больше различия для реагирующих оксидов в кислотно- основных свойствах, тем выше вероятность образования сложного оксида на их основе.

Понятие средней орбитальной электроотрицательности базируется на известном постулате Сандерсона [7], согласно которому постулируется принцип энергетического выравнивания, усреднения вкладов атомов при образовании ими молекулы, приводящего в зависимости от вклада того или иного атома к различному итоговому результату. Принцип энергетического выравнивания в ансамбле ядер и электронов широко используется в квантовой механике для описания гибридизации орбиталей в ходе образования химической связи [8].

Принципиальная возможность осуществления той или иной химической реакции в соответствии с термодинамикой определяется знаком величины изобарно-изотермического потенциала (энергии Гиббса). Реакция между веществами протекает в сторону образования продукта, если

$$\Delta G_{реак.} = (\sum \Delta G_{кон.прод.} - \sum \Delta G_{нач.прод.}) < 0 \ , \qquad (2)$$

и идет в обратную сторону, если $\Delta G_{реак.} > 0$. Расчеты по уравнению (2) проводятся на основе известных для конечных и начальных продуктов энергий Гиббса. Для твердых веществ, активности которых равны или близки к единице, для расчетов используются

значения энергий Гиббса для стандартных условий (p= 0,1 МПа, T= 298 К). Установлено, что $\Delta G^0_{298\ реак.}$ для однотипных реакций оксидов тем более отрицательно, чем больше оксиды различаются по кислотно основным свойствам [10].

Как показано в работе /5/ для двойных оксидов между разностью средних орбитальных ЭО исходных оксидов и энергией Гиббса реакций образования существует корреляция, близкая к линейной. Можно полагать, что для многокомпонентных смесей по аналогии с термодинамическими представлениями, вероятность образования сложного оксида из простых будет тем больше, чем больше разность между суммами средних ЭО для конечных и начальных смесей оксидов, т.е.

$$\Delta\chi_{реак.} = \sum \chi_{кон.прод.} - \sum \chi_{нач.прод.} \qquad (3)$$

В настоящем сообщении с целью проверки данного предположения был проведен расчет энергий Гиббса для реакций образования сложных оксидов из простых на основе данных, приведенных в справочнике [9], и расчет по уравнению (3) на основе значений ЭО для атомов, приведенных в [11].

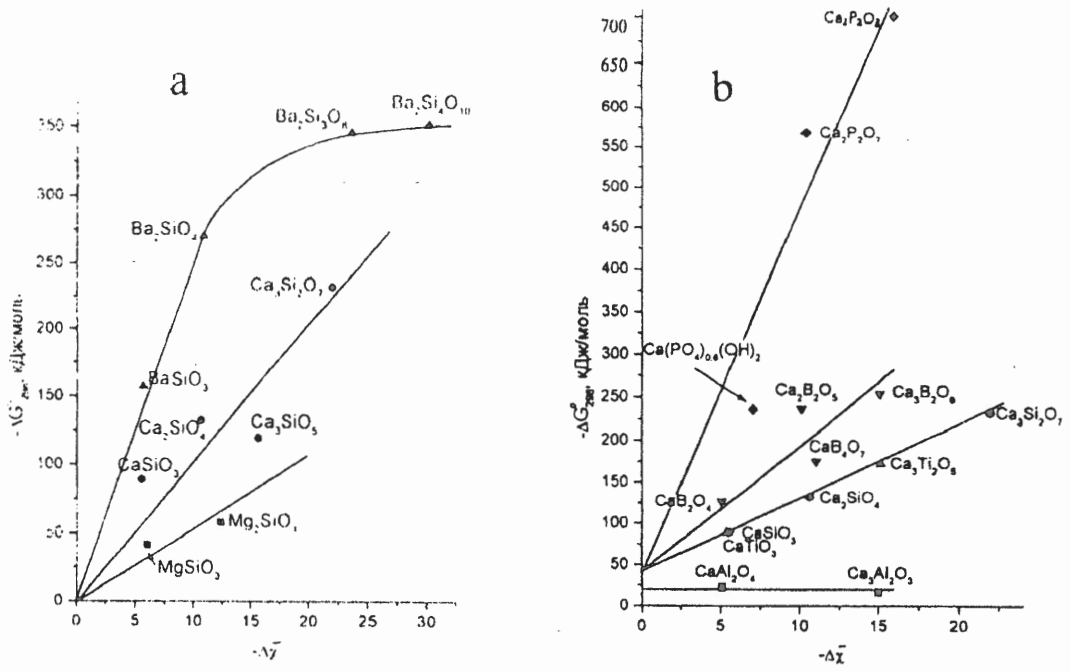


Рис.1 Корреляция между $\Delta G_{реак.}$ и $\Delta\chi_{реак.}$ для реакций образования
a- силикатов щелочноземельных элементов (общий анион),
b- различных соединений кальция (общий катион).

Результаты расчетов представлены на рис.1, на оси абсцисс которого отложено значение энергий Гиббса образования соединений, а на оси ординат значение разности сумм средних орбитальных ЭО для конечных и начальных продуктов. Видно, что в том и другом случае действительно имеется линейная корреляция, но прямые имеют разный наклон при переходе от одного катиона или аниона к другому. Для силикатов же бария зависимость носит более сложный характер, в данном случае после некоторого

линейного участка имеет место выход на плато. Можно попытаться аппроксимировать зависимость для силикатов бария уравнением типа

$$\Delta G_{реак.} = A\,(1 - e^{-\Delta\chi B_{реак.}}), \qquad (4)$$

где A и B – постоянные.

Поскольку отклонение от линейной зависимости при больших значениях ЭО наблюдалось автором работы [12] и для зависимости энергии образования простых оксидов от их средних орбитальных ЭО, то появление отклонения для более сложной зависимости не является удивительным. В области линейной зависимости величина A определяется из угла наклона прямой. Можно полагать, что существует связь этой величины с природой катионов и химической связи в сложных анионах.

На основе установленной зависимости между энергиями Гиббса реакций и разностью сумм ЭО для конечных и начальных продуктов можно проводить вычисление энергий Гиббса реакций, для расчета которых отсутствуют исходные термодинамические данные, но есть сведения об однотипных соединениях, проводя достаточно простые расчеты по уравнению (3).

ЛИТЕРАТУРА

1. Бацанов С.С. Электроотрицательность и химическая связь. Новосибирск: Наука. 1962. 190 с.
2. Черкасов А.Р., Галкин В.И., Зуева Е.М., Черкасов Р.А. Успехи химии. 1998 .т. 67. № 5. с. 423-441
3. Mulliken R.S. Jour. Chem. Phys., 1934. v 36. p. 782-795
4. Hinze J., Jaffe H.J. Jour. Amer. Chem. Soc. v. 84. p. 540-555
5. Витинг Л.М. Высокотемпературные растворы- расплавы. М: МГУ, 1991. 221с.
6. Витинг Л.М. Вестник МГУ. Сер.2, химия, 1995. т.36. № 6. с. 499-513
7. Sanderson R.T. Chem. Educ. 1954. v. 31. p.2-17
8. Урусов В.С. Энергетическая кристаллохимия. М: Наука. 1975. 356с.
9. Термические константы веществ. Справочник в 10 томах. (Под ред. В.П. Глушко). М.: ВИНИТИ. 1968-1978
10. Киреев В.А. Журн. Физ. Химии. 1964. т. 38. с.1881-1890
11. Годовиков А.А. Орбитальные радиусы и свойства элементов. Новосибирск. 1977, 154 с.
12. Витинг Л.М. Вестник МГУ. Сер.2. химия. 1994. т.35. №3. с. 261-265

СД-2

ТЕРМОДИНАМИКА АДСОРБЦИИ ХЛОРБЕНЗОЛА НА γ-Al_2O_3

Л. Д. Аснин, А. А. Фёдоров, Ю. С. Чекрышкин

Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук, 614000 Пермь, Ленина,13
Факс: (3422) 124375. E-mail: cheminst@mpm.ru

Термодинамика адсорбции хлорбензола (ХБ) на γ-Al_2O_3 (ОА) изучена путём анализа изотерм адсорбции ХБ, определённых газохроматографическим методом в температурном интервале 190-300°С и области парциальных давлений ХБ (p) 2-400 Па. Показано, что изотермы адсорбции удовлетворительно описываются уравнением изотермы адсорбции Фрейндлиха. На основании изотерм адсорбции построены изостеры адсорбции ХБ для степеней заполнения (Θ) 0.0005-0.0042. Аппроксимация изостер уравнением, учитывающим в первом приближении зависимость изостерической теплоты адсорбции (q_{st}) от температуры

$$(\ln p)_\Theta = -(q_{st}+\Delta C_p \cdot T_{ср})/(RT) - (\Delta C_p/R)\cdot \ln T + const,$$

где ΔC_p - разность теплоёмкостей ХБ в адсорбционной и газовой фазах, $T_{ср}$ - средняя температура исследованного температурного интервала, позволила найти величины q_{st} и ΔC_p в функции от Θ. Значения q_{st} в изученном интервале степеней заполнения уменьшаются по логарифмическому закону с увеличением Θ от 65 кДж/моль при Θ=0.0005 до 58 кДж/моль для Θ=0.0042. Теплоёмкость адсорбированного ХБ существенно превышает его теплоёмкость в газовой фазе (на ~70%).

Определено изменение дифференциальной энтропии ХБ при адсорбции ($\Delta S_{эксп}$) в зависимости от Θ. Сравнение этой зависимости с рассчитанной в рамках модели идеального двумерного газа ($\Delta S_{теор}$) позволило доказать, что подвижность молекул ХБ на поверхности ОА ограничена.

Для оценки способности активных центров поверхности к локализации молекул адсорбата, предложено использовать функцию $D(\Theta) = |\Delta S_{эксп}| - |\Delta S_{теор}|$.

На основании совокупности полученных термодинамических характеристик и сравнения этих величин с найденными для адсорбции бензола на данном образце ОА, сделаны предположения относительно механизма адсорбции ХБ на ОА.

СД-3

EFFECT OF La_2O_3 CONCENTRATION IN La_2O_3-Al_2O_3 BINARY OXIDES PREPARED BY SOL–GEL AND COPRECIPITATION METHODS ON NITRIC OXIDE REDUCTION BY H_2

N.E. Bogdanchikova[1], A. Barrera[2], A.I. Boronin[3], M. Viniegra[2], M. Avalos-Borja[1], S. Fuentes[1], A. Gómez-Cortés[4], G. Díaz[4]

[1]Centro de Ciencias de la Materia Condensada, UNAM, Apdo. Postal 2681, 22800, Ensenada, B.C., México; E-mail: nina@ccmc.unam.mx
[2]*UAM –Iztapalapa, Apdo. Postal 55-534, 09340, México, D.F.; E-mail: mvrg@xanum.uam.mx*
[3]*Institute of Catalysis, Novosibirsk, 630090 Russia, E-mail: boronin@catalysis.nsk.su*
[4]*IFUNAM, A.P. 20364, 01000, México D.F.; E-mail: diaz@fenix.ifisicacu.unam.mx*

Effective catalysts for NO_x abatement remain an important aim for pollution control. Palladium-only three-way catalysts are considered as a possible alternative for expensive metals like rhodium for application in catalytic converters due to the lower cost of palladium, and their high temperature durability. Pd catalyst performance could be enhanced with the addition of lanthanum. In the present work the effect of lanthana concentration in La_2O_3-Al_2O_3 binary oxides prepared by sol-gel and coprecipitation methods on their structural and catalytic properties in the NO reduction by hydrogen was investigated.

The activity and selectivity of La_2O_3-Al_2O_3 binary oxides in the NO reduction by H_2 depend on the La_2O_3 concentration, method of preparation and reaction temperature. NO conversion of La_2O_3-Al_2O_3 prepared by coprecipitation was higher than that of binary oxides prepared by sol-gel method. High selectivity to N_2 was observed for binary oxides with 5.8 and 15 wt.% of lanthana prepared by the sol-gel method.

The BET surface area of La_2O_3-Al_2O_3 binary oxides reaches maximum (~ 400 m^2g^{-1}) at 15 wt.% of La_2O_3 for both preparation methods. XRD patterns of the binary oxides showed a structure typical of γ-Al_2O_3 for samples with lanthana concentration lower than 25 wt.%. HRTEM micrographs showed the presence of phases containing $La_{0.9}Al_{11.76}O_{19}$ and La_2O_3 for samples with high lanthana concentration. TPR experiments with hydrogen flow showed profiles with several peaks suggesting the reduction of lanthana-containing phases. According to XPS data, in samples prepared by sol-gel method, the state of lanthanum is different from that in La_2O_3.

СД-4

СТРОЕНИЕ СПИРТОВ И ИХ РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ В КАТАЛИТИЧЕСКОМ ОКИСЛЕНИИ

Водянкина О.В., Курина Л.Н.

Томский государственный университет 634050, Томск, пр. Ленина, 36, fax(3822)415585, e-mail:galanov@xf.tsu.tomsk.su

Совокупность протекающих в системе превращений, а также влияние макрокинетических факторов (тепло- и массопереноса) на процессы каталитического окисления спиртов на Ag катализаторах затрудняет однозначную оценку влияния строения спиртов на их реакционную способность (РС). В работе [i] получена следующая последовательность, в которой отражено уменьшение относительной РС в процессе селективного окисления спиртов на Ag в ряду:

i - пропанол > метанол > этанол > н – пропанол > н – бутанол > трет–бутанол (1).

В результате селективного окисления нормальных спиртов получаются соответствующие альдегиды, из i-пропанола – ацетон; трет–бутанол в значительной степени подвергается дегидратации, деструктивному и глубокому окислению. При анализе данного ряда Голодец [ii], полагая, что скорость процессов селективного окисления спиртов на Ag при достаточно высоких парциальных давлениях кислорода определяется скоростью стадии взаимодействия RHOH с адсорбированным кислородом:

$$RHOH + (O_a) \rightarrow RO + H_2O + (\ ) \qquad (2)$$

предложил, что скорость реакции будет тем выше, чем выше Q – теплота процесса (II). Термодинамический расчет показал, что величина Q уменьшается в ряду:

i-пропанол > н–пропанол > этанол > н–бутанол > метанол, (3)

который отличается от ряда (1). Тот же результат получается и при использовании вместо Q значений свободной энергии [ii].

Однако, уравнение (2) не отражает механизм процесса парциального окисления спиртов, который включает параллельно протекающие стадии дегидрирования и окисления [iii]. Предложена следующая схема процесса парциального окисления спиртов на серебряных катализаторах [iv]:

при дегидрировании с участием кислород содержащих центров поверхности

$$RHOH + O_a \rightarrow RHO_a + OH_a$$
$$RHO_a \rightarrow R{=}O_g + H_a \qquad (4)$$
$$2H_a \rightarrow H_{2g}$$

параллельный окислительный процесс:

$$RHO_a + OH_a \rightarrow R{=}O_g + H_2O_a$$
$$H_2O_a \rightarrow H_2O_g \qquad (5)$$

Существование промежуточных соединений *алкокси-типа* (RHO) доказано в ряде работ R.J. Madix [iv, v] с использованием ультра высоковакуумных методов исследования адсорбированных комплексов на поверхности монокристалла Ag (110).

Таким образом, ключевой стадией образования продуктов селективного превращения спиртов является разрыв С–Н связи в промежуточном соединении, который может происходить двумя путями: под воздействием гидроксильной группы, адсорбированной на поверхности, и по механизму дегидрирования, согласно схемам (4 и 5). Вклад в общую скорость процесса стадий дегидрирования (4) будет тем значительнее, чем выше температура процесса и, одновременно, он зависит от энергии связи С-Н в молекуле исходного спирта. Согласно анализу термодинамических данных, приведен-

ных в [iii], в сопоставимых условиях (в первую очередь, по температуре) значения равновесных выходов альдегидов, получаемых по реакции дегидрирования нормальных спиртов ($C_2 - C_8$), мало зависят от строения углеводородной цепи. В ряду вторичных спиртов с увеличением углеводородной цепи наблюдается снижение скорости дегидрирования [vi]. Тот факт, что доля формальдегида, образующегося по дегидрогенизационному маршруту при окислении метанола на Ag, достигает 30%, а при окислении этанола и других спиртов - снижается, связан с проведением процессов в различных температурных условиях (650 – 700°С – метанол, ≤ 570°С этанол и т.д.). Таким образом, анализируя строение спиртов, можно расположить их в следующий ряд по участию в реакции дегидрирования:

этиленгликоль >> *метанол* > *этанол* ≥ *н–пропанол* ≥ *н–бутанол* >> *i-пропанол* > *трет–бутанол* (6)

Таким образом, становится более обоснованным ряд (1), приведенный выше. Выпадение i - пропанола в ряду (1) может быть объяснено термической устойчивостью продукта его селективного превращения – ацетона, который удается выводить из высокотемпературной зоны реакции практически без разложения.

Селективность Ag катализаторов в процессах окисления спиртов определяется соотношением скоростей реакций образования карбонильных соединений и продуктов глубокого окисления (главным образом CO_2 и CO). В процессах парциального окисления спиртов на оксидных катализаторах установлен последовательный маршрут образования продуктов глубокого окисления [ii]:

$$RCH_2OH \rightarrow RCHO \rightarrow RCOOH \rightarrow RH + CO_2 \qquad (7)$$

Для каталитических систем на основе металлов подгруппы меди характерен параллельный механизм образования CO_2 из исходного спирта на различных кислородсодержащих активных центрах поверхности катализатора. По данным ИКС и ТПР экспериментов [iv,v,vii,viii] как для моноатомных спиртов, так и для этиленгликоля установлено, что структура промежуточного соединения, ответственного за образование диоксида углерода, представляет собой карбонат – карбоксилатный комплекс, в то время как промежуточные соединения *алкокси - типа* приводят к появлению продуктов селективного окисления. Образование этих интермедиатов непосредственно связано с кислородсодержащими активными центрами поверхности серебра.

Известно, что в условиях реализации процессов окислительного дегидрирования спиртов (Т = 500 – 750°С) возможно образование следующих форм адсорбированного кислорода на поверхности серебра:

1. O_α - форма адсорбции, интерпретируемая как двумерный поверхностный оксид $Ag_2{}^sO$, десорбирующийся до 300°С [ix, x];
2. O_β - кислород, растворенный в кристаллической решетке серебра, десорбирующийся в интервале температур 400 – 500°С [x, xi].
3. O_γ - форма, образующаяся из O_β в результате сегрегации кислорода в приповерхностных слоях серебра при температуре 500 – 750°С [xi].

Процесс образования кислородсодержащих центров на поверхности серебра можно представить следующим образом:

$$O_2(г) \rightarrow O_2(а) \rightarrow O_\alpha(а) \rightarrow O_\beta(р) \rightarrow O_\gamma \qquad (8)$$

Местами локализации $O_\alpha(а)$ формы являются дефектные участки поверхности Ag (линейные дислокации и точечные дефекты). Увеличение давления кислорода и температуры приводит к образованию $O_\beta(р)$ растворенного кислорода. Десорбция этой формы происходит вдоль объемных дефектов решетки Ag, а также вдоль направления (110), что характеризуется миграцией температуры максимума десорбции в довольно широком интервале температур [xi]. Образование O_γ формы непосредственно связано с

процессами рекристаллизации поверхности и объема Ag под воздействием высокой температуры. Процессы фасетирования, приводящие к увеличению доли (111) решетки на поверхности, способствуют увеличению количества O_γ формы, десорбирующейся через (111) решетку Ag.

Изучение реакционной способности адсорбированных форм кислорода с помощью метода температурно – программированной реакции показало, что O_α(a) форма принимает участие в глубоком окислении спиртов до CO_2, O_β(p) – ответственна за парциальное окисление, а O_γ форма – за дегидрирование до карбонильных соединений [xii].

Анализ данных [i] по влиянию температуры на выход продуктов глубокого окисления как для моноатомных спиртов, так и для этиленгликоля показал, что с ростом температуры наблюдается снижение выхода CO_2. Этот факт можно объяснить уменьшением количества атомарного кислорода на поверхности серебра, поскольку увеличение температуры приводит к «заращиванию» дефектов вследствие высокой подвижности атомов Ag. Интересно отметить, что при исследовании свежеприготовленных образцов Ag катализатора выход CO_2 снижается со временем как в процессе окисления метанола, так и в процессе окисления этиленгликоля.

Относительная реакционная способность спиртов в реакции глубокого окисления на Ag может быть представлена следующим образом:

трет – бутанол > этиленгликоль > н – бутанол > н – пропанол > этанол > метанол (9),

то есть в последовательности, обратной (1). Увеличение доли процесса глубокого окисления с ростом углеводородной цепи в молекуле спирта связано с возможностью реализации процессов типа [iii]:

$$RCHO + O_2 \rightarrow ROH + CO_2 \qquad (10)$$

поскольку в продуктах окисления высших спиртов обнаружены спирты и карбонильные соединения $C_1 – C_4$. Высокая склонность этиленгликоля по сравнению с моноатомными спиртами к процессам глубокого окисления связана с наличием двух гидроксильных групп в молекуле, что приводит к диссоциативной адсорбции этиленгликоля на поверхности Ag, ответственной за появление CO_2 в продуктах реакции [viii].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Курина Л.Н., Морозов В.П. // Журн. физ.химии. 1977. Т.51. №9. с.2257-2260.
2. Голодец Г.И. Гетерогенно-каталитическое окисление органических веществ. - Киев: Наукова Думка, 1978. - 375с.
3. Брайловский С.М., Темкин О.Н., Трофимова И.В. // Проблемы кинетики и катализа, 1985. - Т.19. - с.146-175.
4. Barteau M.A., Madix R.J. // Chem. Phys. Solid Surf. and Heterog. Catal., 1982. - V.4. - p.95-142.
5. Capote A.J., Madix R.J. // J. Amer.Chem. Soc., 1989. - V.111. - p.3570-3577.
6. Баландин А.А., Богданова О.К., Щеглова А.П. // Избранные труды. 1972. с.282-287.
7. Морозов В.П., Щекочихин Ю.М., Курина Л.Н. // Журн. физ. химии. 1976. Т.50. №4. с.991.
8. Водянкина О.В., Курина Л.Н., Судакова Н.Н. и др. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 72. № 3. С. 521.
9. Водянкина О.В., Курина Л.Н., Судакова Н.Н. // Поверхность. 1998. №11. С.107.
10. Van Santen R.A., Kuipers H.P.C.E. // Adv. in Catal., 1987. - V.35. - p.265-319.

11. Nagy A.J., Mestl G., Herein D., Weinberg G., Kitzelmann E., Schlogl R. // J. Catal. V.182. 1999. P.417-429.
12. Shubert H., Tegtmeyer U., Herein D., Bao. X., Muhler M., Schlogl R. // Catal. Lett. V.33. 1995. P.305-319.

СД-5

ОКСИДНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ШПИНЕЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ ПОЛНОГО ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ И СО

Галанов С.И., Водянкин А.Ю., Попов В.Н., Курина Л.Н.

Томский Госуниверситет, Томск
634050 Томск, пр. Ленина 36. E-mail: galanov@xf.tsu.tomsk.su

Широко используемые в процессах газоочистки блочные катализаторы сотовой структуры содержат металлы платиновой группы. Учитывая недостатки этих систем (чувствительность к каталитическим ядам, недостаточную механическую прочность, невысокую термическую устойчивость, высокую стоимость) создание каталитических систем не содержащих металлы платиновой группы представляется целесообразным.

В качестве объектов исследования выбраны катализаторы со структурой шпинели, имеющие наибольшую активность среди оксидных систем [1,2]. Это связано с лёгкостью перестройки структуры шпинели, наличием дефектов и особым механизмом электронного обмена между соседними ионами.

По каталитической активности в окислении CO шпинели располагаются в ряд:

$$CuCo_2O_4 > ZnCo_2O_4 > NiCo_2O_4 > Co_3O_4 > CoCr_2O_4$$

Близкая зависимость наблюдается для окисления C_1-C_3 парафинов [3]. Во всех изученных процессах шпинели, содержащие кобальт (III) в октаэдрической координации, имеют большую каталитическую активность, чем хромит кобальта (II). Добавление оксидов двухвалентных металлов увеличивает активность кобальтсодержащих систем. При этом кобальтит цинка более активен в окислении метана и этана, а кобальтит меди - в окислении пропана и CO. По реакционной способности изученные соединения располагаются в ряд: CO>пропан>этан >метан. Аналогичный ряд реакционной способности C_1-C_3 углеводородов в реакциях глубокого окисления на индивидуальных оксидах показан в работе Поповского В.В. [4].

Варьирование состава Zn-Co-O, Cu-Co-O, Zn-Cu-Co-O систем показало, что повышение каталитической активности связано с образованием нестехиометрических шпинелей, обладающих избыточным кислородом: $Me_x(II)Me_{3-x}(III)O_{4+\delta}$. Наиболее активны образцы с суммарным содержанием оксидов Zn и Cu 25% (мол.)[5]. Однако, разработанный трехкомпонентный оксидный катализатор оказался недостаточно термостабильным. Максимальная температура использования Zn - Cu - Co - O катализатора - 500°C. Методами термографии и рентгенофазового анализа показано, что дезактивация катализатора связана с разрушением шпинельной фазы на составляющие оксиды и спеканием поверхности.

Для повышения термической стабильности катализатора использована частичная замена ионов кобальта ионами железа [3]. Изменение содержания Fe_2O_3 при сохранении исходного соотношения оксидов металлов практически не влияет на активность образцов при значительном повышении термостабильности (табл.1.).

Рентгеноструктурный анализ показал, что основной фазой системы является шпинель. При содержании Fe_2O_3 более 11% появляется фаза гематита без изменения параметров решетки шпинели. Прокаливание образцов при 800°C ведет к необратимому изменению фазового состава. При этом образуется новая фаза - твердый раствор оксидов Cu, Zn и Fe. Таким образом, введение Fe_2O_3 повышает термическую устойчивость катализатора до 720°C. При этом до 11% Fe_2O_3 входит в состав образующейся шпине-

ли, стабилизируя ионы кобальта в октаэдрической координации. Избыток Fe_2O_3 выступает в качестве текстурного промотора, замедляя спекание катализатора.

Влияние содержания Fe_2O_3 на свойства Zn-Cu-Co-Fe-O при сохранении соотношения Zn:Cu:Co. Таблица 1

Состав катализаторов		W_{150},см^3/г×с	θ, °С	Sуд , м^2/г	Sуд (800°С), м^2/г
Fe, ат %	Co, ат %				
—	75	0.025	450	4.8	1.5
4.7	71.5	0.020	490	5.5	2.2
9.1	68.2	0.023	570	6.2	2.4
11	66.7	0.025	610	6.7	2.4
13	65.5	0.017	608	7.1	2.6
16	63	0.022	600	7.8	2.3
23	57.8	0.021	670	8.5	2.4
28	54	0.018	720	9.3	2.2
33	50.3	0.013	725	9.8	2.4

Протекание реакции глубокого окисления предполагает разрыв и образование связи кислород – катализатор. Поэтому важнейшей характеристикой, определяющей каталитические свойства оксидных систем, является энергия связи кислорода с поверхностью катализатора. Для изучения роли этой характеристики в активности многокомпонентной оксидной системы использован метод температурно - программированной десорбции (ТПД) кислорода.

Сложный характер ТПД спектра кислорода с поверхности Zn - Cu - Co - Fe - O катализатора (рис.) связан с присутствием в образце ионов нескольких переходных металлов, способных быть центрами адсорбции кислорода. Однако, можно предположить, что наибольшее влияние на активность оказывает наличие в системе кислорода с температурой максимума газовыделения (Тм) ~ 90 °С, т.е. наименее прочносвязанного с поверхностью образца.

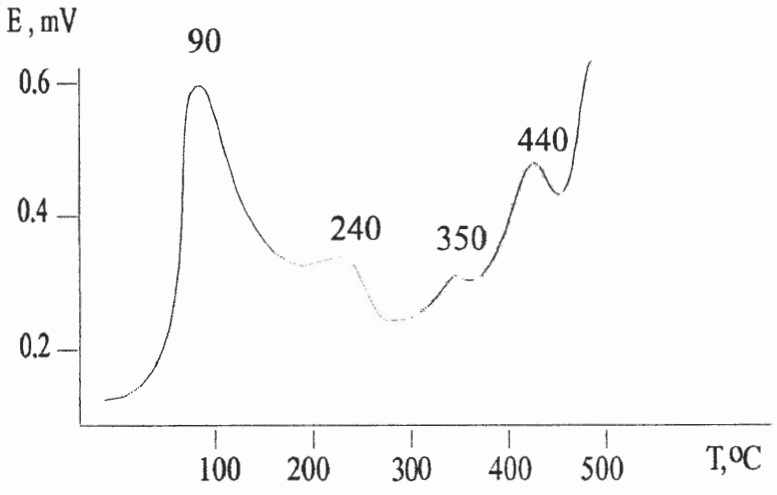


Рис. ТПД спектр кислорода с поверхности Zn - Cu - Co - Fe - O катализатора

Для идентификации центров адсорбции изучена десорбция кислорода с поверхности индивидуальных оксидов. В интервале температур (100 - 500°С) для Fe_2O_3, ZnO и CoO пиков десорбции кислорода обнаружено не было, что согласуется с незначительной каталитической активностью этих оксидов. Термодесорбционный спектр CuO имеет один пик, описываемый

уравнением первого порядка с температурой максимума газовыделения 295^{0}C и энергией активации десорбции (Ea) ~ 80 кДж/моль. Co_3O_4 кристаллизуется в шпинельной решетке, характеризующейся наличием двух подрешеток с различной координацией. Поэтому обнаруженные два пика десорбции кислорода с Тм=200 и 300°C и Ea=45 и 60 кДж/моль, вероятно, определяются наличием центров молекулярной адсорбции кислорода в обеих подрешетках (табл. 2). Таким образом, ТПД спектр сложного катализатора не включает в себя ни один из спектров простых оксидов. Этот факт свидетельствует о том, что в процессе приготовления катализатора происходит взаимодействие оксидов с образованием одного или нескольких соединений со сложной координацией ионов в многокомпонентном катализаторе, что изменяет адсорбционные свойства поверхности.

Кинетические параметры десорбции кислорода Таблица 2

Состав	CuO	Co_3O_4		Zn-Co-Fe-O		Cu-Co-Fe-O			Cu-Zn-Fe-O	Zn-Cu-Co-O			
Tmax, ^{0}C	295	200	300	200	300	130	263	368	310	105	263	355	452
энергия активации Ea, кДж/моль	82	44	59	40	60	23	40	59	85	30	36	54	113
порядок $_n$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	2

Проведены ТПД исследования 3-х компонентных оксидных систем. Комбинации оксидов Zn и Fe, не имеющих слабосвязанного кислорода с оксидами меди и кобальта, не приводит к значительному изменению их термодесорбционных спектров. Во всех случаях наблюдаются пики десорбции по своим характеристикам не отличающиеся от принадлежащих индивидуальным оксидам меди и кобальта.

С другой стороны, взаимодействие имеющих слабосвязанный кислород оксидов меди и кобальта приводит к значительному изменению свойств поверхности. Термодесорбционные спектры как Zn-Cu-Co-O, так и Fe-Cu-Co-O систем содержат пики, энергетические характеристики которых близки к таковым для Co_3O_4. В обоих спектрах присутствуют пики с энергией активации ≈ 40 и 60 кДж/моль, однако, они несколько сдвинуты в высокотемпературную область. В то же время, появляется пик с Тм = 100 - 130 ^{0}C и энергией активации 25-30 кДж/моль. Появление этого пика позволяет предположить, что образовалось новое соединение, отличающееся наличием наименее связанного с поверхностью кислорода, и, следовательно, обладающее повышенной каталитической активностью.

Таким образом, появление низкотемпературного пика десорбции кислорода обусловлено взаимодействием оксидов меди и кобальта. Наличие в системе дополнительных ионов может несколько изменить вид термодесорбционного спектра, однако, его общий характер остается прежним. Поскольку энергия связи кислорода с поверхностью катализатора в значительной мере определяет его каталитическую активность, повышенная активность разработанного Zn-Cu-Co-Fe-O катализатора является следствием взаимодействия оксидов меди и кобальта с образованием нестехиометрической шпинели, обладающей избыточным слабосвязанным кислородом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Боресков Г.К., Поповский В.В., Сазонов В.А.// Основы предвидения каталитического действия. Т.1. М.: Наука, 1970. с.343.

2. Андрушкевич Т.В., Боресков Г.К., Поповский В.В. и др. // Кинетика и Катализ. 1968 Т.9 .№3. с.595.
3. Курина Л.Н., Водянкин А.Ю. // Журн.прикл.химии. 1997. т. 70. №8. с.1389.
4. Поповский В.В/ / Механизм гетерогенно-каталитических реакций окисления. Новосибирск. Изд-во. ИК СО РАН. 1993. с.37.
5. Водянкин А.Ю. Курина Л.Н. Попов В.Н.// Кинетика и Катализ. 1999. Т.40, №4 с.636.

СД-6

ЦЕМЕНТСОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВЫХЛОПНЫХ ГАЗОВ ДВИГАТЕЛЕЙ ВНУТРЕННЕГО СГОРАНИЯ

Голосман Е.З., Саломатин Г.И., Смирнова Т.Н.*, Болдырев И.В.*

ОАО Новомосковский институт азотной промышленности
(ОАО НИАП) Новомосковск
**Научно-исследовательский институт двигателей*
(НИИД) Москва
301650 г. Новомосковск, Тульской обл., ул. Кирова 11, ОАО НИАП
Факс (08762) 7-34-61 и 5-37-60
E-mail: niap@newmsk.tula.net

Очистка отработавших газов автомобильных двигателей внутреннего сгорания с помощью каталитических нейтрализаторов является одним из важнейших направлений глобальной программы совершенствования экологического состояния окружающей среды. Применяемые для этих целей катализаторы можно условно разделить на следующие три вида: на основе благородных металлов, на основе переходных металлов и их оксидов, на основе переходных металлов и их оксидов, промотированные небольшими количествами (до 0,1%) благородных металлов.

В связи с наиболее высокой степенью превращения токсичных компонентов очищаемых газов широкое распространение во всем мире получили катализаторы на базе благородных металлов, на изготовление которых расходуется только одной платины свыше 40 тонн в год. Основной недостаток таких каталитических нейтрализаторов состоит в высокой стоимости, характеризуемой ценой комплекта нейтрализатора, например, для автобуса от 1600 до 3400 английских фунтов стерлингов.

Для исследования возможности использования в каталитических нейтрализаторах более дешевых контактов нами были выбраны цементсодержащие катализаторы, включающие в себя оксиды меди, никеля, цинка и марганца. Логика выбора данной системы основывалась на ряде соображений. Исключить или минимизировать использование благородных металлов. Высокая активность в ряде процессов глубокого окисления, используемых в химической промышленности. Высокая прочность и термостойкость за счет использования алюмокальциевого цемента, что очень важно для контактов, работающих в каталитических нейтрализаторах. Широкое использование в различных отраслях химической промышленности и хорошая производственная база для массового производства цементсодержащих катализаторов [1,2].

Катализаторы готовили методом химического смешения и путем гетерогенного ионного обмена. Глубокое взаимодействие компонентов на стадии приготовления позволяет обеспечить стабилизацию дисперсного состояния активного компонента в процессе эксплуатации.

Повышенное кислотно-основное взаимодействие в системе на основе цемента CaO-Al_2O_3 по сравнению с катализаторами на основе Al_2O_3 является одной из причин торможения образования шпинелей даже при высоких температурах, а значит и сохранения активного компонента. В процессе формирования активная фаза находится как в свободном, так и связанном состоянии, поэтому в катализаторах на цементсодержащей основе часть активного компонента восстанавливается сразу, а другая – постепенно в ходе эксплуатации, что в совокупности обуславливает высокую термостабильность и длительный пробег катализаторов.

Стендовые испытания проводились на одноцилиндровом дизеле Ч 15/16 с анализами отработавших газов до и после нейтрализатора по CO, углеводородам, NO и NO_x. Для сравнения испытывались образцы катализатора АПК-2 (палладий на оксиде алюминия с содержанием палладия 1,8-2,0%). Эти образцы показали высокую эффективность - степень превращения по CO 60-80%, по NO_x 20-40%. Никельмедьалюмокальциевый катализатор марки НКО-2-3 без палладия показал невысокую эффективность. Вместе с тем, термомеханическая прочность катализатора, несмотря на довольно высокую температуру отработавших газов (до 800°C) не вызывала претензий. После промотирования поверхности катализатора НКО-2-3 небольшим количеством палладия 0,026% активность достигла уровня катализатора АПК-2. Интересным результатом явилось то, что при замене значительной части АПК-2 (до 75%) в загрузке нейтрализатора на НКО-2-3 сохраняется высокая эффективность работы нейтрализатора.

Более того, после 3-5 часов совместной работы НКО-2-3 и АПК-2 активность первого повышается настолько, что работая в последующем без АПК-2 она обеспечивает эффективность нейтрализатора на уровне использования АПК-2. Предположительной причиной тому может быть образование в реакционной среде достаточно летучих поверхностных соединений палладия и перенос их на поверхность НКО-2-3, что приводит к промотированию последней. Аналогичный эффект наблюдался при совместной работе НКО-2-3 не только с АПК-2, но и с промотированным палладием (0,028% Pd) НКО-2-3. В целом полученные результаты показывают перспективность использования высокопрочной и термостойкой каталитической системы типа НКО-2-3, имеющей хорошую производственную базу, в каталитических нейтрализаторах. Для достижения достаточно высокой эффективности необходимо либо промотировать поверхность небольшими, на уровне сотых долей процента, количествами палладия, либо загружать в нейтрализатор не содержащий палладия катализатор в сочетании с палладийсодержащим.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Голосман Е.З.** Обезвреживание промышленных газовых выбросов и очистка технологических газов с использованием катализаторов, не содержащих драгоценные металлы. «Катализаторы». Сб. материалов при международном журнале «Химия и бизнес», М., 1999, с. 17-26.
2. **Болдырев И.В., Смирнова Т.Н., Голосман Е.З.** Нейтрализатор отработавших газов двигателей на базе цементсодержащих катализаторов. Ж. Двигателестроение, 1998, № 8, с. 40-41.

СД-7

МЕДЬЦЕМЕНТНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ПРОЦЕССОВ ОЧИСТКИ ВЫБРОСНЫХ ГАЗОВ ОТ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ГЛУБОКИМ ОКИСЛЕНИЕМ

Голосман Е.З., Трошина В.А., Леонов В.Т.*

ОАО Новомосковский институт азотной промышленности (ОАО НИАП)
**Новомосковский институт Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева (НИ РХТУ)*
Новомосковск
301650 Тульская обл., Новомосковск, ул. Кирова 11, ОАО НИАП
Факс (08762) 5-37-60 и 7-34-61
E-mail: niap@newmsk.tula.net

Охрана окружающей среды является одной из наиболее важных проблем современности. К числу вредных примесей, выбрасываемых в атмосферу в больших количествах, относятся оксид углерода и органические соединения. В настоящее время одним из наиболее перспективных методов очистки выбросных газов от токсичных органических примесей является каталитическое дожигание, позволяющее превращать органические вещества в безвредные продукты – диоксид углерода и воду. Успеху этого направления во многом способствовали классические работы ИК СО РАН (Поповский В.В., Боресков Г.К.).

Наиболее активными и универсальными являются катализаторы, содержащие благородные металлы, однако они весьма дороги. В связи с этим представляют интерес катализаторы на основе оксидов или солей переходных металлов, которые несколько уступают по своей активности, но значительно дешевле и доступнее.

Проведенные исследования показали эффективность применения для данных целей медьцементных катализаторов, модифицированных соединениями марганца.

Катализаторы готовили на основе технологии гетерогенного ионного обмена между медьцинковым гидроксокарбонатом, источником марганца и алюминатами кальция. Причем гетерогенный ионный обмен протекает в предварительно сформованной грануле катализатора и сопровождается еще и упрочнением гранулы вследствие гидратации алюмокальциевого компонента. С помощью метода рентгеновской дифракции исследовали формирование катализаторов на различных стадиях приготовления: смешения, гидротермальной обработки, сушки, прокаливания. Найдены оптимальные условия синтеза катализаторов на отдельных стадиях.

Обнаружено, что достижение в процессе приготовления более сильного взаимодействия металл-носитель и введение соединений марганца способствует стабилизации ионов меди в оксидных состояниях, что затрудняет восстановление последних и повышает устойчивость катализатора к разрушению в процессе эксплуатации.

Приготовлены лабораторные и опытно-промышленные образцы катализаторов с различным содержанием активных компонентов и модифицирующих добавок.

Полученные контакты обладают высокой механической прочностью (1,5-2,5 кг/мм ∅ гран.), низким насыпным весом (1,1-1,4 кг/л); удельная площадь поверхности составляет 70-100 $м^2$/г. Катализаторы показали высокую активность в процессах очистки газовых выбросов от широкого круга органических веществ. Исследования проводились на лабораторных установках различных организаций (НИАП, ГИАП, ВНИИОС, ИК СО РАН и др.), а также на промышленных установках, например, Подольского завода «Микропровод» и др. (таблица). Причем высокая степень очистки

достигается при относительно низких температурах, что экономически более выгодно и упрощает аппаратурное оформление процесса.

Технология приготовления катализаторов относительно проста, малоотходна и позволяет получать гранулы различных форм и размеров.

Технология разработанных катализаторов освоена катализаторным производством НИАП. Катализаторы выпускаются в форме таблеток, червячков и колец.

НИАП осуществляет также по заказу организаций участие в загрузке, активации и пуске катализаторов в эксплуатацию, предоставляет услуги по дополнительному контролю физико-химических и физико-механических характеристик катализаторов и выдачу рекомендаций по использованию отдельных модификаций применительно к различным процессам и конкретным условиям эксплуатации.

Таблица

Процесс	Рабочие т-ры, °С	Степень очистки, %	Организация, где проводилась модельные (а) и опытно-промышленные (б) испытания
Очистка от нитрила акриловой кислоты	220-230	н.м. 99%	а – НИАП
Очистка газов производства капролактама и адипиновой кислоты	350-450	98,5-99%	а – ГИАП (Москва) ЦЗЛ Кемеровского ПО «Азот» НИАП
Очистка от стирола и кумола	300-430	95-99,4%	а – ВНИИОС (Новокуйбышевск) НИАП
Очистка от ацетона, этилацетата, бутилацетата, бутанола	300-420	95-99,5%	а – ГИАП (Москва)
Очистка от лаков	220-400	96-99,6%	а – НИАП б – Подольский завод «Микропровод»
Очистка от бензола, толуола, ксилола	250-400	91-99%	а – ИК СО РАН (Новосибирск) ГИАП (Москва) Гродненский ГИАП НИОПИК (Москва) НИИГАЗ (Дзержинск) НИАП

ЛИТЕРАТУРА

Голосман Е.З. Обезвреживание промышленных газовых выбросов и очистка технологических газов с использованием катализаторов, не содержащих драгоценные металлы. «Катализаторы». Сб. материалов при международном журнале «Химия и бизнес», М. 1999, с. 17-26.

СД-8

ДЕЗАКТИВАЦИЯ В ПРИСУТСТВИИ ДИОКСИДА СЕРЫ КАТАЛИЗАТОРОВ ГЛУБОКОГО ОКИСЛЕНИЯ НА ОСНОВЕ МАНГАНИТОВ

Л.Н.Губкина, П.Г. Цырульников, А.В. Бубнов

Омский филиал Института катализа им. Г.К.Борескова СО РАН, Омск

Известно, что газовые выбросы содержат каталитические яды, и диоксид серы - один из наиболее типичных. Поэтому, актуальна разработка ядостойкого катализатора дожигания органических примесей в прсутствии SO_2. Из литературы известно, что активности индивидуальных оксидов в реакциях глубокого окисления весьма высоки в отсутствии каталитических ядов. Наиболее активны Co_3O_4, CuO, NiO, MnO_2, но в присутствии диоксида серы они теряют свою активность из-за образования на поверхности сульфатов [1-3]. Исключение составляет Cr_2O_3, сульфаты которого неустойчивы, благодаря чему он сохраняет активность в реакциях глубокого окисления, практически не дезактивируясь [4]. Добавление к нанесенным индивидуальным оксидам даже небольшого количества Pt или Pd повышает активность и ядостойкость катализаторов [5-7].

С другой стороны, известно, что некоторые бинарные оксидные катализаторы типа шпинелей обладают достаточной для промышленного использования ядостойкостью [8]. Это связано с прочной кристаллической структурой шпинелей, в которой трехвалентные ионы переходных металлов, находящиеся в октаэдрических пустотах и определяющие активность шпинелей, труднее отравляются диоксидом серы. Большое число работ посвящено исследованию класса хромитов, причем наиболее активным в присутствии диоксида серы является хромит меди [8-10]. Однако, использование хромитов осложнено тем, что в этих катализаторах часть ионов хрома находится в виде канцерогенных ионов Cr^{+6} , что делает применение хромсодержащих катализаторов проблематичным.

В работе в качестве возможных ядостойких катализаторов были исследованы манганиты, также относящиеся к классу шпинелей, но менее токсичные, чем хромиты.

Были синтезированы и изучены индивидуальные и таблетированые с γ - Al_2O_3 образцы состава $M_xMn_yO_4$, обладающие шпинельной структурой, где M – Mn, Zn, Co, Cd, Cu, Mg, Ni. Фазовый состав образцов устанавливали с помощью рентгенофазового анализа.

Каталитическую активность и ядостойкость катализаторов определяли в модельной реакции глубокого окисления н-пентана проточно- циркуляционным методом в присутствии и отсутствии диоксида серы. Исходная реакционная смесь содержала 0,1 об.% н-пентана и 0,05 об.% SO_2 в воздухе. Активность без SO_2 определяли при температуре 300^0 С. Кривые отравления снимали при 500^0С.

Было найдено, что относительное падение активности наименьшее для манганитов цинка и кадмия. При таблетировании манганита цинка с оксидом алюминия получаются более стабильные катализаторы. Были исследованы отдельно образцы, содержащие манганит цинка, полученный различными методами, и таблетированные с разным количеством оксида алюминия. Наиболее активными и ядостойкими оказались образцы с наибольшим содержанием оксида алюминия. Действительно, как было показано, γ-Al_2O_3 при 500^0 обладает довольно высокой активностью в глубоком окислении н-пентана. Нанесенные Zn-Mn-O образцы, приготовленные пропиткой оксида алюминия растворами нитратов цинка и марганца с последующей сушкой и прокаливанием, потеряли активность в наибольшей степени. Это объясняется тем, что на оксиде алюминия не образовывался манганит цинка, а дисперсные индивидуальные оксиды легко

отравлялись диоксидом серы. Полученные данные свидетельствуют, что оксид алюминия в таблетированных катализаторах играет защитную роль по отношению к активному компоненту, реагируя с каталитическим ядом.

Высокий уровень активности в присутствии SO_2 по сравнению с манганитом цинка сохраняет Co_2MnO_4, также таблетированный с γ - оксидом алюминия. Тем не менее, стационарная активность лучших катализаторов на основе манганитов уступает ~ в 2,5 раза реперному катализатору ИКТ - 12 - 8. При регенерации путем прокаливания при 800°С первоначальная активность манганитов восстанавливается в среднем только на 20% от начальной.

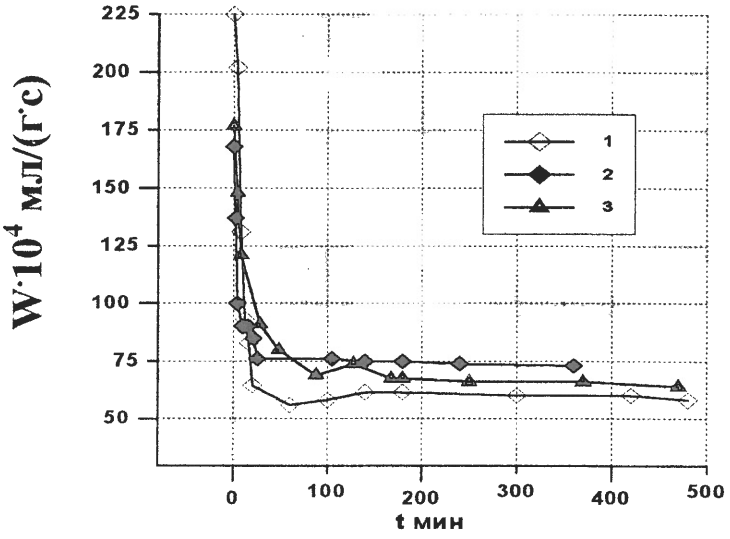


Рис 1. Динамика активности катализаторов в присутствие SO_2 (t-500°С); 1- Mn_3O_4/ HS; 2- Mn_3O_4/HS после регенерации; 3- ИКТ-12-8

Как и следовало ожидать, при использовании носителя более кислой природы по сравнению с γ-Al_2O_3, образующего менее стабильные сульфаты, высокую активность в реакции окисления н-пентана и ядостойкость показал нанесенный на него Mn_3O_4. На рис.1 показана динамика активности катализаторов: 1- Mn_3O_4/ HS; 2- Mn_3O_4/HS после регенерации; 3- ИКТ-12-8. Начальная активность Mn_3O_4/HS превышает активность меднохромового катализатора. После экспозиции в реакционной среде, содержащей SO_2, активность осталась практически такой же, как у меднохромового катализатора. Катализатор легко регенерируется и при повторной обработке дезактивируется в значительно меньшей степени.

ЛИТЕРАТУРА

1. J.J. Spivey , J.B. Butt //Catalysis Today, 11(1992) 465-500
2. В.В. Поповский // Кинетика и катализ, 13 (1972) 1190
3. Y-F. Y.Yao // J.Catal. 39 (1975) 104
4. М.Султанов, И. Альтшель, З. Махмудова // Кинетика и катализ, 28 (1987)236
5. M. Ferrandon, J.Carno Florence // Applied Catalysis, A: General 155 (1997) 265
6. M. Ferrandon, J.Carno Florence // Applied Catalysis A: General 180 (1999) 141- 151.
7. M. Ferrandon, J.Carno Florence // Applied Catalysis A: General 180 (1999) 153
8. A.Terlecki-Baricevic, S. Angelov et al, //Applied Catalysis, 47 (1989) 145-153.
9. T.K.Khanmamedov, A.V. Kalinkin // React.Kinet.Catal.Let., N 1 (1988) 83-88
10. М.Султанов, И. Альтшель, З. Махмудова // Кинетика и катализ 23 (1982) 754.

СД-9

ГЛУБОКОЕ ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ВЕЩЕСТВ В ВОДНОЙ ФАЗЕ

Н.М. Добрынкин, М.В. Батыгина, А.С. Носков

Институт катализа им. Г.К.Борескова СО РАН, Новосибирск

Глубокое окисление органических веществ до диоксида углерода и воды (RH $\longrightarrow$ $CO_2 + H_2O$) является одним из основных методов нейтрализации вредных веществ в составе промышленных выбросов и отходящих газов. Наибольшее развитие проблема поиска закономерностей гетерогенно-каталитического газофазного окисления различных классов органических соединений получила в работах проф. В.В. Поповского и его школы [1-4]. Так, на основе систематического подхода, включающего как поиск общих свойств катализаторов, определяющих процесс полного окисления данного вещества, так и поиск закономерностей, определяющих реакционную способность различных веществ в однотипном превращении (глубокое окисление) было установлено:

- при окислении парафинов реакционная способность тем выше, чем меньше средняя энергия межатомных связей окисляемых молекул (1969);
- для протекания реакции полного окисления на поверхности оксидных катализаторов необходимо наличие слабосвязанного кислорода (1970);
- реакционная способность углеводородов тем выше, чем меньше свободная энергия атомизации, отнесенной к одной связи в молекуле (1973);
- реакционная способность кислородсодержащих соединений тем выше, чем меньше средняя энергия разрываемых межатомных связей окисляемых молекул (1987).

В последнее время наблюдается бурный рост исследований реакций глубокого окисления в водной фазе [5-9], однако, при этом успехи в понимании причин, обусловливающих реакционную способность веществ, в отличие от газофазных процессов, оказались весьма скромны, в первую очередь, вследствие ограниченности экспериментальных работ в области механизма многофазных реакций.

В данной работе проанализированы существующие представления о закономерностях глубокого окисления веществ молекулярным кислородом в водных растворах в присутствии гетерогенных катализаторов.

Рассмотрены вопросы реакционной способности соединений различных классов (спирты, альдегиды, кетоны, кислоты и ряд других, включая неорганические) в водных растворах в отношении глубокого каталитического окисления. При этом многообразие механизмов реакций глубокого окисления, реализуемых в трехфазной системе дикислород – раствор – твердый катализатор, включая также радикальные [10] и электрохимические [11], приводит к тому, что подходы, предложенные для описания закономерностей окисления веществ в газовой фазе, в общем случае оказываются малопригодными. Показано, что для реакций в растворах, во многих случаях, справедлив предложенный в работе [9] подход, основанный на связи между реакционной способностью, характеризуемой величинами уменьшения суммарного удаленного углерода (*TOC*) и химического поглощения кислорода (*COD*), и содержанием кислорода в молекуле, характеризуемой процентным отношением атомной массы кислорода к молекулярной массе молекулы (*O/MW*).

ЛИТЕРАТУРА

1. Поповский В.В. Реакционная способность углеводородов в реакции глубокого окисления на твердых окисных катализаторах. *Кинетика и катализ, 1969. Т.10. № 5. С.1068 -1074.*
2. Боресков Г.К., Поповский В.В., Сазонов В.А. Зависимость активности катализаторов окисления от энергии связи кислорода. *Тр. IV Международного конгресса по катализу. М.: Наука, 1970. Т.1. С.343-354.*
3. Поповский В.В. Закономерности глубокого окисления веществ на твердых окисных катализаторах. *Дис. докт. хим. наук. Новосибирск: ИК СО АН СССР, 1973.*
4. Поповский В.В., Сазонов В.А., Боброва И.И., Добрынкин Н.М. Факторы, определяющие реакционную способность органических соединений в процессах глубокого окисления молекулярным кислородом. *Кинетика и катализ, 1989. Т.30. № 3. С.745-749.*
5. Mishra V.S., Mahajani V.V., Joshi J.B. Wet Air Oxidation. *Ind. Eng. Chem. Res., 1995, 34, p.2-48.*
6. Matatov-Meytal Yu.I., Sheintuch M. Catalytic Abatement of Water Pollutants. *Ind. Eng. Chem. Res., 1998, 37, p.309-326.*
7. Batygina M.V., Dobrynkin N.M., Noskov A.S. Oxidation of Organic Substances in Aqueous Solutions over Ru Catalysts by Oxygen. *Advances in Environmental Research, in press.*
8. Dobrynkin, N. M., Batygina, M. V. & Noskov, A. S. Solid Catalysts for Wet Oxidation of Nitrogen- Containing Organic Compounds, *Catalysis Today* 1998, 45, 257-260.
9. Imamura S. Catalytic and Noncatalytic Wet Oxidation. *Ind. Eng. Chem. Res., 1999, 38, p.1743-1753.*
10. Химия и технология перекиси водорода. Под ред. Г.А.Серышева . Ленинград: Химия, 1984, с. 74-87.
11. Bal'zhinimaev B.S., Batygina M.V., Dobrynkin N.M., Likholobov V.A., Noskov A.S., Paukshtis E.A., Anisiforov G.I., Korotkikh V.N., Kundo N.N., Simonov P.A., Startsev A.N. Heterogeneous Catalytic Oxidation of Sodium Sulfide. Submitted to: 12-th International Congress on Catalysis. Granada, Spain, 2000.

СД-10

ВЛИЯНИЕ ПРОЧНОСТИ СВЯЗИ МЕТАЛЛ-КИСЛОРОД НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ Pt-, Pd-КАТАЛИЗАТОРОВ ПОЛНОГО ОКИСЛЕНИЯ

Дроздов В.А., Цырульников П.Г.

Омский филиал Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 644040, Омск, Нефтезаводская, 54, факс 645661, E-mail drozdov@incat.omsk.net.ru

В 1982 году профессор Поповский В. В. поставил перед нами задачу объяснить известный факт более высокой каталитической активности палладиевых катализаторов по сравнению с платиновыми в реакции полного окисления метана и, наоборот, их пониженную каталитическую активность при окислении гомологов метана [1]. Экспериментально обосновав, что атомная каталитическая активность (АКА) палладия выше АКА платины в окислении CH_4, а в окислении C_4H_{10} $АКА_{Pt} > АКА_{Pd}$, причем реакции протекают с существенно разными энергиями активации (таблица 1), мы объяснили наблюдаемый результат на основании концепции изменения прочности связи металл- кислород в разных условиях проведения реакций (500 и 350 ^{0}C) [2].

Таблица 1. Каталитические характеристики и дисперсность Pt- и Pd- катализаторов.

Образец	D, % Pt, Pd	$АКА_{CH_4}$ (C_o=0.5 об.%) $W_{x=50\%}$(500 ^{0}C) x10^{21} см^3(нтд)/(ат. сек)	$E_{акт.}$, кДж/моль	$АКА_{C_4H_{10}}$ (C_o=0.3 об.%) $W_{x=50\%}$(350 ^{0}C) x10^{21} см^3(нтд)/(ат.сек)	$E_{акт.}$, кДж/моль
Pd / Al_2O_3	61	2.1	96.0	0.6	84.0
Pt / Al_2O_3	66	0.9	125.0	2.2	75.0
Pd-чернь	1.1	3.2	60.0	0.8	100.0
Pt-чернь	2.5	0.2	118.0	1.7	60.0

Так, расчет теплот адсорбции кислорода на Pt, Pd и PtO, PdO (M_3O форма кислорода на грани (111) при θ=1), проведенный Булгаковым Н.Н. и Галеевым Т.К. по методу взаимодействующих связей показал [2]:

Pt – 136.0 кДж/моль, Pd - 149.5 кДж/моль,

PtO – 158.3 кДж/моль, PdO – 133.6 кДж/моль.

Видно, что для систем Pt-PtO и Pd-PdO происходит "обращение" значений теплот адсорбции кислорода при переходе от металла к оксиду. Аналогичное повышение теплоты адсорбции кислорода при переходе от металла к оксиду (как и для Pt → PtO) наблюдали и для системы Cu-CuO [3]. Пример с системой Pd-PdO показывает, что полученный результат не является общим, а зависит от соотношения прочностей связи M-O и M-M.

Таким образом, можно полагать, что когда катализатор находится в существенно "окисленном" состоянии (поверхностный или даже объемный оксид), прочность связи адсорбированного кислорода несколько выше у платины и следует ожидать ее меньшую активность по сравнению с палладием (реакция окисления метана). Напротив, если катализатор находится в "металлическом" состоянии, то прочнее связан поверхностный кислород на палладии, для которого теперь нужно ожидать меньшую активность (реакция окисления бутана). Высказанная гипотеза достаточно обосновано объяснила наблюдаемые каталитические особенности палладиевых и платиновых катализаторов в реакциях полного окисления метана и бутана при их сравнении. Но факт столь резкой разницы в АКА и $E_{акт.}$ при окислении метана на массивных катализаторах: АКА Pd-

черни > АКА Pt-черни почти в 16 раз; $E_{акт.}$ на Pd-черни < $E_{акт.}$ на Pt-черни примерно в 2 раза, при практически одинаковой рассчитанной теплоте хемосорбции (прочности связи) поверхностного кислорода на Pt и PdO (136.0 кДж/моль, PdO – 133.6 кДж/моль соответственно) - остался далеко неясным. Это указывает на важность оценки также и активации молекулы метана на поверхности металлического и оксидного катализатора.

Отметим, что вопрос о том, какая форма палладия (оксидная или металлическая) более активна в реакциях полного окисления метана обсуждается уже около 20 лет, и в настоящее время нет однозначного мнения [4-6]. Считают, что исходный металлический палладий, не "разработанный" реакционной средой, менее активен, также как и дисперсный фазовый оксид, не "выдержанный" в реакции. Отсюда также очевидна необходимость изучения активации CH_4 на поверхности "восстановленного" и "окисленного" катализатора.

Мы полагаем, что для активации очень прочной ковалентной связи С-Н молекулы метана необходима ион-радикальная форма кислорода (типа O^-), промежуточная по своему состоянию между формой атомарно хемосорбированного кислорода ($O^{\delta-}$), имеющей более ковалентный характер взаимодействия с атомами палладия, и формой "ионного" кислорода (O^{2-}), входящего в состав приповерхностного или объемного оксида палладия. В условиях высокотемпературного проведения реакции полного окисления метана (T > 450-500 ^{0}C), когда термодинамическая устойчивость фазы оксида снижается, но скорость окисления поверхностных атомов металла кислородом велика (по сравнению со скоростью восстановления метаном), возможно образование и стабилизация реакционноспособной формы кислорода O^- за счет обратимой трансформации состояния Pd^{2+}-O^{-2} в состояние Pd^{+}-O^-. Участие ион-радикальной формы в активации метана обуславливает значительное снижение энергии активации реакции. Возможно, это связано не только с наличием активной формы O^-, но и с уменьшением прочности связи Pd-O за счет снижения кулоновского взаимодействия в Pd^{+}-O^- по сравнению с Pd^{2+}-O^{-2} . Следует отметить, что возможность перехода системы Me^{2+}-O^{-2} в состояние Me^{+}-O^- при фотовосстановлении или термическом восстановлении была рассмотрена в работе [7]. Ряд исследователей считает, что наибольшая активность палладиевых катализаторов при окислении метана достигается при формировании на поверхности нескольких монослоев кислорода, то есть высокоактивен приповерхностный оксидный слой, стабилизированный на металлических частицах [5,6]. Однако дискриминации активных форм кислорода в этих работах не проводилось.

Для платиновых систем в зависимости от условий "работают" менее активные в данной реакции формы оксидного ("ионного") кислорода O^{2-}, или прочно хемосорбированного атомарного ("ковалентного") кислорода, что обуславливает высокую энергию активации окисления метана на массивных образцах типа Pt-черни.

Для нанесенных катализаторов различие в скоростях реакции и энергиях активации меньше, причем, если для алюмоплатинового катализатора энергия активации меняется мало по сравнению с Pt-чернью, то для алюмопалладиевого образца она возрастает > чем в 1.5 раза (таблица 1). Мы считаем, что это связано с гораздо более сильным взаимодействием дисперсных частиц оксида палладия с оксидом алюминия, чем нанесенных частиц платины. Для нанесенных алюмоплатиновых катализаторов происходит даже рост АКА в 4.5 раза по сравнению с Pt-чернью, что (при практически неизменной энергии активации) можно объяснить развитием гетерогенно-цепных процессов на поверхности оксида алюминия, инициируемых на платине [8].

Таким образом, уникально высокая активность в реакции полного окисления метана палладиевых катализаторов по сравнению с другими металлическими и оксидными системами обусловлена способностью приповерхностного PdO, стабилизированного на частицах металлического палладия в определенных условиях

генерировать на поверхности ион-радикалы кислорода O^-, ответственные за активацию С-Н связи в молекуле метана.

Литература.

1. Поповский В.В., Сазонов В.А., Чермошенцева Г.К., Панарина Т.Л., Елисеева Л.Ф. Сравнительные испытания катализаторов глубокого окисления //В кн: Каталитическая очистка отходящих газов промышленных предприятий и выхлопных газов автотранспорта. Материалы III-Всесоюзной конференции. Новосибирск. Часть 1. 1982. С. 80-92.
2. Drozdov V.A., Tsyrulnikov P.G., Popovskii V.V., Bulgakov N.N., Moroz E.M., Galeev T.G. // React. Kinet. Catal. Lett. V.27. N.2. 1985. P.425-427.
3. Bulgakov N.N., Aleksandrov V.Yu, Popovskii V.V. // React. Kinet. Catal. Lett. V.4. N.4. 1976. P.473-478.
4. Hicks R.F., Qi H., Young M.L., Lee R.G. // J. Catal. V.122. 1990. P.280-294.
5. Burch R., Urbano F.J. // Appl. Catal. A: General . V.124. 1995. P.121-138.
6. Lyubovsky M., Pfefferle L. // Catalysis Today V.47. 1999. P.29-44.
7. Казанский В.Б. О механизме активации кислорода решетки окислов в реакциях фото- и термического восстановления их поверхности // В кн: Механизм катализа. Часть 2. Методы исследования каталитических реакций. Новосибирск. 1984. С. 88-100.
8. Дроздов В.А., Сальников В.С., Цырульников П.Г. Особенности реакций глубокого окисления парафинов на платиновых катализаторах различного типа // Тезисы докладов IV-Всесоюзной конференции по механизму каталитических реакций. Часть 2. Москва. 1986. С. 111-116.

НИКЕЛЬМЕДНЫЕ ЦЕМЕНТСОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ОКИСЛЕНИЯ ВОДОРОДА И ОКСИДА УГЛЕРОДА

*Ефремов В.Н., Голосман Е.З., Якерсон В.И.**

ОАО Новомосковский институт азотной промышленности (ОАО НИАП)
Новомосковск
**Институт органической химии им. Н.Д.Зелинского РАН (ИОХ РАН)*
Москва
301650 Тульская обл., Новомосковск, ул. Кирова, 11, ОАО НИАП
Факс: (08762) 5-37-60 и 7-34-61, E-mail: niap@newmsk.tula.net

Особую проблему представляет подбор каталитических систем, способных заменить высокоактивные, но дорогостоящие платиновые и палладиевые катализаторы, которые находят наиболее широкое применение в каталитических процессах окисления. Попытка использования для этих процессов никелевых контактов, как это было показано в работах Института катализа СО РАН, оказались неэффективными из-за затухания процесса. Проведенные исследования и анализ литературных источников показывают, что Ni-Cu каталитические системы, приготовленные различными способами, при определенных условиях формирования каталитически активной структуры образуют Ni-Cu твердые растворы (сплавы), проявляющие каталитические свойства близкие к платине и имеющие высокую устойчивость к окислению при повышенных температурах. Способы приготовления катализаторов окисления водорода и оксидов углерода имеют ряд существенных недостатков, а именно, наличие сточных вод, вредных выбросов в атмосферу, сложность и многостадийность технологии.

НИАП разработана малоотходная технология приготовления никельмедного цементсодержащего катализатора. При разработке катализатора использовали метод химического смешения. В качестве жидкого реагента использовали паровой конденсат, водные растворы аммиака, муравьиной и уксусной кислот.

1. Метод совместного смешения гидроксокарбонатов никеля (ГКН), меди (ГКМ) и технического алюмината кальция*.

В данном методе приготовления технический алюминат кальция выполнял функции носителя.

а) Применение в качестве жидкого реагента парового конденсата и водного раствора аммиака (катализатор НКО-2-1 и НКО-2-2).

---

* Технический алюминат кальция (талюм) - смесь моно- (CA ≡ $CaO \cdot Al_2O_3$) и диалюмината ($CA_2 \equiv CaO \cdot 2Al_2O_3$) кальция.

СД-11

В таблице приведены значения физико-химических характеристик, механической прочности, каталитической активности и термостабильности катализатора состава 25% NiO - 10% CuO - 65% талюм в реакции окисления водорода. Каталитическую активность оценивали по 50%-ной степени превращения кислорода.

В просушенных образцах были обнаружены смешанный гидроксоалюминат никеля и меди (СГАНМ) и $CaCO_3$, представляющие собой продукты обменных реакций между ГКН и ГКМ с талюмом, а также $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$ и $Al(OH)_3$, являющиеся продуктами гидратации талюма. В области температур термолиза 350 - 400°С происходит разложение СГАНМ с образованием никельмедьалюминиевого твердого раствора и нестехиометрической шпинели состава $xNiO \cdot Al_2O_3$ и $xCuO \cdot Al_2O_3$. Рентгенографически было установлено, что использование в качестве жидкого реагента водного раствора аммиака, особенно высокой концентрации, приводит на стадии активации к образованию Ni-Cu твердого раствора. Данный процесс заканчивается при температурах 440-460°С. Образование Ni-Cu твердого раствора на основе решетки Ni и увеличение его количества с ростом концентрации NH_4OH приводит к некоторому снижению каталитической активности, но способствует увеличению термостабильности катализатора. Способность Ni-Cu твердых растворов противостоять рекристаллизации при нагревании дает основание рекомендовать образцы № 4 и 5 для использования в высокотемпературных процессах окисления, а № 1 - 3 в низкотемпературном процессе.

Зависимость общей удельной поверхности ($S_{уд}$), параметра кристаллической решетки (а), среднего размера кристаллитов (L), механической прочности ($P_{□}$, P_{O}), каталитической активности (А) и термостабильности (Δt) от концентрации водного раствора аммиака

Номер образца	Концентрация водного раствора NH_4OH, %	$S_{уд}$, $м^2/г$	а, нм		L, нм		А, °С		Δt, °С	Механическая прочность, МПа	
			Ni	Cu	Ni	Cu	до перегрева	после перегрева 900°С		$P_{□}$	P_{O}
1	0	195	0,3524	0,3616	15,0	53,0	20	60	40	50,0	7,0
2	5,0	170	0,3524	0,3612	9,0	18,5	35	70	35	45,0	6,8
3	10,0	160	0,3525	-	7,0	-	45	80	35	35,0	6,3
4	15,0	175	0,3528	-	6,5	-	65	85	20	37,0	6,4
5	25,0	165	0,3541	-	-	-	95	110	15	34,0	5,3
Табличные данные			0,3524	0,3615							

СД-11

б) Применение в качестве жидкого реагента водных растворов муравьиной и уксусной кислот (катализатор НКО-2М и НКО-2У).

Применение в качестве жидкого реагента водных растворов карбоновых кислот предполагало снижение температуры активации Ni-Cu катализатора и проведение его активации в токе инертного или рабочего газа.

Физико-химические исследования Ni-Cu катализаторов (25% NiO - - 10% CuO - 65% талюм), приготовленных с использованием в качестве жидкого реагента водных растворов муравьиной или уксусной кислоты различной концентрации, свидетельствуют о том, что в процессе формирования катализатора происходят сложные фазовые превращения. В результате этого взаимодействия образуются новые соединения, количественные соотношения которых находятся в зависимости от концентрации применяемого жидкого реагента. Установлено, что температура 70-75°С является оптимальной при химическом смешении с точки зрения максимального взаимодействия водного раствора карбоновой кислоты с ГКН, ГКМ и талюмом.

В результате взаимодействия водного раствора муравьиной кислоты с ГКН, ГКМ и талюмом образуются формиаты никеля, меди и кальция, смешанный гидроксоалюмоформиат никеля и меди и CuO - предшественники активной составляющей катализатора. В фазовом составе зафиксированы также не вступившие во взаимодействие ГКН, ГКМ и незначительная часть талюма. Значение максимальной величины механической прочности составляет 100 МПа. Продуктами термолиза в инертной среде являются Ni и Cu, находящиеся в высокодисперсном состоянии. Термолиз катализатора, являющийся одновременно его активацией, заканчивается при температуре 250°С. Исследования каталитической активности в процессе гидрирования кислорода показали, что 100%-ная степень превращения кислорода ($W = 6500\ ч^{-1}$) достигается при минимальной температуре активации 170°С. Общая удельная поверхность при этих условиях активации составляет 90 - 100 $м^2/г$, основной вклад в которую (80 - 90%) вносят дисперсные Ni и Cu.

Основные фазовые превращения катализатора, приготовленного с использованием в качестве жидкого реагента водных растворов уксусной кислоты, происходят в интервале температур 200 - 350°С. При температуре 350°С в инертной среде заканчивается термолиз ацетатов меди и никеля. Результатом этого процесса является создание развитой поверхности катализатора (160 - 180 $м^2/г$). Степень превращения кислорода ~100% имеют образцы катализатора, активированные в токе инертного газа при 240°С.

2. Метод использования вяжущих свойств технического алюмината кальция при его внесении в NiO - CuO - Al_2O_3 каталитическую систему (катализатор НКО-2-3).

В данном методе приготовления талюм проявлял свойства только гидравлического связующего, а в качестве носителя применяли гидроксид алюминия гиббситной или бемитной модификаций, а также активный оксид алюминия γ-модификации.

На первой стадии приготовления катализатора в результате взаимодействия ГКН и ГКМ с алюминийсодержащим носителем в присутствии 25%-ного водного раствора

аммиака образуется СГАНМ, а также гидроксид никеля. Кроме этих соединений присутствуют ГКН и ГКМ, не вступившие в реакцию обмена, а также гиббсит или γ-Al_2O_3. На стадии прокаливания (350°С) из СГАНМ образуется смешанный алюминат никеля и меди (САНМ), а ГКН, ГКМ и $Ni(OH)_2$ разлагаются с образованием NiO и CuO, имеющих искаженный параметр кристаллической решетки. На втором этапе приготовления в прокаленную катализаторную массу вводили талюм, полученную шихту таблетировали в кольца размером 15 × 10 × 7 мм и проводили гидротермальную обработку (ГТО). Время и температура ГТО в значительной степени определяют механическую прочность готового катализатора. В зависимости от времени ГТО происходит количественное перераспределение фаз. В результате процесса гидратации при ГТО происходит уменьшение количества СА и CA_2, за счет чего наблюдается увеличение содержания в катализаторе гиббсита и $3CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}6H_2O$. Фаза кальцита, образующаяся при взаимодействии продуктов гидратации талюма с растворенным в воде CO_2, находится в поверхностном слое катализатора.

С применением метода высокотемпературной рентгенографии исследован процесс активации катализатора. Начиная со 150°С происходит восстановление свободного CuO до Cu^0. Этот процесс заканчивается при 250°С. При этой же температуре начинается восстановление NiO. При температуре восстановления 375°С NiO практически не наблюдается, а в интервале 250 - 375°С фазы Ni и Cu отдельно не зафиксированы. При 375°С Ni и Cu полностью переходят в Ni-Cu твердый раствор на основе кристаллической решетки никеля. Фазовый состав катализатора после восстановления при 600°С представлен следующими соединениями: Ni-Cu твердый раствор, $12CaO{\cdot}7Al_2O_3$, γ-Al_2O_3, $CaO{\cdot}Al_2O_3$, CaO, графит.

Катализатор (НКО-2-3), восстановленный при 350°С, был испытан в реакции гидрирования кислорода. При температуре проведения процесса 100°С степень превращения кислорода составляла 85%, а при 150°С - ~100%.

Катализатор успешно эксплуатируется в установках АРТ-0,75 ПО "Нижнекамскнефтехим", Северского трубного завода, НАК "Азот" и др. в процессе очистки от кислорода. При регламентных условиях эксплуатации установки со стабильным технологическим режимом остаточное содержание кислорода в очищенном аргоне не превышает 1 - 3 ppm, а метана - 1 ppm.

Модификация катализатора НКО-2-3 в количестве 4 тонн при температурах 370 - 440°С обеспечивает проектные показатели узла очистки выбросных газов от СО цеха слабой азотной кислоты Кемеровского ОАО "Азот". Катализаторы серии НКО используются также в процессах окисления органических веществ, очистке выхлопных газов от NO_x, CO и NH_3.

Полученные данные позволили рекомендовать катализаторы марки НКО, способные заменить Pt- и Pd-содержащие контакты, для использования их в промышленности. Промышленное производство катализаторов организовано катализаторным производством НИАП.

СД-12

МАССИВНЫЕ БЛОЧНЫЕ ОКСИДНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ПРОЦЕССОВ ОКИСЛЕНИЯ

Л. А. Исупова, Г.М. Аликина, О.И. Снегуренко, Н.Г. Кожевникова, С. В. Цыбуля, Г.Н. Крюкова, Н.Н. Болдырева, В.П. Иванов, В.А.Садыков

Институт катализа им. Г. К.Борескова СО РАН, пр. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090, Россия. Fax: 383 2 34 30 56. E-mail: isupova@catalysis.nsk.su

В процессах глубокого окисления наряду с платину- и палладий- содержащими катализаторами все большее применение получают более дешевые оксидные катализаторы. Для низкотемпературных процессов окисления (например, окисление оксида углерода, спиртов и т.д.) наиболее активными являются катализаторы на основе оксидов меди, кобальта и марганца. Для высокотемпературных процессов окисления (таких как сжигание топлива, мусора, окисления аммиака, получения синтез газа, сжигание токсичных и т.д.) используются более стабильные в таких условиях катализаторы на основе оксидов со структурой перовскита ($La_{1-x}Me^1_xMe^2O_3$, где Me^1=Sr, Ca, Ba...., Me^2= Mn, Co, Ni, Fe, Cu), а также α-оксид железа. В зависимости от содержания активного компонента и способа приготовления различают нанесенные и массивные оксидные катализаторы. Активность и стабильность работы оксидного катализатора увеличиваются с увеличением в нем содержания активного компонента. Для использования в промышленности катализатор также должен быть сформированным в виде гранул или блоков с достаточной прочностью.

Для приготовления гранулированных массивных оксидных катализаторов можно использовать метод осаждения (соосаждения), существенным недостатком которого является наличие значительного количества водных стоков. Получаемые на стадии осаждения оксиды промывают и фильтруют до необходимой для экструзионного формования влажности, формованные гранулы сушат и прокаливают. Однако, возросшие в последнее время требования к безотходности процессов приготовления выдвигают на первый план термические (керамические) методы (терморазложение солей, спекание оксидов или солей) получения оксидов, позволяющие проводить синтез по безотходной или малоотходной технологии. Основной проблемой при приготовлении массивных катализаторов в случае термических методов является стадия экструзионного формования, поскольку хорошо формуемых концентрированных паст на основе таких оксидов не образуется (пасты при формовании расслаиваются), а гранулы имеют низкую прочность.

В выполненных ранее (1981-1988гг) под руководством проф. В. В. Поповского работах [1-5] было показано, что применение предварительной механохимической активации оксидов переходных металлов (CuO и Co_3O_4) позволяет решить проблему формуемости порошков и получить прочные гранулы массивных оксидных катализаторов (ИКТ-12-9, ИК-12-11), по своей активности не уступающих массивным катализаторам, полученным методом соосаждения (ИК-12-4), но без водных стоков. Данный подход получил свое развитие при разработке блочных массивных оксидных катализаторов для высокотемпературных процессов на основе оксидов со структурой перовскита [6-27]. Применение мехактивации в данном случае позволило синтезировать их при более низких температурах и временах прокаливания, по сравнению со стандартной керамической технологией. Это, в свою очередь, позволило получать сложные оксиды с более высокой удельной поверхностью и реакционной способностью поверхности, что важно для получения активных и прочных катализаторов. В ходе выполнения задачи создания

массивного блочного катализатора для высокотемпературных процессов на основе оксидов со структурой перовскитов были выполнены исследования по изучению закономерностей фазообразования при механохимическом синтезе перовскитов, исследована роль реальной структуры синтезированных оксидов в их каталитической активности. Изучена природа активных центров поверхности. Выполнены исследования по оптимизации стадий формования, сушки и прокаливания с целью получения прочных, устойчивых к термоударам и ядам катализаторов.

Исследования фазообразования оксидов со структурой перовскита в двойных и тройных системах позволили выявить следующие закономерности.

На выход продукта (фазы перовскита) при прочих равных условиях (условий активации, температуры и времени последующего прокаливания) оказывает влияние разница в кислотно-основных свойствах исходных соединений. Увеличение разницы в кислотно-основных свойствах способствует увеличению степени взаимодействия. При этом более щелочными свойствами, согласно обобщенной теории Усановича, обладают катионы в оксидах лантана и щелочноземельного металла по сравнению с аналогичными катионами в гидроксиде или карбонате, а более кислотными - катионы переходных металлов в высшей степени окисления. Поэтому, для синтеза лучше использовать оксиды, причем оксиды переходных металлов в высшей степени окисления.

Образующийся на стадии мехактивации оксидов продукт соответствует фазе перовскита (РФА) со сложной реальной структурой (РФА,ЭМ). Частицы порошка продукта состоят из кристаллических и аморфных областей, причем даже в кристаллических областях структура перовскита сильно разупорядочена (изменены заселенности позиций атомов, изменено положение атомов, возможно стабилизация такого состояния происходит за счет анионного модифицирования). При увеличении температуры последующего прокаливания кристаллическая структура перовскита совершенствуется, количество аморфных областей уменьшается, при этом вначале формируются, а потом отжигаются межблочные границы.

Обнаружены и изучены формирующиеся в тройных системах при керамическом синтезе гомогенные и микрогетерогенные твердые растворы. Показано, что при механохимическом методе синтеза образуются только гомогенные твердые растворы, а в области существования микрогетерогенных твердых растворов система распадается на две фазы. Возможность образования широкой области гомогенных твердых растворов в плотноупакованной структуре перовскита при введении замещающих катионов определяется, по-видимому, склонностью катиона переходного металла образовывать более высокозарядные катионы, поскольку соблюдение электронейтральности замещенного перовскита может быть обусловлено повышением заряда на катионе переходного металла, и/или образованием кислородных вакансий в подрешетке кислорода, что требует значительной структурной перестройки.

Установлено, что для всех изученных перовскитов каталитическая активность изменяется в зависимости от температуры прокаливания и химического состава. Максимальной активностью обладают образцы, характеризующиеся наличием межблочных и межфазных границ, независимо от причины их формирования (химический состав перовскита или температура прокаливания). При этом, в первом случае сегрегации катионов переходных металлов на поверхности не отмечено, а во втором она возможна. Это позволяет заключить, что прокаленные при средних температурах перовскиты имеют более высокую чем образцы керамической серии УКА, в том числе и за счет сегрегации на поверхности (прежде всего на межблочных границах) оксидов переходных металлов.

СД-12

Удельная поверхность полученных с применением активации низкотемпературных (прокаленных при 700 °С) оксидов со структурой перовскита составляет 5-20 $м^2/г$. Порошки агрегированы, размер агрегатов составляет ~ 10 мкм. Полученные порошки обладают также повышенной, по сравнению с образцами керамической серии, растворимостью и растворяются даже в слабокислых растворах.

Показано, что использование вместо оксида лантана неразделенной смеси оксидов (мишметалла) позволяет приготовить дешевый активный смешанный оксидный блочный массивный катализатор, устойчивый к термоударам, спеканию, способный работать в запыленных средах в присутствии HCl. Повышению термостабильности и устойчивости блоков к термоударам способствует введение на стадии формования армирующих волокон, фракции, использование в качестве электролитов растворов солей нитратов лантана или циркония, модифицированных катионами переходных элементов, введение ПАВ.

Разработанный на основе LnMnO системы катализатор ИК-12-83 позволяет осуществлять процесс беспламенного сжигания углеводородов, бензина и керосина. Добавление в топливную смесь хлор- и азот- содержащей органики приводило к ее полному сжиганию, при этом в отходящей смеси содержание оксидов азота не превышало 5 ppm. Использование катализатора в качестве 2 ступени окисления аммиака позволило существенно снизить вложения и потери платиноидов в производстве азотной кислоты при охранении показателей селективности и повышении взрывобезопасности процесса.

Работа поддержана грантами РФФИ 96- 03-33103 и 99- 03-32836.

ЛИТЕРАТУРА.

1. *Л. А. Исупова, В. В. Поповский , В. Ю. Александров, А. С. Тихова, Р. И. Якушко, Т. В. Мулина, А. Я. Бакаев, В. И. Башин.* Способ приготовления оксидномедного катализатора дожигания. Авт. свид. СССР N 1119207.

2. *L. A. Isupova, V. Yu. Aleksandrov, V.V. Popovskii, V.A. Balashov, A. A. Davydov, A. A. Budneva, G.N. Kryukova.* Effect of mechanical activation on the catalytic, physical and chemical properties of copper oxide. //React. Kinet. Catal. Lett., 1986, V.31, No 1 p. 195-202.

3. *Л. А. Исупова, В. Ю. Александров, В. В. Поповский, Э. М. Мороз, Г. С. Литвак, Г. Н. Крюкова.* Влияние механохимического активирования на физико-химические свойства окиси-закиси кобальта (11) и (111). //Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1989, Вып.1, с. 39-44.

4. *Л. А. Исупова, В. Ю. Александров, В. В. Поповский, Э. М. Мороз, Г. С. Литвак, Г. Н. Крюкова.* Влияние условий приготовления на свойства оксидномедных катализаторов глубокого окисления. //Журн. прикл. хим., 1988, No 9, с.1976-1980.

5. *Т. Г. Чыонг, Л. А. Исупова, А. А. Давыдов.* Исследование состояния активных центров поверхности оксида кобальта (11) и (111) методом ИКС молекул-тестов (СО). //Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук, 1989, Вып.3, с.26-29.

6. *И. А. Паули, Е. Г. Аввакумов, Л. А. Исупова, В. А. Полубояров, В. А. Садыков.* Влияние механической активации на синтез и каталитические свойства кобальтита лантана. //Сиб. хим. журн., 1992, N3, с. 133-137.

7. *Л. А. Исупова, В. А. Садыков, В. П. Иванов, А. А. Рар, С. В. Цыбуля, М. А. Андрианова, В. Н. Коломийчук, А. Н. Петров, О. Ф. Конончук.* Catalytic and

physico-chemical properties of $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ perovskites. //React. Kinet. Catal. Lett, 1994, v.53, No 1, p.223-230.

8. *С. Ф. Тихов, О. Н. Кимхай, В. А. Садыков, Л. А. Исупова, П. Н. Цыбулев, П. Н. Воронин.* Катализатор окисления на основе оксида со структурой перовскита и способ его получения. Патент России No 2065325. Опубл. 20.08.1996., Бюл. 23.

9. *V. A. Sadykov, L. A. Isupova, S. F. Tikhov, O. N. Kimkhai.* Perovskite catalysts: high-surface -area powders synthesis, monolith shaping and high-temperature application. // In: Synthesis and Properties of Advanced Ceramic Materials. Materials Research Soc. Symp. Series, v. 386, 1995 , p, 293-298 (MRS Fall Meeting, 1994, Boston).

10. *Л. А. Исупова, В. А. Садыков, Л. П. Соловьева, М. П. Андрианова, В. П. Иванов, Г. Н. Крюкова, В. Н. Коломийчук, Е. Г. Аввакумов, И. А. Паули, О. В. Андрюшкова, В. А. Полубояров, А. Я. Розовский, В. Ф. Третьяков.* Monolith perovskite catalysts of honeycomb structure for fuel combustion. //In: Preparation of Catalysts VI. Sci. Bases for the preparation of Heterogeneous Catalysts. Elsevier Science. Editors: G. Poncelet, J. Martevs, B. Delmon, P.A. Jacobs, P.G. Range. Amsterdam, 1995, p. 637-645.

11. *В. А. Садыков, Л. А. Исупова, С. В. Цыбуля, С. В. Черепанова, Г. С. Литвак, Е. В. Бургина, Г. Н. Кустова, В. Н. Коломийчук, В. П. Иванов, Е. А. Паукштис, А. В. Головин, Е. Г. Аввакумов.* Effect of mechanical activation on the real structure and reactivity of iron (111) oxide with corundum-type structure. //J. of Solid State Chem., V. 123, No 2, 1996, p. 191-202.

12. *Л. А. Исупова, В. А.Садыков, С. Ф. Тихов, О. Н. Кимхай, О. Н. Коваленко, Г. Н. Кустова, И. А. Овсянникова, З. А. Довбий, Г. Н. Крюкова, А. Я. Розовский, В. Ф. Третьяков, В. В. Лунин.* Monoliths perovskite catalysts for environmentally benign fuels combustion and toxic wastes incineration. //Catalysis Today, V. 27/1-2, p. 249-256, 1996.

13. *L. A. Isupova, V. A. Sadykov, S. F. Tikhov, T. V. Telyatnikova, E. A. Brushtein, G. I. Storozhenko, N. V. Kosova, E. G. Avvakumov, A. Ya. Rozovskii, V. V. Lunin.* Highly porous monolith catalysts for environmental control and high-temperature industrial prosses. //Proc. Of the 8 th Int. Symp. On Heterog. Catalysis, Varna, Bulgaria, 5-9.10.1996, V.1, p.479-484.

14. *Н. В. Косова, Е. Т. Девяткина, Е. Г. Аввакумов, И. И. Гайнутдинов, А. Ю. Рогачев, Ю. Т. Павлюхин, Л. А. Исупова, В. А. Садыков.* Синтез и каталитические свойства феррита кальция со структурой перовскита I. Влияние природы исходных соединений на механохимический синтез феррита кальция. //Неорганические материалы, т. 34, No 4, с.478-484, 1998.

15. *С. Ф. Тихов, Л. А. Исупова, В. А. Садыков, А. Я. Розовский, В. В. Лунин.* Катализатор окисления оксида углерода и углеводородов. Патент No 2100067. Опубл. 27.12.1997. Бюл. 36.

16. *Л. А. Исупова, В. А. Садыков, Н. В. Косова, Е. Г. Аввакумов, Е. А. Бруштейн, Т. В. Телятникова.* Катализатор окисления аммиака. Патент No 2100068. Опубл. 27.12.1997. Бюл. 36.

17. *P. Ciambelli, V. Palma, S. F. Tikhov, V. A. Sadykov, L. A. Isupova, L. Lisi.* Catalytic activity of powder and monolith perovskites in methane combustion. //Catalysis Today 47 (1999) p. 199-207.

СД-12

18. *L. A. Isupova, V. A. Sadykov, S. V. Tsybulya, G. N. Kryukova, V. P. Ivanov, A. N. Petrov, O. F. Kononchuk.* Effect of a structural disorder on the catalytic activity of mixed La-Sr-Co-Fe-O perovskites. //React. Kinet. Catal. Lett., V.62 (1997) No 1, 129-136.

19. *Л. А. Исупова, В. А. Садыков, О. И. Снегуренко, Т. В. Телятникова, Е. А. Бруштейн, В. В. Лунин.* Катализатор окисления аммиака. Патент No 2117528. Опубл. 20.08.1998. Бюл. No23.

20. *В. А. Садыков, Е. А. Бруштейн, Л. А. Исупова, Т. В. Телятникова, А. А. Кирчанов, И. А. Золотарский, А. С. Носков, Н. Г. Кожевникова, В. Ю. Кругляков, О.И. Снегуренко, Ю. Н. Гиббадулин, А. А. Хазанов.* Разработка и применение двухступенчатой схемы окисления аммиака в производстве азотной кислоты с использованием сотовых катализаторов. //Химическая промышленность No 12 , 1997, стр. 33-38.

21. *L. A. Isupova, V. A. Sadykov, E. G. Avvakumov, N. V. Kosova.* Mechanical activation in the technology of high-temperature oxide catalysts. //Chemistry in successful development.V.6. No1-2 1998. P. 207-210.

22. *V. A. Sadykov, L. A. Isupova, N. N. Bulgakov.* Bulk/Surface defect structure and reactivity of some transition metal oxides as affected by the mechanical activation. //Chemistry in successful development.V.6. No1-2 1998. P.215-222.

23. *С. В. Цыбуля, Г. Н. Крюкова, Л. А. Исупова, А. И. Шмаков, С. В. Черепанова, В. А. Садыков.* Особенности формирования реальной структуры перовскитов состава $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ в области морфотропного перехода. //Структурная химия, т. 39, No 1, 1998, стр. 92-97.

24. *L. A. Isupova, G. M. Alikina, O. I. Snegurenko, V. A. Sadykov, S. V. Tsybulya.* Monolith honeycomb mixed oxide catalysts for methane oxidation. //Appl. Catal. B: Environmental 21 (1999) 171-181.

25. *Л. А. Исупова, И. С. Яковлева, С. В. Цыбуля, Г. Н. Крюкова, Н. Н. Болдырева, А. А. Власов, Г. М. Аликина, В. П. Иванов, В. А. Садыков.* Физико-химические и каталитические свойства перовскитов ряда $La_{1-x}Ca_xFeO_{3-y}$. //Кинетика и катализ, т.41, No 2, 2000, стр.1-6.

26. *L. A. Isupova, A. A. Budneva, E. A. Paukshtis, V. A. Sadykov.* Nature of the perovskites surface centers as studied by the Infrared spectroscopy of adsorbed NO test molecule. //J. of Molec. Catal. (в печати).

27. *L. A. Isupova, S. V. Tsybylya, G. N. Kryukova, N. N. Boldyreva, G. M. Alikina, V. P. Ivanov, V. A. Sadykov.* Real structure and catalytic activity of $La_{1-x}Ca_x\ FeO_{3-0.5x}$ perovskites. // In ECSSC'99, Мадрид, 1999, V.1, O4.

СД-13

КИНЕТИКА ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА КИСЛОРОДА ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ОСНОВЕ ZrO_2, ДОПИРОВАННЫХ ОКСИДАМИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Ищук В.П.

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург

Изучен изотопный обмен образцов твердых электролитов составов 0,91 ZrO_2 - 0,09 R_2O_3. В качестве оксидов редкоземельных элементов вводили Yb_2O_3, Er_2O_3, Dy_2O_3, Gd_2O_3. Гореловым В.П. синтезированы образцы в одинаковых условиях, измерена электропроводность этих образцов. Показано, что с увеличением радиуса иона допирующей добавки электропроводность твердых растворов уменьшается.

Скорости межфазного обмена кислорода твердых растворов в молекулярном кислороде изучены в диапазоне температур 1000-1173 К и давлении кислорода 1330 Па. Величины скоростей межфазного обмена кислорода твердых электролитов близки. Исключение составляют скорости обмена твердого электролита, допированного Dy_2O_3 , она в 2 раза ниже скоростей обмена остальных твердых растворов. Энергия активации процесса межфазного обмена всех образцов лежит в пределах 240 ± 25 кДж/моль. При 900^0 С изучена зависимость скорости межфазного обмена кислорода твердых растворов в O_2. Для твердых растворов с Er_2O_3 и Gd_2O_3 порядок зависимости скорости реакции от давления кислорода равен 0,57 ± 0,06, для электролитов с Yb_2O_3 и Dy_2O он составляет 0,7 ± 0,06.

При проведении опытов наряду с контролем концентрации O^{18} в газовой фазе при обмене контролировали концентрацию изотопа с массой 34 ($O^{16}O^{18}$). Это позволило рассчитать по методике Музыкантова В.С. скорости обмена трех типов – K_1, K_2 и K_3. Соотношение скоростей обмена разных типов в ходе опыта изменяется со временем.

Построены зависимости скоростей обмена K_1, K_2, K_3 на разных этапах от радиуса иона стабилизирующей добавки и установлены корреляции скоростей обмена K_2 и K_3 как с коэффициентами диффузии вакансий кислорода, так и дырок в объеме твердых электролитов.

СД-14

РОЛЬ АКТИВНОГО КОМПОНЕНТА В ВОЗНИКНОВЕНИИ КОЛЕБАНИЙ В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ СЕРОВОДОРОДА КИСЛОРОДОМ

Калинкин П.Н., Коваленко О.Н., Лапина О.Б., Кундо Н.Н.

Институт катализа им. Г. К.Борескова СО РАН, Новосибирск
E-mail: oven@catalysis.nsk.su

Актуальность создания новых эффективных технологий извлечения серы из сероводородсодержащих газов определяется ужесточением экологических норм к содержанию сернистых соединений в природных, топливных и выбросных газах. Проведение реакции окисления H_2S кислородом при температурах ниже точки росы серы гарантирует отсутствие уноса образующейся серы с реакционными газами, отличается простотой технологии и относительно невысокой стоимостью. Процесс окисления сероводорода в режиме конденсации серы является нестационарным. В ходе реакции образующаяся сера накапливается на поверхности катализатора, вызывая снижение его активности. Это приводит к необходимости периодической регенерации катализатора.

Ранее авторами была исследована реакция окисления H_2S кислородом в интервале температур 100-200°C на трех промышленных оксидных катализаторах (Fe-Cr-Zn, Cu-Cr-Al, V-Ti-Al) [1]. На основе термодинамического анализа возможности изменения фазового состава катализаторов под воздействием реакционной среды, сравнительной активности и селективности катализаторов выявлены закономерности, обуславливающие полное либо парциальное окисление H_2S. Глубокое окисление H_2S связано с наличием активного кислорода на поверхности катализатора, его удаление приводит к снижению активности, но увеличению селективности в отношении серы.

Согласно работам В.В. Поповского [2], активность катализаторов в реакциях глубокого окисления определяется прочностью связи кислорода с поверхностью катализатора. Исследованные в работе [1] катализаторы на основе хромитов переходных металлов Cu, Fe, Zn (КУ-16, ИКТ-12-8) являются активными катализаторами глубокого окисления. Однако, в условиях реакции происходит сульфидирование этих оксидов, которое приводит к удалению активного кислорода и, следовательно, к снижению активности и повышению селективности по выходу серы. Более высокую активность V-Al-Ti катализатора (ИК-27-40) можно объяснить тем, что оксиды ванадия и титана, активные в реакции окисления сероводорода, не сульфидируются в реакционной среде. Тем самым сохраняется активный кислород, который принимает участие в реакции. Реакционная способность слабосвязанного кислорода определяется степенью окисления металла. По данным термодинамического анализа степень окисления ванадия в оксиде ванадия зависит от отношения сера/кислород в реакционной среде. Можно предположить, что должна быть прямая корреляция между количеством слабосвязанного кислорода и селективностью катализатора. Селективность катализатора, содержащего оксид ванадия, будет зависеть от количества кислорода в реакционной смеси, что и наблюдается в эксперименте. Для V-Ti-Al катализатора было найдено, что селективность реакции опреде-

ляется отношением O_2/H_2S. При отношении $O_2/H_2S<1$ селективность реакции по сере близка к 100%. При более высоких значениях отношения O_2/H_2S селективность реакции по сере резко снижается. Кроме того, при соотношении $O_2/H_2S>2,5$ и T=120-190°C на данном катализаторе наблюдаются ранее не описанные периодические колебания скорости, состава продуктов и температуры в слое, связанные с периодическим окислением адсорбированной серы. Подобный процесс возможен для катализаторов, активный компонент которых не сульфидируется в реакции и содержит металл переменной валентности.

Для выяснения роли катализатора в возникновении автоколебательных процессов был проведен ряд экспериментов с ванадийсодержащими катализаторами. Условия реакции были взяты соответствующие диапазону колебаний на катализаторе ИК-27-40 (температура слоя катализатора 150-200°C, отношение $O_2/H_2S>2.5$). Сведения о составе испытанных катализаторов приведены в таблице.

Было установлено, что активность и колебательная способность ванадиевых катализаторов определяется концентрацией V_2O_5 в катализаторе. Катализаторы с низким содержанием V_2O_5 (2-5%) демонстрируют высокую активность и колебательный характер процесса окисления H_2S. На рисунке приведены динамические кривые зависимостей выхода SO_2 в % от концентрации превращенного H_2S и температуры в слое катализатора, характерные для колебательного режима.

Исходный состав и характеристики катализаторов

Марка катализатора	Исходный состав, %мас.	S_{BET}, $м^2/г$	Данные ЯМР о состоянии V(5+)[в]
ИК-27-40	3,5 V_2O_5, 35 Al_2O_3, 60 TiO_2	135	Td
АВК-10	10,8 V_2O_5, 86 Al_2O_3	160	Oh, $AlVO_4$
20% V-Ti[а]	20 V_2O_5, 80 TiO_2	33	Oh
V_2O_5 (о.с.ч.)	V_2O_5	6	кристаллический V_2O_5
4% V-Ti	3,46 V_2O_5, 96,5 TiO_2	39	Td
2% V-Ti	1,94 V_2O_5, 98 TiO_2	39	Td
4% V-Al	4 V_2O_5, 96 Al_2O_3	280	Td
12% V-Ti	12 V_2O_5, 88 TiO_2	39	-
АВК[б]	5 V_2O_5, 95 Al_2O_3	160	$AlVO_4$
8%V-Ti[б]	7,73 V_2O_5, 92 TiO_2	33	сильно искаженный Oh

[а] Катализатор приготовлен Зенковец Г.А. (ИК СО РАН).

[б] Катализаторы приготовлены отмывкой аммиачным раствором катализаторов с большим содержанием ванадия.

[в] Td - V(5+) в тетраэдрически координированном кислородном окружении, Oh - V(5+) в октаэдрически координированном кислородном окружении

СД-14

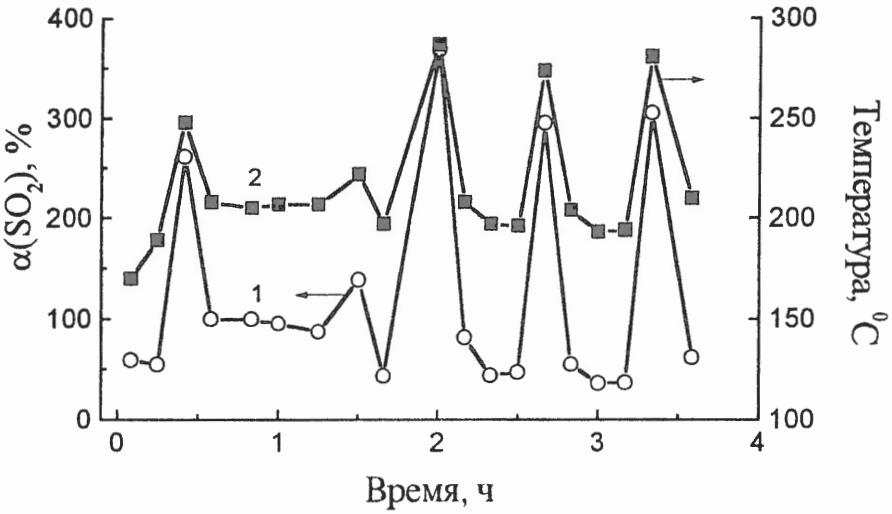


Рис. Динамические кривые выхода SO_2 в % от концентрации превращенного H_2S (1) и температуры в слое катализатора (2) при температуре исходной газовой смеси 120°C, концентрации сероводорода в исходной смеси 2 об.%, мольном отношении O_2/H_2S=4, времени контакта 0.2 с на катализаторе 4%V-Al.

Для катализаторов АВК-10 и 20%V-Ti наблюдается снижение конверсии H_2S в ходе реакции, сопровождающееся снижением выхода SO_2, и имеют место микроколебания выхода SO_2 и температуры в слое катализатора.

С помощью метода ЯМР было найдено, что V_2O_5 в катализаторах 2%V-Ti, 4%V-Ti и 4%V-Al находится на поверхности в виде изолированных частиц либо кластеров со степенью ассоциации ванадий-кислородных полиэдров, равной 1 или 2, а V(5+) имеет тетраэдрически координированное кислородное окружение. Селективность реакции в избытке кислорода на этих катализаторах сдвинута в сторону образования SO_2 и возможны автоколебательные явления. При увеличении концентрации V_2O_5 (катализаторы АВК-10 и 20%V-Ti) на поверхности образуются комплексы V(5+) в октаэдрически координированном кислородном окружении и кристаллиты V_2O_5, менее активные в реакции глубокого окисления. В ходе эксперимента вследствие блокирования адсорбируемой серой активных центров конверсия H_2S и селективность по выходу SO_2 снижается. При этом на фоне постоянного падения активности возможны небольшие колебания селективности. Катализаторы АВК и 8%V-Ti, полученные отмывкой, проявляют гораздо меньшую активность, и колебаний на них не наблюдается. По данным ЯМР они содержат $AlVO_4$ и возможно V_2O_5, прочно закрепленный в решетке TiO_2, соответственно. При переходе к кристаллическому V_2O_5 автоколебательных явлений не наблюдается.

Авторы выражают благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований (Грант № 98-03-32312а) за поддержку этой работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. O.N. Kovalenko, N.N. Kundo, V.M. Novopashina, V.M. Khanaev // React. Kinet. Catal. Lett.. 1998. V. 64. № 1. P. 129.
2. Поповский В.В. Закономерности глубокого окисления веществ на твердых окисных катализаторах. Дис. докт. хим. наук. - Томск, 1973. С. 64-127.

СД-15

ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ И МЕХАНИЗМА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ H_2S КИСЛОРОДОМ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

О.Н. Коваленко, Н.Н. Кундо, П.Н. Калинкин

Институт Катализа СО РАН, Новосибирск
E-mail: oven@catalysis.nsk.su

Окисление H_2S кислородом в газовой фазе по реакции

$$2H_2S + 2O_2 \rightarrow 2H_2O + 1/n\ S_n + SO_2 \qquad (1)$$

может протекать по-разному в зависимости от температуры, мольного соотношения O_2/H_2S и природы катализатора. Увеличение температуры, соотношения O_2/H_2S и применение катализаторов, обладающих малой энергией связи кислорода, приводит к увеличению доли полного окисления с образованием SO_2. Особенностью реакции является то, что энергия связи кислорода с поверхностью катализатора может уменьшаться в ходе реакции вследствие сульфидирования либо сульфатирования катализатора. Это приводит к снижению скорости реакции и увеличению доли парциального окисления [1]. Кроме того, в высокотемпературной области (при температурах выше точки росы серы), когда вся образующаяся сера находится в газовой фазе и выводится из зоны реакции, реакция окисления H_2S протекает в стационарном режиме. В низкотемпературной области (при температурах ниже точки росы серы) реакция протекает в нестационарном режиме, так как образующаяся сера адсорбируется на поверхности катализатора и активность катализатора снижается во времени. Температура перехода определяется содержанием сероводорода в газовой смеси. Например, при содержании H_2S в газовой смеси ≤2 об.% критической температурой является 200°C [2].

Кинетика реакции окисления сероводорода кислородом в стационарных условиях на оксидном Fe-Cr-Zn катализаторе была подробно изучена Алхазовым [3, 4] при содержании сероводорода в газовой смеси 1-9 об.% и температурах 250-300°C. Была предложена схема последовательности стадий, основанная на параллельно-последовательном протекании реакции (рис.1). Согласно схеме, SO_2 может образовываться как по реакции прямого окисления H_2S кислородом параллельно реакции образования элементной серы, так и последовательно по реакции окисления элементной серы.

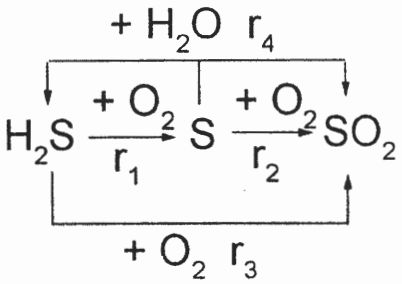


Рис. 1 Схема последовательности стадий реакции окисления H_2S кислородом при температурах выше точки росы серы на катализаторе Fe_2O_3-ZnO-Cr_2O_3.

При исследовании реакции окисления H_2S кислородом на оксидных катализаторах при температурах ниже точки росы серы хроматографически в процессе реакции авторами [5] было обнаружено присутствие полисульфидов. Было сделано предположение, что полисульфиды являются промежуточными продуктами реакции, из которых образуется сера по реакции

$$(HS_{n+8}^-)_{адс} \rightarrow S_8\downarrow + (HS_n^-)_{адс} \qquad (2).$$

СД-15

При температурах до 200°С элементная сера находится в основном в виде молекул S_8 [1]. Формы серы с меньшим содержанием атомов являются значительно менее устойчивыми в этих условиях. Для их образования требуются более высокие энергии активации, чем для образования молекул S_8 вследствие эндотермичности этих реакций, поэтому образование S_8 является наиболее выгодным маршрутом. Но образование возможно только при накоплении в молекулах-предшественниках достаточного количества атомов серы. Это утверждение косвенно подтверждает наблюдаемый эффект обнаружения полисульфидов в продуктах реакции.

Однако, для подтверждения предположения, что полисульфиды являются промежуточными продуктами при окислении H_2S кислородом, необходимо принять во внимание возможность образования полисульфидов при взаимодействии серы с сероводородом по реакции:

$$H_2S + S_n \leftrightarrow H_2S_n \qquad (3).$$

Согласно данным [6], процесс установления равновесия между сероводородом, серой и полисульфидами составляет несколько часов. В то же время на катализаторе этот процесс может существенно ускоряться.

В настоящей работе в условиях «in situ» проведены проверка возможности формирования полисульфидов в реакционной среде, выяснение их влияния на характер протекания реакции и состав продуктов и уточнение схемы последовательности стадий реакции окисления H_2S кислородом на оксидных катализаторах при температурах ниже точки росы серы. В качестве модельного катализатора был использован промышленный катализатор ИК-27-40, имеющий состав (мас.%): $0.5CaO/5V_2O_5/30Al_2O_3/64.5TiO_2$.

На рис. 2 представлены хроматограммы полисульфидов, обнаруженных «in situ» при окислении H_2S кислородом по реакции (1) и при взаимодействии H_2S с элементной серой по реакции (3). Сравнение площадей этих двух пиков показывает, что количество полисульфидов, образующихся по реакции (1) в 5-6 раз превышает количество полисульфидов, которое получается по реакции (3). Таким образом, полисульфиды образуются в ходе реакции окисления H_2S кислородом и являются промежуточными продуктами, из которых образуется элементная сера.

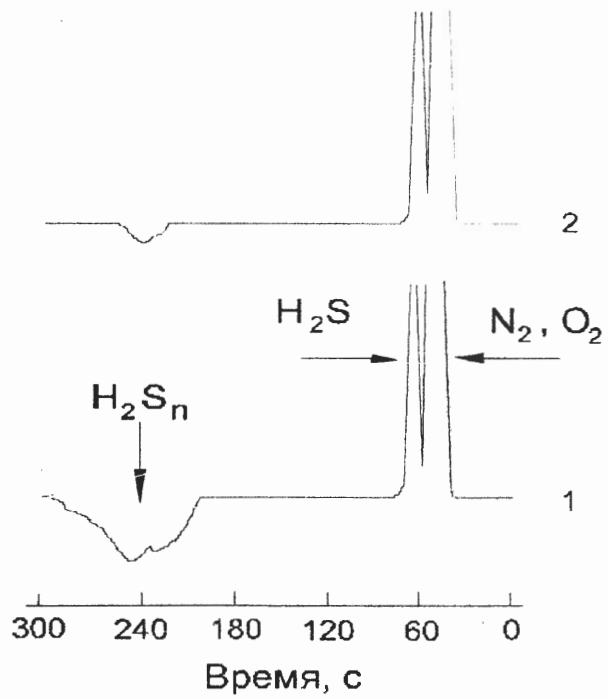


Рис. 2 Хроматограммы полисульфидов, полученных «in situ» при окислении H_2S кислородом (1) и при взаимодействии H_2S с элементной серой (2) на катализаторе ИК-27-40.
Условия эксперимента: реакцию (1) проводили на модельной газовой смеси, содержащей 1 об.% H_2S, а также O_2 и N_2 при соотношении $O_2/H_2S=5$ и температуре исходной газовой смеси 120°С; реакцию (2) проводили на модельной газовой смеси (об.%): $0.25S_1 + 10O_2$ в гелии при температурах 155 и 175°С.

В таблице приведены результаты изучения реакций окисления серы кислородом и сероводорода кислородом. Предварительно проведенными опытами показано, что на катализаторе

образуется только SO_2 (образование SO_3 не наблюдается). Из данных таблицы видно, что скорость окисления элементной серы кислородом даже в большом избытке последнего пренебрежимо мала в температурном интервале 120 - 180°С, тогда как при окислении сероводорода степень превращения H_2S в SO_2 ≥95%, начиная с температуры исходной газовой смеси 120°С. Таким образом, при окислении H_2S кислородом на оксидных катализаторах в интервале температур 100-200°С стадией образования диоксида серы из паров элементной серы можно пренебречь.

Следует отметить, что реакция образования SO_2 при взаимодействии элементной серы с парами воды по реакции:

$$1/8S_8 + H_2O \leftrightarrow H_2S + SO_2 \qquad (4)$$

не будет иметь существенного значения вследствие практически полного смещения равновесия в сторону образования серы при температурах до 200°С [6].

ТАБЛИЦА

Окисление элементной серы и сероводорода кислородом

Температура, °С	Степень превращения серы в SO_2, % Состав газовой смеси (об.%): 0.25S + 10 O_2 в гелии	Степень превращения H_2S в SO_2, % Состав газовой смеси (об.%): 1H_2S + 5 O_2 в гелии
120	0	95
135	0	98
155	<10	100
165	<10	100
175	<10	100
185	48	100
190	70	100
250	90	100
275	95	-

Таким образом, для процесса окисления H_2S кислородом на оксидных катализаторах при температурах ниже точки росы серы можно предложить следующую схему:

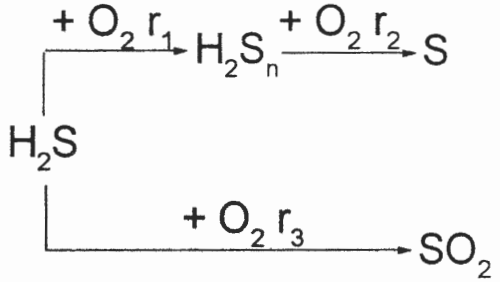


Рис. 3. Схема последовательности стадий реакции окисления H_2S кислородом при температурах ниже точки росы серы на оксидных катализаторах.

На оксидных катализаторах, которые не сульфидируются в реакции [1], сохраняется активный кислород [7], и в смесях с избытком кислорода реакция протекает в основном по пути r_3. Снижение концентрации кислорода в реакционной смеси уменьшает количество центров, которые содержат активный кислород связанный с высшими валентными состояниями переходных металлов, что приводит к уменьшению вклада реакции прямого окисления по пути r_3.

Авторы выражают благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований (Грант № 98-03-32312а) за поддержку этой работы.

СД-15
ЛИТЕРАТУРА

1. O.N. Kovalenko, N.N. Kundo, V.M. Novopashina, V.M. Khanaev // React. Kinet. Catal. Lett. 1998. V. 64. № 1. P. 129.
2. Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Schwefel. Weinheim: Verlag Chemie, 1953. Bd. IX. 372 S.
3. Т.Г. Алхазов Н.С. Амиргулян Сернистые соединения природных газов и нефтей. М.: Химия, 1989. 152 С.
4. Т.Г. Алхазов, А.И. Кожаров, И.М. Мирзоев // Ж. прикл. химии. 1991. Т. 64. № 1. С. 261-264.
5. О.Н. Коваленко, Н.Н. Кундо // Химия в интересах устойчивого развития 1999. Т.7. С. 397-409.
6. В.Р. Грунвальд Технология газовой серы. М: Химия, 1992. 272 С.
7. Поповский В.В. Закономерности глубокого окисления веществ на твердых окисных катализаторах. Дис. ... докт. хим. наук. - Томск, 1973. С. 64-127.

СД-16

ГЛУБОКОЕ И ПАРЦИАЛЬНОЕ ОКИСЛЕНИЕ СПИРТОВ НА ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Курина Л.Н., Осипова Н.А., Давыдов А.А.

Томский государственный университет, Томск, 643050, пр. Ленина,36, факс: (3822)415585, e-mail: galanov@xf.tsu.tomsk.su

Выяснение взаимосвязи между строением органических соединений и закономерностями их каталитических превращений является одной из главных проблем катализа. Чтобы уточнить механизм окисления низших спиртов и выяснить причины различной селективности в этих процессах проточно-циркуляционным методом изучено окисление метанола, этанола и изопропанола на Cr_2O_3, MoO_3 и хром-молибденовом катализаторе(Cr-Mo-O). Методом ИК - спектроскопии выяснена роль различных поверхностных форм в образовании продуктов окисления. Метод температурно – программируемой десорбции (ТПД) с хроматографическим анализом продуктов использован для выявления адсорбированных форм и установления направления их превращения.

Для Cr-Mo-O и MoO_3 характерно высокоселективное окисление низших первичных спиртов C_1-C_3 в альдегиды, но MoO_3 проявляет малую активность в этих процессах. Изопропанол на обоих катализаторах преимущественно дегидратируется с образованием пропилена.

Относительная реакционная способность спиртов (ОРС) в отношении окисления и дегидратации на MoO_3 и Cr-Mo-O возрастает с увеличением молекулярной массы спирта, в том же ряду падает избирательность катализаторов по альдегиду или ацетону. Скорости окисления и дегидратации на этих катализаторах изменяются симбатно с энергией связи С-Н у α- углеродного атома алкильной группы. В том же ряду реакционной способности спиртов наблюдается возрастание теплот процесса $Q = Q_{RO} - Q_{RHOH}$, что указывает на участие поверхностного кислорода катализатора в стадии, определяющей скорость , и на протекание реакции по стадийному механизму.

Методами ИКС и ТПД установлено образование двух типов поверхностных соединений (ПС) на катализаторах избирательного окисления: алкоголятное и альдегидоподобное (табл.).

Показано, что обе формы адсорбированного спирта принимают участие в образование альдегида. Наблюдавшиеся в небольших количествах при адсорбции спирта выше 300 ^{0}C окисленные формиатные структуры ведут к образованию продуктов глубокого окисления.

В отличие от MoO_3 и Cr-Mo-O, оксид хрома в области температур выше 275 ^{0}C ведет полное окисление всех спиртов, при более низких температурах с заметными скоростями протекает мягкое и глубокое окисление. Глубокое окисление спиртов обеспечивается превращением формиатно - карбоксилатных ПС, разрушающихся с образованием оксидов углерода. Парциальное окисление, играющее заметную роль при 225-280 ^{0}C, протекает с участием поверхностных алкоголятов, связанных с поверхностью менее прочно, чем карбоксилаты.

Данные термодесорбции по увеличению скорости разложения окисленных структур на Cr_2O_3 в присутствии кислорода в реакционной смеси указывает на то, что скорость глубокого окисления определяется скоростью взаимодействия формиатно - карбоксилатных поверхностных соединений с молекулярным кислородом, т.е. полное окисление протекает по ассоциативному механизму. ОРС спиртов в глубоком

окислении на Cr_2O_3 изменяется в ряду: $C_2H_5OH<C_3H_7OH<CH_3OH$. Увеличение скорости образования оксидов углерода из метанола, по сравнению с этанолом, может быть связано с образованием разных окисленных структур: формиатных – при адсорбции метанола, и ацетатных – отличающихся большей термостабильностью и трудностью разрыва С-С связи у атома этанола. При адсорбции изопропилового спирта образуется два типа окисленных структур – поверхностные формиаты и ацетаты, вследствие чего по ОРС он занимает среднее положение.

Таблица

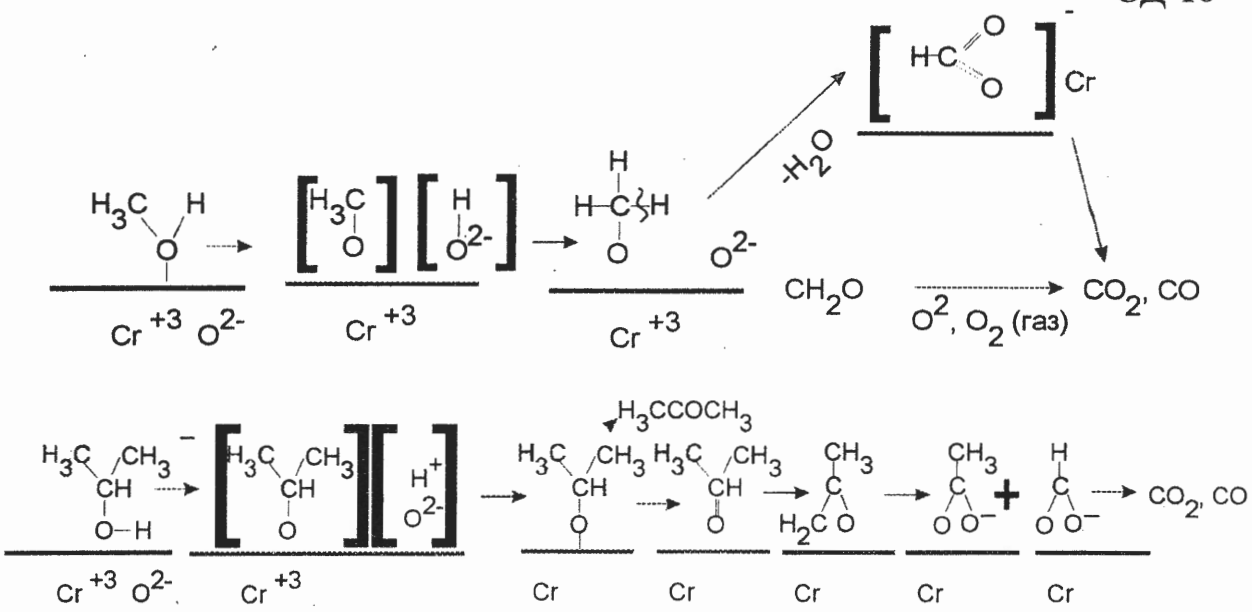
Формы адсорбции спиртов на Cr-Mo-O катализаторе

Спирт	Область термодесорбции, ^0C	Продукты	ν, $см^{-1}$	Отнесение п.п.	Структура
CH_3OH	150-170	CH_3OH, H_2O	1080 1380,1470 2865,2970	ν CO δCH_3 $\nu_{S,as}CH$	алкоголяты металла
C_2H_5OH	130-160	C_2H_5OH, C_2H_4O, H_2O	1100 1360,1460 2900,2950 2990	ν CO δCH_3 $\nu_{S,as}CH$	алкоголяты металла
$(CH_3)_2CHOH$	170-200	$(CH_3)_2CHO$, CH_3COCH_3 C_3H_6, H_2O	1100 1340,1390 1470 2900,2950 2990	ν CO δCH_3 $\nu_{S,as}CH$	
CH_3OH	280-300	CH_2O, (следы)	1280	$\nu_{c=o}$	
$(CH_3)_2CHOH$	250-270	CH_3COCH_3	1280 2860	$\nu_{c=o}$ $\nu_s CH$	
C_2H_5OH	240-260	C_2H_4O	1280 1390	$\nu_{c=o}$ δCH_3	
CH_3OH (Тад.=573К)	350	CO, CO_2	-	-	поверхностные формиаты
C_2H_5OH	-	-	1440,1560	$\nu_{s,as}COO^-$	поверхностные цетаты
$(CH_3)_2CHOH$	-	-	-	-	-

ИК - спектроскопически установлено превращение поверхностных алкоголятов в формиаты и карбоксилаты, в этих процессах принимает участие адсорбированный кислород поверхности оксида.

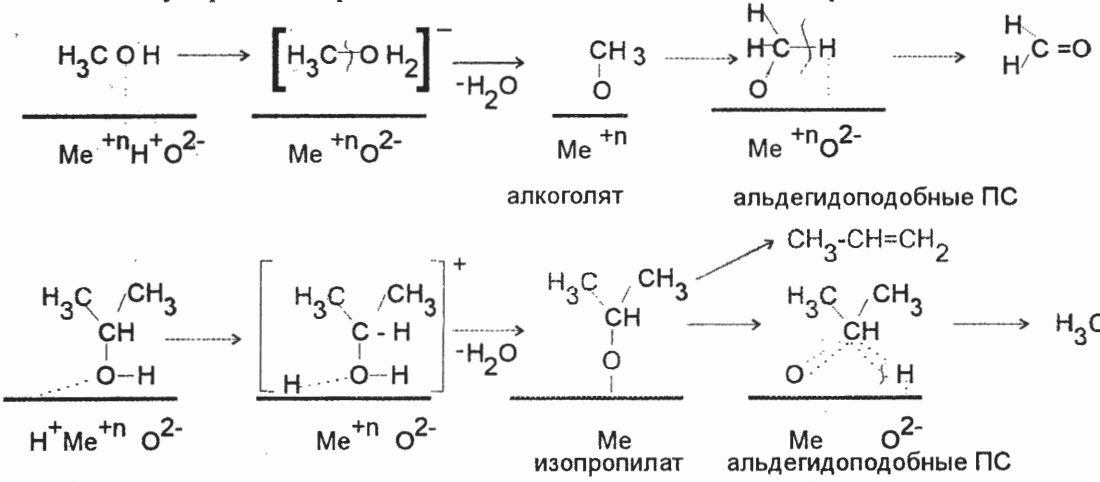
Таким образом, установлены различия в формах адсорбции спиртов и характер их превращения на поверхности катализаторов парциального окисления (Cr–Mo-O, MoO_3) и полного (Cr_2O_3) окисления. Полученные результаты позволяют представить следующие схемы окисления спиртов на Cr_2O_3 : CH_3OH, C_2H_5OH.

СД-16



Активация спирта на Cr_2O_3 происходит с гетеролитическим разрывом ОН связи и стабилизацией CH_3O^- в (случае метанола) на льюисовских кислотных центрах Cr^{3+}. Определяющую роль в этом превращении играют свойства поверхностного кислорода, облегчающего отрыв водорода.

На катализаторах парциального окисления (Cr–Mo-O, MoO_3) механизм окисления низкомолекулярных спиртов CH_3OH, C_2H_5OH может быть представлен схемой:



Обнаруженное ИК-спектроскопически, по абсорбции аммиака, наличие бренстедовских кислотных центров на поверхности катализаторов парциального окисления отличается от катализаторов глубокого окисления. Адсорбция спиртов на бренстедовских кислотных центрах ведёт к протонированию спирта. Освобождение поверхностного кислорода O^{2-} десорбцией H_2O и слабосвязанных молекул спирта ведёт к образованию на льюисовских кислотных центрах поверхности алкоголятных структур, которые далее через структуры типа альдегида превращаются в альдегиды. Возрастание ОРС спиртов в парциальном окислении с ростом молекулярной массы связано с уменьшением энергии разрыва С – Н связи в молекулах изученного ряда спиртов.

СД-17

РАЗВИТИЕ И СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ОКСИДНЫХ МЕДНО-ХРОМОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Новопашина В.М., Коваленко О.Н., Анисифоров Г.И., Алиновская Л.И, Кундо Н.Н.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск
E-mail: oven@catalysis.nsk.su

Систематическое изучение каталитической активности простых и сложных оксидов переходных металлов IV периода в реакциях глубокого окисления, проведенное В.В. Поповским с сотрудниками в 60-70-е годы, позволило определить ряды активности оксидов [1]. На основании полученных результатов ими был синтезирован один из первых промышленных катализаторов полного окисления - ИК-12-1 (CuO/γ-Al_2O_3) [2].

Однако, позднее было установлено, что при наличии в выбросных газах кислых каталитических ядов (соединения серы и хлора) катализаторы на основе простых оксидов переходных металлов IV группы дезактивируются [3]. В то время как катализаторы на основе сложных оксидов, например, хромитов, несколько уступая по активности, обладают высокой стойкостью к каталитическим ядам [4, 5]. Наиболее активным является $CuCr_2O_4$. Лабораторные испытания показали высокую ядостойкость медно-хромовых катализаторов. Она оказалась настолько высокой, что эти катализаторы были рекомендованы для процессов глубокого и селективного окисления H_2S кислородом при температуре 130-300^{0}C, объёмной скорости 3000-10000 ч$^{-1}$ [6].

Были разработаны технологии приготовления катализаторов на основе $CuCr_2O_4$: пропиточная - катализатор ИК-12-2 [7] и смешения - ИКТ-12-8 [8]. Реализация этих технологий на АО «Катализатор» позволила использовать их в промышленности.

С использованием катализатора ИК-12-2 были проведены опытно-промышленные испытания по окислению выбросных газов процессов выпарки щелоков сульфатного производства целлюлозы на Селенгинском ЦКК.

Очищаемым газом была парогазовая смесь выпарной станции «Розенлев». Состав парогазовой смеси приведен в таблице 1. Содержание компонентов парогазовой смеси изменялось в пределах, представленных в таблице 1, в зависимости от технологического режима работы выпарной станции. Для обеспечения полного окисления примесей парогазовая смесь в 1.5 раза разбавлялась воздухом.

Было найдено, что температура зажигания смеси равна 190-210°C. Время выхода катализатора на стационарный уровень активности - около 20 часов. Результаты испытаний по очистке парогазовой смеси от H_2S, CH_3SH, CH_3OH, $(CH_3)_2S$ $(CH_3)_2S_2$ при температуре печи 200-250°C, объемных скоростях 1500-3000 час$^{-1}$ представлены в таблице 2.

Процесс каталитического дожигания отходящих газов установок производства серы с использованием катализатора ИК-12-2 и ИКТ-12-8 был опробован на опытно-промышленной установке Рязанского завода Института «ГИНЦВЕТМЕТ», на промышленных установках ПО «Оренбурггаззавод» и Мубарекского ГПЗ. Установка на ПО «ОГЗ» проработала без перегрузки катализатора 1.5 года. При содержании в исходной газовой смеси около 1 % H_2S, COS, CS_2, 1-2 % CO и H_2, а также паров серы и углеводородов, температуре в печи 450-500^{0}C, объёмной скорости 40000 ч$^{-1}$ на катализаторе ИКТ-12-8 происходило полное окисление H_2S, среднее значение COS в газах до окисления - 0.18 % об., после окисления - 0.06 % об., CO до окисления - 0.8 % об., после окисления в зависимости от режима 0-0.06 % об. Активность катализатора, отработавшего на промышленной установке ПО «ОГЗ» в течение 144 часов, была проверена в

модельной реакции окисления CO в присутствии SO_2. Стабильная степень окисления CO (через 50 часов работы) на исходном катализаторе составила 67%, а на отработанном на ПО «ОГЗ» -55%. Прокаливание при 700°C привело к увеличению активности в отработанном катализаторе на 20%, а в исходном на 8%. Таким образом, небольшое падение активности при работе в промышленных условиях полностью устраняется прогревом катализатора, что, по-видимому, связано с выжиганием горючих компонентов и разложением сульфатов.

На основании результатов опытно-промышленных испытаний планируется использование катализаторов для обезвреживания сернистых выбросов медного завода Норильского ГМК.

Таблица 1

Состав парогазовой смеси

Компонент	Содержание, об.%
пары воды	40-80
воздух	19-49
сероводород	0.1-3.0
метилмеркаптан (ММ)	0-1.5
диметилсульфид (ДМС)	0-0.1
диметилдисульфид (ДМДС)	0-0.01
метанол	0-0.4
фенол	0-0.1
скипидар	0-0.1

Таблица 2

Результаты испытаний пилотной установки обезвреживания парогазовой смеси на Селенгинском ЦКК. Катализатор ИК-12-2.

τ, [a] час	V, [a] $час^{-1}$	Содержание на входе, $г/м^3$					α, [a] %
		H_2S	CH_3SH	CH_3OH	$(CH_3)_2S$	$(CH_3)_2S_2$	
85	1800	нет	3.4	следы	0.0024	0.014	>99 всех в-в
109	2200	нет	15.4	следы	0.0024	0.029	>99 всех в-в
129	3000	нет	32.2	следы	0.0020	0.071	$\alpha_{ММ}$=97
							$\alpha_{ДМС}$=65
							$\alpha_{ДМДС}$=67
172	1500	85	10.3	следы	следы	следы	α_{H2S}>99
							$\alpha_{ММ}$=99.7

[a] τ - время работы, V - объемная скорость, α - степень превращения.

Введение более жестких требований к содержанию токсичных соединений Cr^{6+} вызвало необходимость разработки способов удаления остаточных количеств Cr^{6+} из катализатора. Учитывая ПДК по Cr^{6+} [10] и катализаторной пыли [11], содержание Cr^{6+} в катализаторе не должно превышать 0.2 мас.%.

Были проверены различные способы удаления Cr^{6+} из катализатора.

Способ 1. Введение восстановителя на стадиях приготовления растворов, пропитки и смешения (таблица 3). Из данных таблицы 1 видно, что в результате происходит прак-

тически полное восстановление Cr^{6+} до Cr^{3+}. Однако, последующее прокаливание приводит к образованию вторичного Cr^{6+} за счет окисления Cr^{3+} кислородом воздуха.

Таблица 3

Содержание Cr^{6+} в катализаторе ИКТ-12-8 при введении восстановителя на стадии приготовления по способу 1 и после обработки по способу 3 по данным химического анализа

Содержание Cr^{6+}, мас.%		
Способ 1		Способ 3
после сушки	после прокаливания	
0.18	2.7	0.2

Способ 2. Обработка готового продукта водными растворами, в том числе содержащими восстановители, позволяет удалить Cr^{6+} до необходимого уровня. Однако, этот способ нетехнологичен из-за образования вредных хромсодержащих стоков.

Учитывая недостатки способов 1 и 2, был разработан способ обработки готового катализатора восстановителем, который позволяет избежать образования стоков и вредных газовых выбросов. Результаты экспериментов представлены в таблице 1. Как видно из результатов таблицы 1, способ 3 позволяет снизить содержание Cr^{6+} в катализаторе до требуемых норм.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. В.В. Поповский Закономерности глубокого окисления веществ на твердых окисных катализаторах. Дис. ... докт. хим. наук. - Томск, 1973. С. 64-127.
2. А.с. 256736 СССР, 1969.
3. P.G.Tsyrulnikov, O.N.Kovalenko, L.L.Gogin, T.G.Starostina, A.S.Noskov, A.V.Kalinkin, G.N.Krukova, S.V.Tsybulya, E.N.Kudrya, A.V.Bubnov. // Appl. Catal. A: General. 1998. V. 167. P. 31.
4. А.Д.Симонов. // Химия в интересах устойчивого развития. 1998. Т. 6. С. 277.
5. Н.Н.Кундо. // Химия в интересах устойчивого развития. 1999. Т. 7 С 265.
6. Патент 2142906 Россия, 1999.
7. А.с. 533391 СССР, 1976.
8. А.с. 1583350 СССР, 1990.
9. Вредные вещества в промышленности. Под ред. Н.В. Лазарева. Л.: Химия, 1977. Т. 3. С.486.
10. ТУ 6-09-5510-89 «Катализатор алюмомеднохромовый (ИКТ-12-8)».

СД-18

СЕРОУСТОЙЧИВЫЕ ЦЕОЛИТНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ СЕЛЕКТИВНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКСИДОВ АЗОТА УГЛЕВОДОРОДАМИ

С.Н.Орлик, В.Л.Стружко, М.Г.Марценюк-Кухарук, В.А.Остапюк, Т.В.Миронюк

Институт физической химии им. Л.В.Писаржевского НАН Украины, 03039 Киев, Украина, факс: (044)265 62 16; E-mail: ipcukr@sovam.com

Сероустойчивые катализаторы необходимы для достижения прогресса в промышленном использовании СКВ-прцесса (NO_x-C_nH_m/O_2). В настоящей работе представлены результаты сравнительного исследования модифицированных природных и синтетических морденитов и пентасилов в процессе СКВ NO_x-C_1,C_3-C_4-углеводородами (УВ), влияния диоксида серы на процесс, а также кислотных свойств катализаторов методами ТПДА и ИК-спектроскопии с целью разработки активных сероустойчивых катализаторов.

Показано, что диоксид серы практически не влияет на селективное восстановление NO пропан-бутановой смесью на Н-формах синтетических и предварительно рекатионированных природных морденитах, тогда как существенно тормозит процесс восстановления на Cu-, Co-, Cr- замещенных и Pd-содержащих морденитах [1].

Методами ТПДА и ИК-спектроскопии показано, что существует корреляция между кислотностью морденитов и их активностью в СКВ-процессе. Уменьшение концентрации сильных кислотных центров Бренстеда при переходе от водородной к медьзамещенной форме как синтетических, так и природных морденитов, приводит к снижению активности катализаторов, что подтверждает роль сильных В-центров в этой реакции.

При химическом модифицировании образцов морденитсодержащей породы, которое включало стадии кислотной обработки 0,25-0,5 н растворами серной кислоты, рекатионирование и последующее декатионирование, увеличивается концентрация сильных кислотных центров и, как результат, увеличивается активность и сероустойчивость катализаторов в прцессе СКВ NO_x пропан-бутановой смесью [2]. При этом повышение активности катализаторов, более существенное в случае предварительного рекатионирования , симбатно уменьшению концентрации H_2SO_4. То есть для катализа важно как увеличение эффективного диаметра каналов природного морденита [3] и определенная степень деалюминирования, так и определенная локализация В-центров морденита, которая достигается именно при рекатионировании образцов морденитсодержащей породы.

С другой стороны [4] известно, что обработка морденитсодержащей породы растворами серной кислоты затрудняет извлечение из породы катионов щелочно-земельных металлов, а введение этих катионов в цеолиты изменяет силу и концентрацию кислотных центров [5]. Поэтому мы ввели катионы щелочно-земельных металлов и магния в водородные формы синтетических морденитов и пентасилов и изучили влияние этих катионов (в первую очередь кальция) на активность и сероустойчивость полученных катализаторов в процессе СКВ NO_x-C_3-C_4-УВ [6]. Данные о наиболее активных катализаторах этой серии приведены в таблице. Видно, что допирование Н-форм цеолитов (пентасилов и морденитов) катионами щелочно-земельных металлов и магния значительно повышает их активность и устойчивость к действию SO_2 в процессе СКВ оксидов азота углеводородами.

СД-17

Таблица. Активность модифицированных морденитов и пентасилов в реакции СКВ NO-C_3-C_4-углеводородами
(0.05% NO+0.09% C_3-C_4+5% O_2+(0.015-0.024)% SO_2+Ar; V=6000 $ч^{-1}$)

Катализатор (Si/Al)	Конверсия NO,% / T,^{0}C достижения		
	без SO_2	в присутствии SO_2	после SO_2
НМ (6.0)	72/343	53/385	
НМ(12.8)	80/350	73/350	
$НМ_{ПР}$ (6.3)	52/360	54/400	
CaНМ (6.0)	83/350	80/380	83/360
CaНЦВК (29.0)	75/350	67/350	78/350
CaНЦВМ (17.7)	82/308	75/360	84/360
MgНЦВН(18.5)	54/363	50/360	55/364
BaНЦВН(18.5)	50/350	52/390	56/350
SrНЦВН(18.5)	50/360	56/360	57/365

Высокая активность Ca-H-форм морденитов в присутствии SO_2 может быть связана с тем, что оксиды серы не хемосорбируются на кислотных центрах морденитов [7], а возможная адсорбция SO_2 на катионах кальция не может повлиять на активность катализатора, так как катионы Ca^{2+} не являются активными центрами. Активность катализаторов после работы в присутствии SO_2 становится даже несколько выше, что может быть связано с образованием соответствующих сульфатов, которые являются твердыми суперкислотами и активно катализируют СКВ-процесс.

ЛИТЕРАТУРА

1. Орлик С.Н., Стружко В.Л., Марценюк-Кухарук М.Г. и др., Теорет. и эксперим. химия, 35 (1999) 119.
2. Стружко В.Л., Орлик С.Н., Марценюк-Кухарук М.Г. и др., Там же, 35 (1999) 125.
3. Struzhko V.L., Orlik S.N., Bobonich F.M., Polish J.Environ.Stud.,6 (1997) 45.
4. Бобонич Ф.М., Манза И.Ф., Патриляк К.И. и др., Минерал.журн.,17 (1995) 85.
5. Химия цеолитов и катализ на цеолитах /Под ред. Дж.Рабо.-М.:Мир,1980.
6. Orlik S., Struzhko V., Martsenyuk-Kukharuk M., 5th Int. Seminar on Catalytic DENOX.-Lublin, Poland, 8-10 Oct.,1999.-P.26-27.
7. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники.-М.:Химия, 1984.

СД-19

ГЕНЕЗИС НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ Pd и P-Mo-V ГПК В УСЛОВИЯХ РЕАКЦИИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ ОКСИДА УГЛЕРОДА

Павлова С.Н., Кузнецова Л.И., Бредихин М.Н.
Институт катализа им. Г.К.Борескова

Fax: 7(3832)343056, E-mail: pavlova@catalysis.nsk.su

Разработка и исследование катализаторов низкотемпературного окисления оксида углерода являлось одним из направлений исследований лаборатории экологического катализа, руководимой В.В. Поповским. Работы в этой области, связанные как с прикладными задачами по созданию высокоэффективных катализаторов, так и с фундаментальными исследованиями механизма реакции не потеряли своей актуальности и в настоящее время.

Нанесенные катализаторы на основе комплексов Pd и $Na_5H_2PMo_8V_4O_{40}$ гетерополикомплексов (ГПК) являются эффективными катализаторами окисления оксида углерода при 15-40°С и высокой влажности реакционной смеси (РС) /1-3/. В этих условиях они представляют собой гетерофазную систему, в которой, согласно данным ЯМР на ядрах ^{31}P и ^{51}V, образуется раствор ГПК в результате капиллярной конденсации паров воды в порах носителя. В то же время, палладий в виде $Pd(OAc)_2$, нерастворимого в воде, адсорбирован на поверхности носителя.

В настоящей работе для объяснения особенностей протекания реакции низкотемпературного окисления СО в присутствии этих сложных каталитических систем методом ИК-Фурье спектроскопии проведено сравнительное изучение образцов $Pd(OAc)_2$+ГПК/SiO_2(1) и $Pd(OAc)_2/SiO_2$ (2) в потоке РС и отдельных ее компонентов.

Катализаторы готовили по методике, описанной в /1/. ИК спектры СО, адсорбированного на катализаторе, регистрировали на ИК-Фурье спектрометре 1FS-113V (Bruker) с использованием проточной кюветы при температуре 25°С. На исходный образец в виде таблетки (10 мг/см^2, площадь 2см^2) подавали реакционную смесь, содержащую 1%СО в воздухе, которую при необходимости увлажняли или заменяли смесью 5% СО в азоте, кислородом, аргоном, водородом.

Формирование активной поверхности катализатора.

Обработка исходных образцов 1 и 2 реакционной смесью (РС) при 25°С, приводит к разложению ацетата палладия с образованием металлического палладия, при этом скорость этого процесса определяется влажностью газа и присутствием ГПК. Так, для образца 1, содержащего ГПК, во влажной РС восстановление $Pd(OAc)_2$ до металлического палладия, о чем свидетельствуют п.п. 2090 см$^{-1}$ и ряд п.п. в области 2000-1850 см$^{-1}$, происходит в течение 30-60 минут (рис.1), через промежуточные карбонильные комплексы, в том числе, характеризующиеся узкой интенсивной п.п. ~1934 см$^{-1}$. Неизменное положение этой узкой п.п. при значительных изменениях интенсивности и устойчивость этих комплексов к окислению кислородом, в отличие от СО, адсорбированного на частицах металлического Pd, позволяет полагать, что это индивидуальные комплексы, представляющие собой кластеры металлического Pd из нескольких атомов, в которых молекулы СО выступают в качестве мостиковых лигандов. В дальнейшем из этих кластеров происходит формирование более крупных частиц металлического палладия, для которых характерна зависимость положения п.п. карбонильных комплексов в области 2000-1850 см$^{-1}$ от степени заполнения поверхности СО (рис.2). В случае образца 2

процесс разложения соли протекает с образованием таких же комплексов, но значительно с

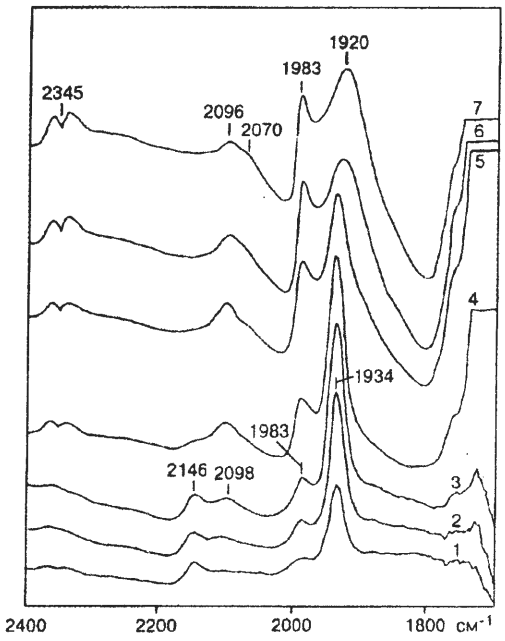


Рис.1. ИК-спектры адсорбированного CO после напуска влажной РС (1%CO в воздухе) на исходный образец 1 через 3, 5, 7, 10, 15, 24 и 75 минут (спектры 1-7, соответственно).

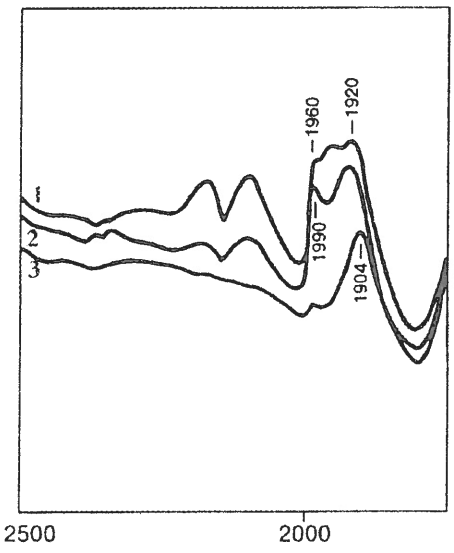


Рис.2. Спектры адсорбированного CO для образца 1 в смеси 5%CO в N_2(1), в РС - 1%CO в воздухе (2), в Ar (3).

большей скоростью (в течение ~ 5 минут). Необходимо также отметить, что время восстановления $Pd(OAc)_2$ во влажной РС для образца 1 совпадает с периодом индукции реакции окисления CO /1-2/. Длительная работа катализатора во влажной РС приводит к изменениям в спектрах, свидетельствующим об уменьшении доступной поверхности Pd, что подтверждают данные электронной микроскопии об увеличении размеров частиц Pd.

Механизм реакции и роль ГПК.

Скорость окисления CO при 30°C на образце 1 во влажной РС в 30-50 раз выше, чем на образце 2. При температуре ~ 30°C образец 2 не активен в реакции окисления CO вследствие блокирования поверхности палладия оксидом углерода (рис.3А). В спектре образца 1 (рис.3Б), предварительно обработанного влажным воздухом, уже через 40 секунд наблюдается п.п. 2345 $см^{-1}$, соответствующая CO_2, при этом отсутствуют какие-либо п.п., характерные для CO, адсорбированного на Pd. П.п. в области 1870-1990 $см^{-1}$, принадлежащие мостиковым комплексам $Pd_{мет}$-CO, появляются спустя 100 секунд и далее растут в интенсивности, причем в стационарном состоянии покрытие поверхности Pd для образца 1 меньше монослоя, о чем свидетельствует увеличение интенсивности п.п. как линейных, так и мостиковых карбонильных комплексов при переходе от РС, содержащей 1%CO в воздухе к смеси 5% CO в N_2 (рис.2). Наличие максимума скорости образования CO_2 на 2 минуте после напуска РС (рис.3) обусловлено

временем продувки кюветы ~1 минуты, в связи с этим можно полагать, что начальная скорость максимальна, а затем снижается до стационарного уровня. Такое изменение скорости выделения CO_2 на окисленном образце 1 (рис.3) характерно для традиционных нанесенных палладиевых катализаторов /4/, что свидетельствует о протекании реакции окисленияч CO на образующихся в процессе разложения исходного ацетата палладия частицах металлического палладия.

Высокая активность образца 1, вероятно, связана с тем, что ГПК способствует деблокированию поверхности металлического палладия оксидом

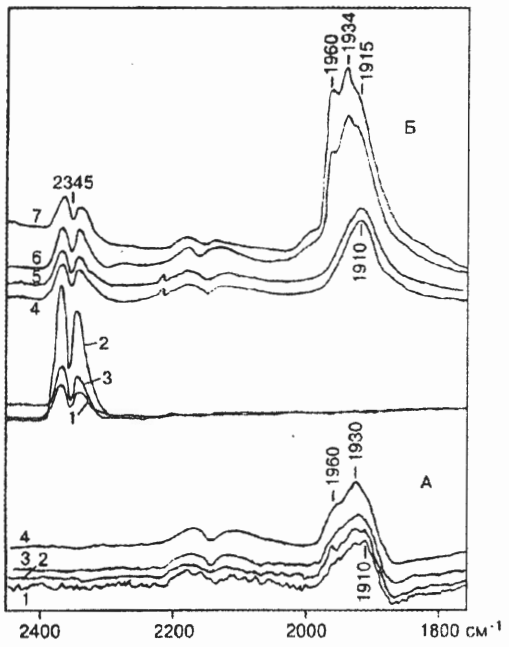


Рис.3. Изменение ИК-спектров адсорбированного CO после напуска влажной РС на образцы 1(Б) и 2(А), предварительно продутые влажным воздухом: А -1-4 через 50, 75, 100 сек и 9минут; Б - 1-6 через 40, 60,80, 100 сек, 2, 10, 20 минут.

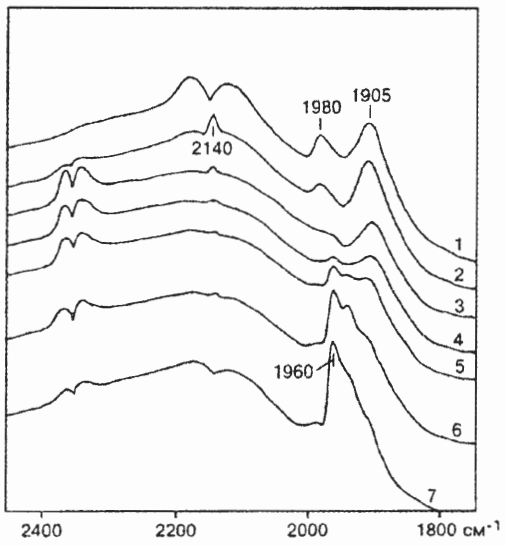


Рис.4. Изменение ИК-спектров адсорбированного CO после напуска влажной РС на образец 1, продутый влажной смесью 5%CO в N_2: 1 - во влажной смеси 5%CO в N_2, 2-7 через 1, 2, 3, 4, 5 и 36 минут.

углерода, в результате чего образование CO_2 наблюдается даже при напуске РС на образец с предварительно адсорбированным CO (рис.4). Можно полагать, что это происходит в результате протекания реакции по маршруту, известному для жидкофазной системы, с участием ГПК и комплексов как частично восстановленного Pd /1/, так и Pd^0:

$$[Pd^0_n(CO)_m] + ГПК + H_2O \rightarrow H_2ГПК + CO_2 + [Pd^0_n(CO)_{m-1}]$$
$$[Pd^0_n(CO)_{m-1}] + CO \rightarrow [Pd^0_n(CO)_m]$$
$$H_2ГПК + 1/2O_2 \rightarrow ГПК + H_2O$$

Осуществление этого маршрута приводит к снижению покрытия поверхности палладия CO и становится возможным окисление CO по маршруту с участием CO и кислорода, адсорбированных на металле:

СД-19

$CO_г + Pd_{мет} \rightarrow CO_{адс}$
$O_{2г} + Pd_{мет} \rightarrow 2O_{адс}$
$O_{адс} + CO_{адс} \rightarrow CO_{2г}$

ЛИТЕРАТУРА

1. Л.И.Кузнецова, С.Н.Павлова, Е.Г.Жижина, К.И.Матвеев, В.В.Поповский, В.А.Сазонов, А.В.Пашис, В.Б.Фенелонов, 5-й Межд. Симпозиум по связи между гомогенным и гетерогенным катализом. Сборник докладов, Новосибирск: Институт катализа, 1986, т.1, с.259.
2. С.Н.Павлова, Л.И.Кузнецова, К.И.Матвеев, В.А.Сазонов, В.В.Поповский, Е.Г.Жижина, В.Б.Фенелонов, В.Ю.Гаврилов, Кинетика и катализ, 1987, т.28, вып.2, с.373.
3. С.Н.Павлова, Р.И.Максимовская, Л.И.Кузнецова, Кинетика и катализ, 1991, т.32, вып.2, с.410.
4. Pavlova S.N., Sadykov V.A., Razdobarov V.A. and Paukshtis E.A. J. Cat., 161, 507-516 (1996)

СД-20

СОЗДАНИЕ КОМПЛЕКСНОЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНОГО ОКИСЛЕНИЯ РАКЕТНОГО ТОПЛИВА 1,1-ДИМЕТИЛГИДРАЗИНА В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ И ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

В.Н.Пармон, О.П.Пестунова, Г.Л.Елизарова, М.А.Керженцев, И.З.Исмагилов, В.А.Сазонов, В.В.Кузнецов, З.Р.Исмагилов

Институт катализа им. Г.К.Борескова СО РАН, Новосибирск, Лаврентьева 5, e-mail: zri@catalysis.nsk.su, oxanap@catalysis.nsk.su

Сокращение и конверсия оборонных производств сделали чрезвычайно актуальными вопросы разработки экологически безопасных и эффективных процессов утилизации жидких ракетных топлив. Одной из наиболее острых проблем является разработка процесса для утилизации 1,1-диметилгидразина (несимметричный диметилгидразин, НДМГ, гептил), представляющего собой чрезвычайно токсичное вещество. В настоящее время на территории РФ и СНГ достаточные мощности по утилизации НДМГ отсутствуют, так же как и технологии переработки, отвечающие экономическим и экологическим требованиям. В то же время решение проблем утилизации некондиционного НДМГ, обезвреживания производственных отходов, газовых выбросов и сточных вод, содержащих НДМГ, обезвреживания проливов НДМГ на почву и т.п. является чрезвычайно актуальной задачей.

В Институте катализа СО РАН разработан новый экологически безопасный метод обезвреживания отходов НДМГ путем полного каталитического окисления до безвредных продуктов (CO_2, H_2O, N_2). Для обезвреживания НДМГ и отходов, содержащих НДМГ, предложено использовать комбинацию методов окисления в реакторе с псевдоожиженным слоем катализатора [1, 2] и жидкофазного каталитического окисления следов НДМГ в скрубберных водах в узлах газоочистки [3, 4].

В настоящем сообщении представлены основные результаты исследования окисления НДМГ на гетерогенных катализаторах в газовой и жидкой фазах.

Первоначально для определения относительной активности различных катализаторов и определения температурной области протекания реакции эксперименты по окислению паров НДМГ проводили на лабораторной установке с проточным интегральным реактором, помещенным в трубчатую печь. Исходная концентрация паров

НДМГ составляла от 0,1 до 1,0 ммоль/л (0,2-2,2 об.%), интервал температур 150-350°С, загрузка катализатора 1-4 $см^3$, объемная скорость 10000-20000 $час^{-1}$.

Исследована реакция окисления паров НДМГ на различных твердых катализаторах: γ-Al_2O_3; $Cu_xMg_{1-x}Cr_2O_4/\gamma$-$Al_2O_3$, Pt/γ-Al_2O_3 и $Cu/(ZSM5+TiO_2+Al_2O_3)/Al_2O_3$-$SiO_2$. При температуре 300-325°С на всех катализаторах наблюдается практически полное окисление НДМГ (конверсия > 98%). Сравнение активности катализаторов при одинаковых условиях показало, что из исследованных катализаторов самую высокую активность проявил катализатор $Cu/(ZSM5+TiO_2+Al_2O_3)/Al_2O_3$-$SiO_2$. Конверсия НДМГ при 250°С на этом катализаторе (>95%) заметно выше, чем на других катализаторах (73-90%). Катализаторы показали высокую селективность по образованию из НДМГ молекулярного азота – выше 96%, селективность по NO_x не превышает 3.5%.

В безградиентном реакторе с виброожиженным слоем катализатора проведено исследование состава продуктов и кинетики окисления НДМГ на катализаторе $Cu_xMg_{1-x}Cr_2O_4/\gamma$-$Al_2O_3$, разработанном для процессов сжигания топлив и отходов в псевдоожиженном слое. Было обнаружено, что заметный рост конверсии до CO_2 начинается при температуре 200°С (рис. 1), а при температуре выше 300°С наблюдается практически полное окисление НДМГ до продуктов глубокого окисления CO_2, H_2O и N_2. В области температур 200-300°С в продуктах реакции, наряду с продуктами глубокого окисления, на хроматограммах было обнаружено до 14 пиков, отвечающих различным промежуточным соединениям, образующимся из НДМГ.

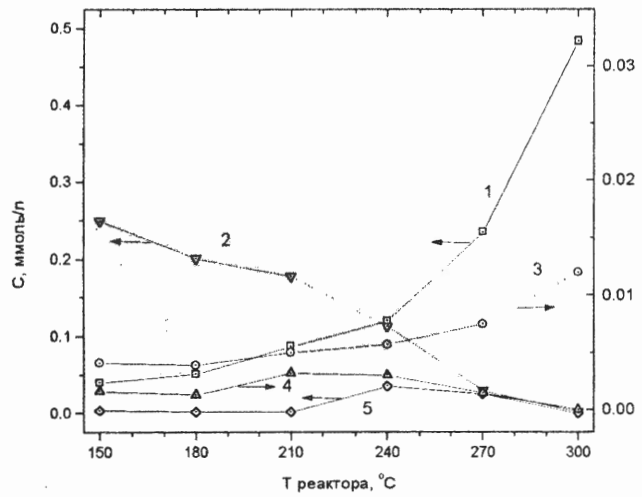


Рис. 1. Зависимость концентрации продуктов окисления НДМГ от температуры на катализаторе $Cu_xMg_{1-x}Cr_2O_4/\gamma$-$Al_2O_3$ при исходной концентрации НДМГ – 0,26 ммоль/л и объемной скорости 6000 $час^{-1}$: 1 – CO_2, 2- МДМГ, 3 – CH_4, 4 – НДМГ, 5 – диметиламин.

Идентифицированы: метан, диметиламин, 1,1-диметилгидразон формальдегида (метилендиметилгидразин-МДМГ). Предварительные данные показывают, что в со-

ставе продуктов могут присутствовать в небольших количествах этан, метанол, формальдегид и другие органические соединения.

Влияние исходной концентрации НДМГ на состав продуктов окисления показано на рис. 2. Видно, что при 300°С в интервале концентраций НДМГ 0-0,7 ммоль/л происходит практически полное превращение НДМГ по маршруту глубокого окисления, и концентрация CO_2 увеличивается пропорционально концентрации НДМГ. При дальнейшем увеличении концентрации НДМГ (выше 0,7 ммоль/л) эффективность окисления НДМГ до продуктов полного окисления снижается, и на выходе из реактора появляются в значительных количествах продукты парциального окисления.

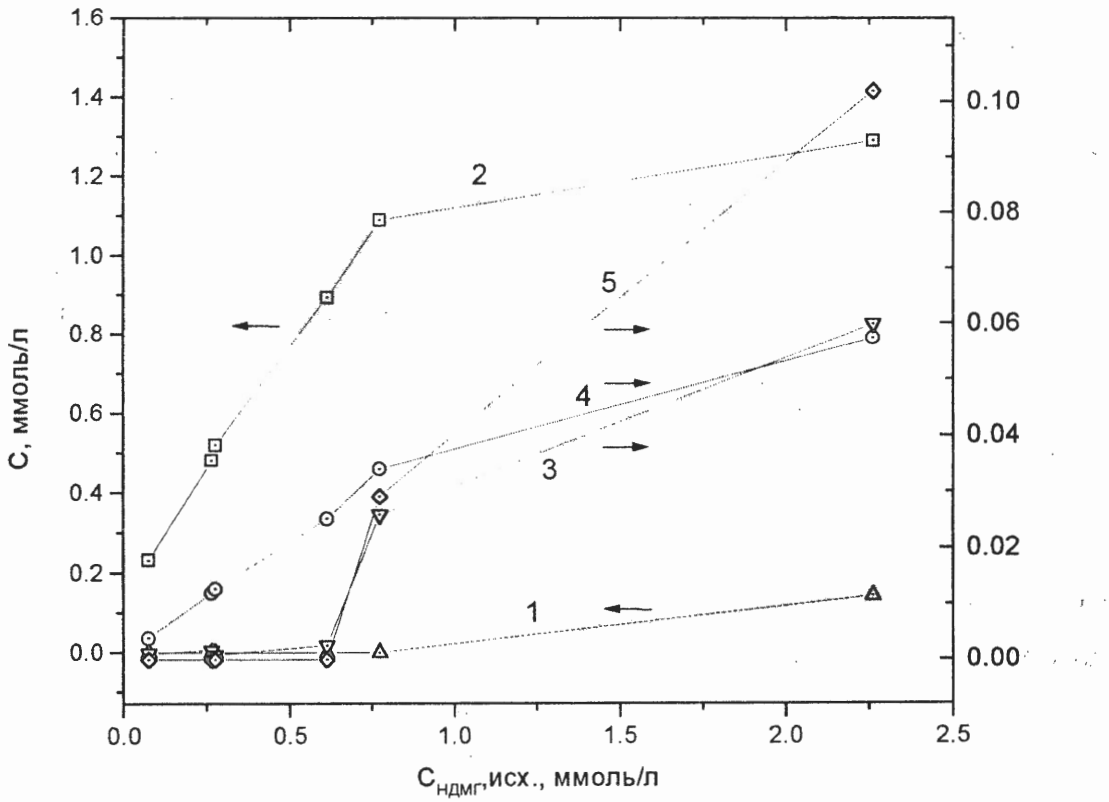


Рис. 2. Зависимость концентрации продуктов окисления от исходной концентрации НДМГ на катализаторе $Cu_xMg_{1-x}Cr_2O_4/\gamma\text{-}Al_2O_3$ при температуре 300°С и объемной скорости 6000 $час^{-1}$:

1- НДМГ , 2 – CO_2, 3 - МДМГ, 4 - CH_4, 5- ДМА.

СД-20

В составе промежуточных продуктов реакции в широком диапазоне температур присутствуют 1,1-диметилгидразон формальдегида и метан. Эти продукты образуются в значительных количествах уже при температуре 150°С. Исходя из наличия этих соединений в составе промежуточных продуктов, можно предположить вероятный механизм окисления НДМГ, протекающий по следующим основным стадиям:

$$(CH_3)_2NNH_2 + [\quad] \rightarrow [(CH_3)_2NNH_2]_{ads} \quad (1)$$

$$[(CH_3)_2NNH_2]_{ads} + [O]_{ads} \rightarrow [(CH_3)_2N{=}N]_{ads} + [H_2O]_{ads} \quad (2)$$

$$[(CH_3)_2N{=}N]_{ads} + [(CH_3)_2N{=}N]_{ads} \rightarrow [(CH_3)_2N\text{-}N{=}CH_2]_{ads} + [CH_3N{=}NH]_{ads} \quad (3)$$

$$[(CH_3)_2N\text{-}N{=}CH_2]_{ads} \rightarrow (CH_3)_2N\text{-}N{=}CH_2 + [\quad] \quad (4)$$

$$[(CH_3)_2N\text{-}N{=}CH_2] + [O] \rightarrow \text{(промеж. продукты)} \rightarrow CO_2 + H_2O + N_2 \quad (5)$$

$$[CH_3NNH]_{ads} \rightarrow CH_4 + N_2 \quad (6)$$

$$[CH_3NNH] + [O] \rightarrow \text{(промеж. продукты)} \rightarrow CO_2 + H_2O + N_2 \quad (7)$$

Для доказательства этого механизма и его уточнения начато ИК спектроскопическое исследование адсорбции НДМГ, его окисления на поверхности катализатора и состава продуктов реакции в газовой фазе. Предварительные данные подтверждают механизм реакции, основанный на адсорбции НДМГ и его окислении через ряд промежуточных продуктов в адсорбированном слое. Исследования механизма каталитического окисления НДМГ продолжаются.

Для окисления НДМГ в водном растворе до нетоксичных веществ кислородом воздуха ранее было предложено использование катализаторов на основе гидроксидов переходных металлов при температурах 20-50°С [3, 4]. В настоящей работе в качестве окислителя был использован пероксид водорода, что позволило существенно ускорить процесс окисления НДМГ.

В качестве катализаторов были использованы гидроксиды Cu, Fe, Mn, Co, нанесенные на такие оксидные носители, как SiO_2, Al_2O_3 или цеолиты (NaA, NaX, ZSM-5), а также массивные гидроксиды и оксиды железа. Наиболее активными оказались Cu-содержащие катализаторы, нанесенные на силикагель и цеолиты, а также Fe-содержащие катализаторы, нанесённые на цеолиты. В таблице 1 сравниваются времена полупревращения НДМГ при его окислении пероксидом водорода и воздухом в присутствии Cu- и Fe-содержащих катализаторов. При использовании пероксида водорода времена полупревращения уменьшаются в десятки раз.

Таблица 1

Времена полупревращения НДМГ при его окислении пероксидом водорода и кислородом воздуха без катализатора (№1), и в присутствии катализаторов (№2-7)

№ опыта	Окислитель	pH	Катализатор	Навеска кат-ра, г	$\tau_{1/2}$ НДМГ, мин
1	H_2O_2	7	-	-	618
2	"	7	2%Cu/SiO_2	0.25	0.9
3	"	9.5	"	0.25	0.8
4	Воздух	7	"	1	49
5	"	9.5	"	1	46
6	H_2O_2	7	2%Fe/ZSM-5	1	3
7	Воздух	7	2%Fe/NaA	1.5	70

Объём раствора 20 мл; концентрация НДМГ 0.25 моль·$л^{-1}$; [НДМГ]:[H_2O_2] 1:2, температура 293К.

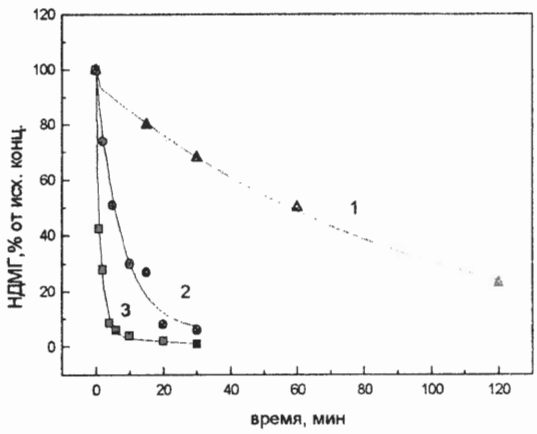


Рис. 3. Кинетические кривые расходования НДМГ при его окислении пероксидом водорода при pH 9 в присутствии аморфного FeOOH при различных температурах.
1 - 25°C; 2 - 50°C; 3- 75°C.
Навеска катализатора 0.1 г, 20 мл 0.2 М раствора НДМГ, [НДМГ]/[H_2O_2]=1:4.

В таблице также показано, что в отсутствие катализатора время полупревращения НДМГ при его окислении пероксидом водорода увеличивается в сотни раз. Необходимо отметить, что при использовании в качестве окислителя H_2O_2, в отличие от воздуха, значительную активность проявили Fe-содержащие катализаторы (табл. 1, рис.3), которые более привлекательны с точки зрения экологии.

Исследовано влияние на кинетику реакции таких факторов, как соотношение окислителя и субстрата, навеска катализатора, pH (7-11) и температура проведения реакции (рис. 3).

Обнаружены экстремальные зависимости скорости реакции от навески катализатора, что объясняется весьма сложным механизмом процесса.

СД-20

Основные продукты реакции идентифицированы методами UV-VIS и ЯМР-спектроскопии. В случае проведения реакции при комнатной температуре (рис. 4а) наблюдается образование ряда нетоксичных продуктов, среди которых катион 1,1,5,5-тетраметилформазания (λ 365 нм), 1,1,4,4-тетраметилтетразен (λ=280 нм), моно- и диметилгидразоны формальдегида (λ=235 нм). В случае проведения процесса при температуре 75°C как при pH 7, так и при pH 9 в спектрах поглощения растворов после проведения реакции не наблюдается никаких полос поглощения (рис. 4б).

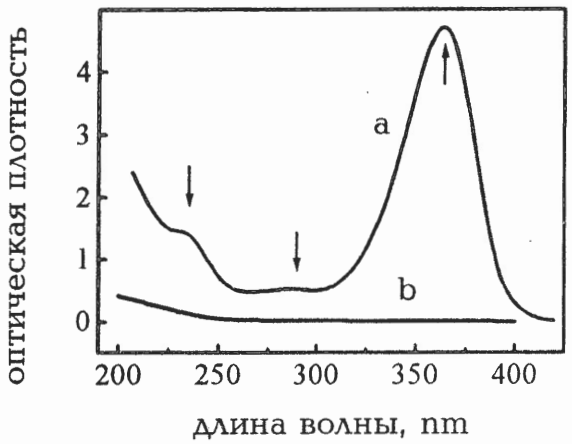


Рис. 4. Спектры поглощения растворов после окисления НДМГ (Кат-р: 2%Cu/SiO_2 0.2 г; pH 7; $C_{НДМГ}$=0.2 M; $C_{H_2O_2}$ =0.8 M, разбавление в 100 раз, *l* 1 см). (a) t =25°C; (b) t =75°C.

На основании проведенных исследований в Государственном ракетном центре «КБ им. академика В.П.Макеева» (г. Миасс) разработана конструкторская документация и изготовлена пилотная установка для каталитического обезвреживания НДМГ.

Авторы благодарят Международный научно-технический центр за финансовую поддержку исследований, осуществляемых в рамках проекта МНТЦ № 959.

ЛИТЕРАТУРА

1. Parmon V.N., Ismagilov Z.R., Kerzhentsev M.A., Catalysis in Energy Production, in Perspectives in Catalysis, a "Chemistry for 21st Century monograph", J.M.Thomas, K.I.Zamaraev eds., Oxford, Blackwell Scientific Publication, 1992, p. 337-357.
2. Ismagilov Z.R., Kerzhentsev M.A. Catalysis Today, 47 (1999) 339.
3. Елизарова Г.Л., Матвиенко Л.Г., Пестунова О.П., и др., Кин.кат., 39 (1998) 49
4. Елизарова Г.Л., Матвиенко Л.Г., Пармон В.Н., Способ очистки водных растворов от 1,1-диметилгидразина, Пат. РФ №2063385 (1998).

СД-21

РОЛЬ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ НАНЕСЕННЫХ МЕТАЛЛОВ ПОДГРУППЫ МЕДИ В ФОРМИРОВАНИИ АКТИВНОЙ ПОВЕРХНОСТИ КАТАЛИЗАТОРОВ ГЛУБОКОГО ОКИСЛЕНИЯ

А.Н.Пестряков[1], В.В.Лунин[2], П.Г.Цырульников[3], Д.И.Кочубей[3]

[1]Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск 634003, пл. Соляная, 2, факс: 3822-520-808, e-mail: anp@tspace.ru
[2]Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва
[3]Институт катализа им. Г.К.Борескова СО РАН, Новосибирск

Золото и серебро в последние годы привлекают большое внимание исследователей как катализаторы низкотемпературного окисления CO. В настоящей работе методами ИК-спектроскопии адсорбированного CO, электронной спектроскопии диффузного отражения, РФА, EXAFS, электронной микроскопии изучены электронные состояния меди, золота и серебра в нанесенных катализаторах и влияние на них различных факторов – носителя, модифицирующих добавок, окислительно-восстановительных обработок. Спектральные данные сопоставлены с результатами каталитических испытаний образцов в процессах глубокого окисления CO и углеводородов.

Результаты спектральных исследований показывают, что медь на поверхности катализаторов, отработавших в процессе глубокого окисления, присутствует в виде широкого набора электронных состояний, имеющих характерные сигналы в спектрах: частицы фаз CuO и Cu_2O, изолированные на поверхности носителя ионы Cu^+ и Cu^{2+} в различной кислородной координации, подзаряженные двумерные кластеры $Cu_n^{\delta+}$, электрондефицитные атомы, крупные трехмерные частицы металла. В отличие от меди, основным ионным состоянием серебра и золота в отработанных образцах являются однозарядные катионы Ag^+ и Au^+. Отмечается также образование значительного количества заряженных кластеров типа $Ag_n^{\delta+}$. Высших ионных состояний серебра и золота в катализаторах не обнаружено.

Соотношение $M^o/M^+/M^{n+}$ значительно изменяется в результате введения в катализатор модифицирующих добавок оксидов редких и редкоземельных металлов. Так, добавки CeO_2 и ZrO_2 увеличивают долю ионных состояний металлов на поверхности катализатора и повышают эффективный заряд ионов. Оксиды La и Cs, напротив, снижают эффективный заряд катионов и способствуют их быстрому восстановлению в условиях процесса. Исследования показывают, что наблюдаемые эффекты связаны не только с изменением дисперсности металлов на поверхности модифицированных носителей, но и с прямым электронным донорно-акцепторным взаимодействием активной фазы с модификаторами.

Каталитические испытания показывают, что основным фактором, влияющим на активность золотых и серебряных катализаторов в окислении CO является высокая дисперсность металла (для меди такая зависимость намного менее выражена). Однако, сопоставление спектральных и каталитических данных образцов, имеющих близкую дисперсность, позволяют предполагать, что наибольшую активность в глубоком окислении проявляют катализаторы, содержащие максимальную долю состояний Ag^+ и Au^+ с низким эффективным зарядом. Полученные результаты позволяют сделать ряд выводов о возможной природе активных центров исследуемых катализаторов.

СД-22

РАЗРАБОТКА Ni-Cu-Cr/Al_2O_3 КАТАЛИЗАТОРОВ ОЧИСТКИ ГАЗОВ

Алтынбекова К.А., Попова Н.М., Соколова Л.А.

Институт органического катализа и электрохимии МОН РК
480100, г.Алматы, ул.Кунаева,142
факс. 8-3272-91-57-22, Email: adm@ORGCAT.academ.alma-ata,SU

В составе выбросных газов промышленных производств содержатся различные органические соединения - предельные углеводороды (метан и др.), ароматические соединения (толуол, фенол, ксилол, стирол), а также CO и оксиды азота. Очистка газов от таких токсичных примесей представляет важное значение. Одним из наиболее перспективных методов очистки является полное окисление, либо восстановление содержащихся в них вредных компонентов до CO_2, NO и H_2O.

В качестве катализаторов очистки газов наряду с Pt и Pd применяются оксидные катализаторы на основе переходных металлов. Анализ литературных данных по их использованию для реакций глубокого окисления органических соединений и CO, а также восстановления оксидов азота показал, что оптимальными являются нанесенные катализаторы на основе меди, никеля, хрома /1-5/. Боресковым Г.К., Поповским В.В. с сотрудниками /2,6,7/ было установлено, что основным фактором, определяющим каталитическую активность оксидных катализаторов в отношении полного окисления, является энергия связи поверхностного кислорода оксида. Оксиды никеля, меди и хрома характеризуются малой энергией связи кислорода на поверхности (79,8-109,2 кДж/моль).

В данном сообщении представлены результаты исследований по разработке состава и метода получения низкопроцентного термически стабильного оксидного катализатора на основе меди, никеля и хрома, высокоэффективного для процессов полного окисления CO, CH_4 и других органических соединений, а также восстановления оксидов азота.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В процессе синтеза оксидного Ni-Cu-Cr/Al_2O_3 изучалось влияние на эффективность катализатора соотношения активных элементов катализатора, их концентрации на носителе, очередности нанесения компонентов, глубины распределения элементов по грануле Al_2O_3, а также модифицирующих добавок и температуры прогрева.

Катализаторы готовили методом капиллярной пропитки по влагоемкости гранул высушенного носителя водным раствором азотнокислых солей никеля, меди и хрома с последующей сушкой при 100-120^{0}C в течение 1-2 ч и прогреве на воздухе при 500^{0}C. В качестве носителя использовали оксид алюминия марки ШН-2 (Al_2O_3 - χ-модификации, удельная поверхность -100-130м^2/г, диаметр гранул 4,0-5,0 мм, насыпная плотность 0,75-0,85 г/см^3, объем пор 0,65 см^3/г, преобладающий радиус пор (А) - r_1 = 85-90, r_2=100-110).

Эффективность катализаторов в реакциях окисления CO и метана изучали в проточной установке. Скорость газового потока при окислении 1 об.% CO в воздухе составляла 3 дм^3/мин, объем катализатора - 1,5-2,5 см^3 в зависимости от объемной скорости ($10\cdot10^3$-$100\cdot10^3$ч$^{-1}$), интервал температур -200-600^{0}C. Окисление метана кислородом исследовали при 350-700^{0}C при объемных скоростях 10-12-16$\cdot10^3$ч$^{-1}$. Анализ исходных CO и CH_4, а также образовавшегося CO_2 проводили хроматографическим методом.

Окисление CO. На рис.1 представлены данные по окислению 1% CO в воздухе по мере усложнения состава катализаторов. Видно, что однокомпонентные катализаторы малоэффективны в реакции окисления CO. При переходе к двух- и трехкомпонентному контакту степень превращения CO увеличивается, достигая 72-80% на 5% $\Sigma NiCuCr/Al_2O_3$ катализаторе при 400-500^{0}C и объемной скорости 100 тыс.ч$^{-1}$ (кр.5, рис.1).

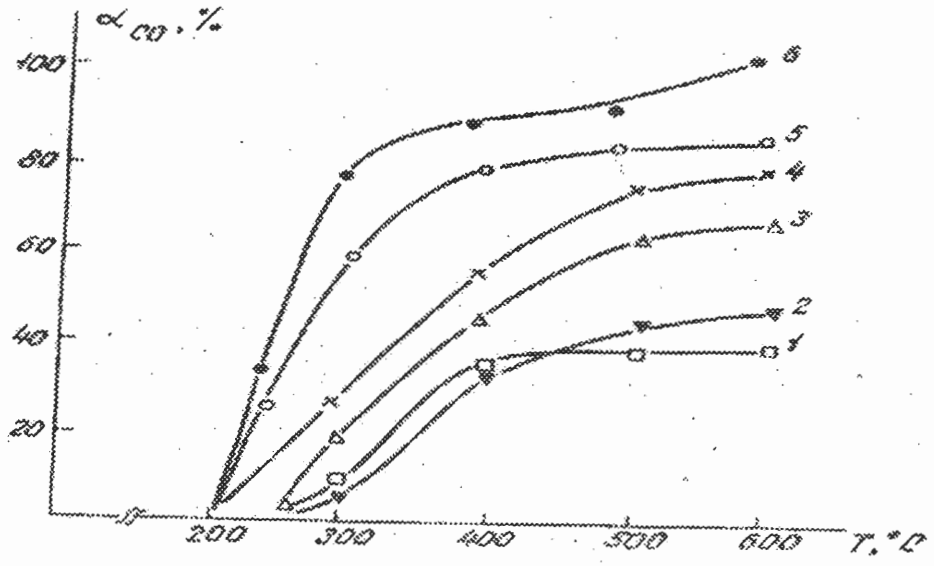


Рис. 1. Окисление 1% CO на 5%-ных оксидных катализаторах при объемной скорости 100 тыс.ч$^{-1}$.
1 – Cr/Al_2O_3, 2 – Cu/Al_2O_3, 3- Ni/Al_2O_3, 4- $CuCr/Al_2O_3$,
5 – $NiCuCr/Al_2O_3$, 6- NiCuCr+добавка $1/Al_2O_3$

Варьирование способа нанесения активных компонентов на Al_2O_3 показало, что оптимальным является одновременное введении всех трех компонентов. (табл.1)

Таблица 1

Влияние способа нанесения активных компонентов на эффективность 5% $NiCuCr/Al_2O_3$ в реакции окисления 1% CO в воздухе при 100 тыс.ч$^{-1}$

Способ нанесения Ni,Cu,Cr на Al_2O_3	Степень превращения CO, % при температуре (°C)			
	250	300	400	500
Последовательное, вначале Ni, затем Cu и последним Cr	20	41	65	78
Последовательное, вначале Ni, затем сумма Cu и Cr	22	42	68	81
Последовательное, вначале Cr, затем сумма Ni и Cu	26	46	70	81
Одновременное	28	48	72	83

Глубина проникновения активных компонентов в гранулу Al_2O_3 растет с увеличением концентрации суммы оксидов в $NiCuCr/Al_2O_3$ от 0,1 до10 вес.%, достигая значения 1,2 мм на 3-10%-ных катализаторах. Для них наблюдалась полная пропитка гранул

катализатора. Однако разрез гранул показал расслоение никеля, меди и хрома по глубине гранулы оксида алюминия, т.е. неравномерное распределение активных компонентов по глубине гранулы. Одним из способов получения катализаторов с более равномерным распределением компонентов в носителях является модифицирование небольшими добавками соединений основного характера (добавка 1). Нами показано, что введение добавки 1 способствует равномерному распределению компонентов Ni, Cu и Cr по грануле оксида алюминия.

Способ внесения добавки 1 оказывает большое влияние на эффективность оксидного катализатора (Таблица 2). Максимальная степень окисления CO (100% при 600°C, объемной скорости 100 тыс.$ч^{-1}$) достигается при совместном введении активных компонентов и добавки 1 (рис.1 кр.6.)

Таблица 2.

Влияние способа внесения добавки 1 в пропиточный раствор при приготовлении 5% $NiCuCr/Al_2O_3$ на степень окисления 1% CO в воздухе при 100 тыс.$ч^{-1}$

Способ введения Компонентов	Степень превращения CO, % (°C)				
	250	300	400	500	600
1	2	3	4	5	6
Пропитка Al_2O_3 нитратами Ni,Cu,Cr, затем добавкой 1	26	50	70	81	87

1	2	3	4	5	6
Пропитка Al_2O_3 добавкой 1, затем нитратами Ni,Cu,Cr	30	55	74	83	87
Совместная пропитка нитратами Ni,Cu,Cr и добавкой 1	31	73	87	88	100

При исследовании зависимости степени превращения CO от содержания суммы нанесенных оксидов никеля, меди и хрома на Al_2O_3 наблюдалась сложная зависимость (рис.2). По мере увеличения концентрации оксидов на Al_2O_3 степень превращения CO проходит через максимум при 0,4-0,6 процентном содержании, понижается до минимального значения в области 1,0-1,5% суммы активных металлов и вновь нарастает, достигая максимальных значений для 5-10% контактов. Аналогичная зависимость была получена на немодифицированном катализаторе. Ранее такой ход кривых наблюдался для других оксидных катализаторов /1,8/ и обусловлен изменением состояния активных элементов в катализаторе. По-видимому, в области низких концентраций образуются одиночные атомы, стабилизированные в Al_2O_3. При увеличении концентрации происходит образование молекулярно-дисперсной фазы оксидов металлов на носителе. При переходе от первого типа центров ко второму, когда формируются кластеры би- и полиассоциатов оксидов металлов, происходит качественный скачок в каталитической активности, так как снижается энергия связи кислорода с поверхностью. Минимум обусловлен снижением скорости за счет перекрывания активных центров низкопроцентных катализаторов новой активной фазой, скорость окисления CO на которой возрастает линейно с ее концентрацией.

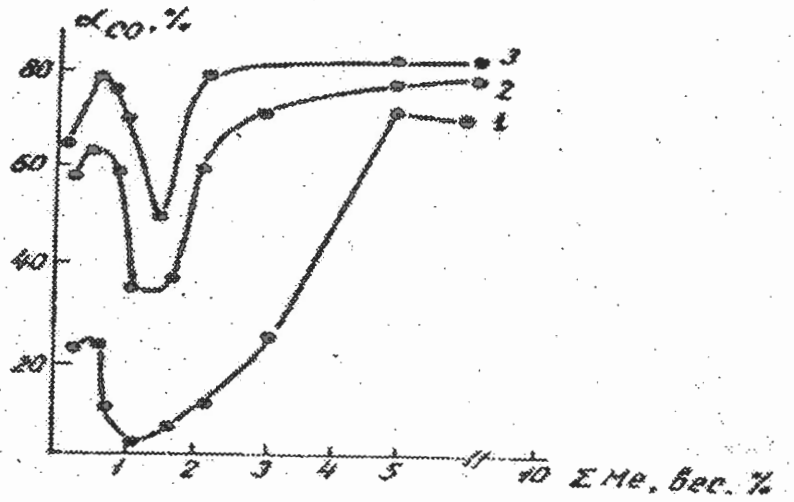


Рис. 2. Влияние концентрации активной фазы никельмеднохромового катализатора на степень превращения 1% CO в воздухе при объемной скорости 100 тыс.$ч^{-1}$ и температурах: 1-300, 2-400, 3-500°C.

Одной из важных характеристик катализатора в процессе очистки отходящих газов является их термическая устойчивость. Исследование влияния термической обработки (900°C, 2ч) на эффективность 5% $NiCuCr/Al_2O_3$, промотированного добавкой 1, показало, что скорость окисления CO возрастает по сравнению с исходным 5% $NiCuCr/Al_2O_3$ (рис 3.) Однако активность образцов после высокотемпературной обработки все же недостаточно высока (скорость окисления при 300^0, 100 тыс.$ч^{-1}$ составляет 4 моль CO/г кат.). С целью увеличения термостабильности исследовалось влияние модифицирующих добавок щелочных и щелочноземельных металлов (добавка 2), которые, как известно, предотвращают спекание оксида алюминия. Найдено, что добавка 2 к оксидному $NiCuCr/Al_2O_3$ катализатору стабилизирует структуру Al_2O_3, препятствуя переходу его в α- форму. Термическая обработка при 900°C практически не влияет на эффективность катализатора $NiCuCr/Al_2O_3$+добавки 1 и 2. Сравнение его термической устойчивости с известным промышленным медноокисным катализатором серии ИК-12-2 (26% CuO) показало, что в реакции окисления 1% CO более эффективным и термическ устойчивыми является разработанный нами оксидный NiCuCr катализатор с добавками 1 и 2.

Окисление метана. Данные по эффективности оксидного никельмеднохромового катализатора в реакции глубокого окисления CH_4 представлены в табл. 3. Выявлена высокая активность разработанного катализатора $NiCuCr/Al_2O_3$ с добавками 1 и 2, показавшего 80-100% превращение метана до CO_2 при 600-700°C.

Таблица 3. Влияние добавок на эффективность $NiCuCr/Al_2O_3$ катализатора в реакции окисления 0,5% метана при 10 тыс.$ч^{-1}$

Катализатор	Степень превращения CH_4 (%) при температурах (°C) до CO_2					
	450	500	550	600	650	700
NiCuCr (без добавок)	11	33	64	71	78	80
NiCuCr+добавка 1	20	51	65	74	78	100
NiCuCr+добавка 2	33	53	71	75	80	100
NiCuCr+добавки 1+2	48	62	72	80	100	100
NiCuCr+добавки 1+2+Ce	50	65	80	95	98	100

СД-22

Полное окисление промышленных газовых выбросов. Эффективность и устойчивость при эксплуатации разработанного оксидного $NiCuCr/Al_2O_3$ катализатора с добавками 1+2 была исследована в реакциях глубокого ряда органических соединений различного строения, восстановления оксидов азота в токе выбросных газов промышленных производств (Табл.4)

Таблица 4. Эффективность 10% никельмеднохромового катализатора на Al_2O_3 в процессах очистки промышленных газовых выбросов от токсичных веществ при 400^0C

Наименование производства	Органическое Соединение	C, г/м^3	W, тыс. ч$^{-1}$	α, %	Время работы, ч
1	2	3	4	5	6
Мебельное, АПО "Мерей" (Алматы)	Толуол, циклогексанон, ацетон, этилацетат, сольвент каменнугольный, этанол, м-,о-,п- ксилолы	0,1-2,5	15-25	92-100	8-40
Мебельное, Ташкент	Формальдегид	-	20	89	50
ЛПО "Пластмасс-фурнитура", Львов	Стирол	-	15-20	91-99	30
Куйбышевский завод кабельной промышленности (Самара)	Фенол, трикрезол	2-5	10	91-99	7200
1	2	3	4	5	6
Неомицина ПО "Мосмедпрепарат" (Москва)	Дурнопахнущие Азотсодержащие	0,1	10	98	16
Антибиотиков ПО "Укрбиохим-препарат", Киев	Дурнопахнущие Азотсодержащие	0,1	10-20	90-95	2,9 лет
ЧПО "Электрохим-пром" (Чирчик)	$NO+H_2$	0,4	10-20	100	8
Окрасочное ПО «ЗИЛ», Москва	Уайт-спирит, бутанол	-	20	98	300

Из таблицы пилотных испытаний следует, что разработанный нами оксидный $NiCuCr/Al_2O_3$+добавки 1+2 катализатор обеспечивает глубокое окисление токсичных органических соединений в отходящих газах различных производств.

Катализатор внедрен на Киевском ПО «Укрбиомедпром», Куйбышевкабеле (Самара), ЗИЛ (Москва), АПО «Мерей» (Алматы), Львовском ПО «Пластмассы». На Редкинском опытном заводе, Опытной базе АН РК (Алматы) и ОП ВНИХТИ (Ташкент) освоена промышленная технология.

ЛИТЕРАТУРА

1. Попова Н.М. Катализаторы очистки газовых выбросов промышленных производств -М.: Химия, 1991. 175с.

2. Боресков Г.К. Катализ. Вопросы теории и практики. Новосибирск: Наука, 1987. 536с.

3. Панчишный В.И. Каталитическое обезвреживание отработавших газов двигателя внутреннего сгорания //Проблемы кинетики и катализа (глубокое окисление углеводородов). 1981. Т.18. С.145-168.

4. Zazhigalov V.A., Belousov V.T., Pyatnitskoya A.A., Komoshko J.A. Catalysts for complete oxidation of hydrocarbons not containing noble metals//Heterogeneous Catal.: Proc 7-th Int. Symp. Boourgas. Pt.2, Vratza, 1991,p.977-982.

5. Алхазов Т.Г., Марголис Л.Я. Глубокое каталитическое окисление органических веществ. М.: Химия, 1985. 186с.

6. Боресков Г.К. Механизм реакции каталитического окисления на твердых окисных катализаторах //Кинетика и катализ.-1973.-Т.14, №1.С.7-21. .

7. Боресков Г.К. Подвижность водорода и каталитическая активность окислов в отношении реакций окисления //Проблемы кинетики и катализа. Т2. Научные основы подбора катализаторов гетерогенных каталитических реакций. -М., 1966. С.45-56.

8. Алексеева Г.К., Котова Г.Н. Некоторые подходы к подбору оксидных нанесенных катализаторов глубокого окисления //Развитие работ в области катализа в Казахстане -Алма-Ата: Наука, ч.2, 1990. С.165-190.

СД-23

ТЕРМОДЕСОРБЦИЯ КИСЛОРОДА ИЗ ОКСИДНОГО Mn РЗЭ ЩЗЭ КАТАЛИЗАТОРА НА ОКСИДЕ АЛЮМИНИЯ

Попова Н.М., Соколова Л.А., Космамбетова Г.Р.,
Жексембаева З., Досумов К.Д.

Институт органического катализа и электрохимии МОН РК, Алматы

Факс: 8-3272 91-57-22, E-mail: adm@ORGCAT.academ.alma-ata.su

Энергия связи кислорода оксидных катализаторов является существенным фактором, определяющим их активность и селективность в реакциях окисления. Известно, что для индивидуальных оксидов металлов IV периода активность в реакциях глубокого окисления H_2, CO, CH_4 и др. уменьшается в ряду: Co_3O_4, CuO, NiO, MnO_2, Cr_2O_3, Fe_2O_3, ZnO, V_2O_5, TiO_2, совпадающем с последовательностью увеличения энергии связи кислорода поверхностного слоя оксида [1]. Нанесение металлов на носитель, использование смеси оксидов металлов, образующих твердые растворы, шпинели, перовскиты, позволяет во многих случаях повысить активность и термическую устойчивость контактов [2-4]. В связи с этим, исследование природы кислорода, сорбированного многокомпонентными катализаторами окисления, его энергии связи, соотношения адсорбированного и решеточного кислорода представляет значительный интерес для теории окислительного катализа, установления зависимости между активностью, селективностью и энергией связи О-К. Изучение этого вопроса значительно осложняется для оксидов переходных металлов, характеризующихся несколькими степенями окисления (Fe, Mn, Cr), соотношение кислорода в которых изменяется при разных температурах. Наиболее сложными для исследования представляются Mn-катализаторы, для которых характерна не только легкость перехода из одного состояния в другое, но и многообразие оксидных структур, соответствующих одной и той же брутто формуле [5].

В данном сообщении представлены результаты исследования состояния кислорода в нанесенных на Al_2O_3 (60%θ + 40%γ, поверхность 68 $м^2/г$) оксидных 10%-ных MnРЗЭЩЗЭ катализаторов методом термодесорбции, атомное соотношение элементов в которых составляло: Ba:Sr:La:Ce:Mn = 1:1:1:7:10. Катализатор такого состава проявил максимальную эффективность (α_{CH} при 700 = 98%) и термическую устойчивость в реакции глубокого окисления CH_4 до CO_2. Катализаторы готовили методом пропитки по влагоемкости носителя водными растворами нитратов металлов с последующей суш-

кой и прогревом при 873 и 1173 К для формирования оксидов и возможно перовскитовых структур. По РФА фиксировалась фаза CeO_2, γ и θ-Al_2O_3, остальные оксиды были рентгеноаморфны. Перед ТПД кислорода катализаторы очищались от H_2O, ОН групп, CO_2 тренировкой в вакууме при P = 10^{-5} мм·рт·ст при 573 К 1 ч, после чего следовала обработка O_2 1 ч (поток 40 мл/мин) при различных температурах. После напуска O_2 и охлаждения образцов до 293 К, O_2 в газовой фазе заменялся на He и проводилась термодесорбция в программированном режиме повышения температуры 20°/мин в токе He (20 мл/мин) с улавливанием в ловушках CO_2, H_2O и др. газов, кроме O_2. Количество O_2 определялось на катарометре по предварительно откалиброванным по O_2 термодесорбционным пикам.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены спектры термодесорбции кислорода из 0,3 г Mn-катализатора на Al_2O_3, обработанного O_2 при 673К по мере усложнения его состава. Видно, что выделение O_2 с носителя и оксидных катализаторов BaSr, CeLa, BaSrLaCe на Al_2O_3 происходит в широкой области температур (473-1173К, T_{max}=1023К) и уменьшается в ряду: Ce (2,2 мл) > BaSrCeLa (1,35 мл) > γ/Al_2O_3 (1,23 мл) > BaSr (1,16 мл) > CeLa (0,73 мл). В спектре 3%Mn/Al_2O_3 имеется плечо в области 473-773К и резко выраженные пики выделения кислорода с $T_м$ = 833К, $T_м$ = 1053К, соответствующие согласно [5-7] разложению MnO_2 до β-Mn_2O_3 и затем β-Mn_2O_3 до MnO. По данным РФЭС после термодесорбции в катализаторе присутствуют ионы Mn^{2+} ($E_{св}$=642,2 эВ) и следы Mn^{4+} ($E_{св2p3/2}$=542,01 эВ), соответствующие MnO и Mn_3O_4. Из полученных данных следует, что после формирования Mn катализатора при 873К, очистки поверхности от примесей в вакууме и обработки в O_2 при 673К образуется рентгеноаморфная фаза MnO_2, которая при прогреве выделяет O_2 и превращается в оксид β-Mn_2O_3, распадающийся при 973-1173К до MnO. Образование Mn_2O_3 после прогрева катализатора при 873 К было зафиксировано нами путем снятия спектров ЭСДО [4]. В спектре имеется бесструктурное поглощение свыше 400 нм, а ниже 400 нм - максимум при 340-350 нм. Пп. при 340-350 нм характерны для полосы переноса заряда $Mn^{3+} + O^{2-} \rightarrow Mn^{2+} + O^-$ в оксидных кластерах [11] и указывает на образование преимущественно фазы дисперсного оксида Mn_2O_3, который существует и при 1073 К.

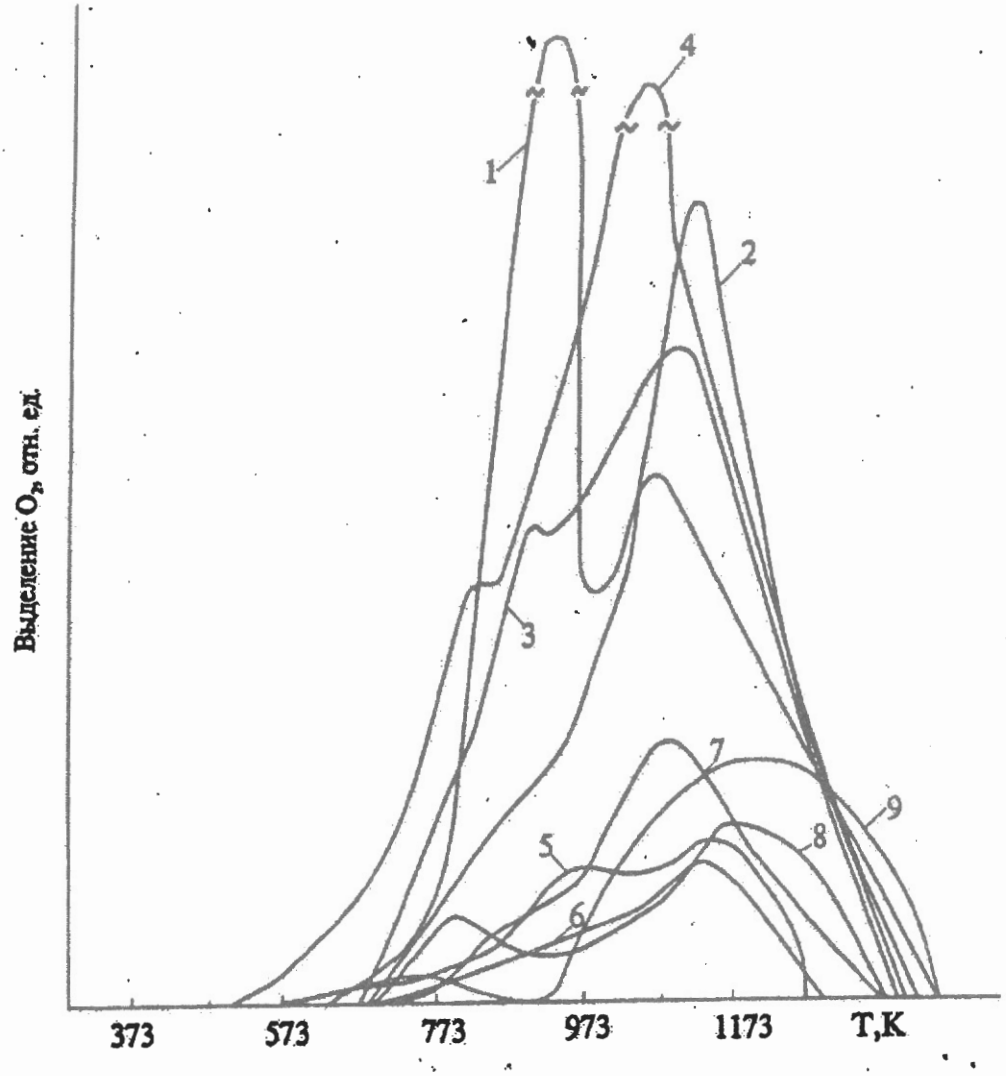


Рис. 1. ТПД спектры кислорода с оксидных катализаторов на Al_2O_3 после вакуумирования при 573К 1 ч и обработки O_2 при 673К 1 ч.

1. Mn, 2. Mn-La, 3. Mn-Ce, 4. Mn-CeLaBaSr, 5. Ba, Sr, 6. Ce, La, 7. Ba, Sr, Ce, La, 8. Al_2O_3 (γ+θ), 9. Ce/Al_2O_3.

При модифицировании Mn/Al_2O_3 лантаном значительно уменьшается выделение O_2 в области от 773 до 953К (разложение MnO_2) и становится более выраженным пик с $T_м$ = 1123К. Аналогичный эффект проявляется при введении в состав катализатора Ce, Ce с Ba и Sr с той разницей, что в области 773-873К сохраняется небольшой пик и плечо выделения O_2 в области до 773 К увеличивается. Это свидетельствует о том, что добавки La либо Ce и Ce, La с Ba, Sr после прогрева при 873К, вакуумирования и обра-

ботки O_2 при 673К уменьшают образование в катализаторе фазы MnO_2. Это явление отмечалось нами при исследовании данной системы при снятии электронных спектров диффузного отражения [4]. Для MnРЗЭЩЗЭ на оксиде алюминия в ТПД спектре область выделения слабосвязанного кислорода (473-773К) более значительна, чем для других контактов.

Таблица 1

Термодесорбция O_2 в различных температурных интервалах (в мл) после взаимодействия 0,3 г Mn-CeLaSrBa/Al_2O_3 с O_2

Т взаимодействия, К	Количество выделившегося O_2, мл $MnO_2 \rightarrow Mn_2O_3$		$Mn_2O_3 \rightarrow nO$
	473-3К	773-23К	$\sum O_2$> 923 К
373	0,035	0,045	2,04
473	0,228	0,457	3,03
573	0,599	0,460	3,23
673	0,59	1,27	3,14
773	0,45	0,89	3,10
823	0,19	0,71	3,64

Исследование влияния температуры взаимодействия O_2 с MnРЗЭЩЗЭ катализатором на оксиде алюминия (см. таблицу 1) показало, что максимальное количество как слабосвязанного ($T_{дес}$ = 473-773 К), так и кислорода, образующегося при распаде MnO_2 в Mn_2O_3 и Mn_2O_3 в MnO, выделяется после взаимодействия катализатора с O_2 при 573-673 К. Сравнение экспериментально обнаруженного O_2 с расчетным при разложении MnO_2 до Mn_2O_3 в катализаторе показало, что они близки. В области температур выше 923 К, когда Mn_2O_3 превращается в MnO, количество выделяемого кислорода превышает расчетное и то, которое может выделиться в этой области с других оксидов. Отношение O/Mn составляет не 1,5, а 1,58-1,86 ($\tau_{адс}$ = 573-823 К). Полученный результат может быть объяснен тем, что в процессе прогрева оксидов в смешанных катализаторах происходит образование новых соединений типа курнаковита [5], сорбирующих в своей структуре решеточный кислород, выделяющийся в той же области температур, что и из Mn_2O_3.

На участие части дисперсного оксида Mn_2O_3 в образовании твердых растворов с РЗЭ указывало обнаруженное нами значительное снижение интенсивности поглощения спектров ЭСДО в области выше 550 нм для Ce-La-Mn и Ce-La-Ba-SrMn образцов, что объяснялось уменьшением оксидной фазы Mn_2O_3 за счет ее диспергирования до ионов и взаимодействия с ОРЗЭ с образованием перовскита, особенно при Т прогрева 1173К

[9]. В спектрах ЭСДО для MnBaSrCeLa и CeLaMn на Al_2O_3 катализаторов, прогретых при 873, 1073 К, кроме характерных п.п. для Mn^{3+} (340-350 нм), имеются п.п. при 440-460 нм, интенсивность поглощения которых увеличивается при прогреве при 1173 К. Известно, что п.п. при 420 нм характерны для Ce^{3+}. В спектрах РФЭС также были обнаружены пики, характерные для Ce^{3+} в перовскитах ($E_{3d5/2}$ = 891,3 эВ).

Оценка энергии активации десорбции слабосвязанного поверхностного кислорода (473-773 Ê), кислорода, образующегося при диссоциации оксидов MnO_2 (773-923 К) и Mn_2O_3 в MnO (>923 К) в смешанных контактах проводилась по преобразованному уравнению Поляни и Вигнера по изменению концентрации кислорода с температурой в каждом пике [8]. Расчеты проводились по специально разработанной программе для обсчета хроматографических пиков на электронно-вычислительной машине (см. таблицу 2).

Таблица 2

Изменение $E_{дес}$ кислорода, выделенного из Mn-катализаторов на Al_2O_3, сформированных при 873К, после вакуумирования и обработки O_2 при 673К

Состав катализатора	$E_{десорбции}$ кдж/моль в области температур		
	473-773 К	723-923 К	923-1173 К
Mn	91,1	111,2	119,1-115,9
Mn-La	97,8	118,3	139,2-148,8
Mn-Ce	98,2	109,5	125,4-139,6
MnCeLaBaSr	80,2	98,6	115,0-142,1

Расчеты показали, что $E_{дисс.}$ MnO_2/Al_2O_3 составляет 111,2 кдж/моль, а Е десорбции слабосвязанного кислорода в модицированных контактах колеблется от 80,2 до 98,2 кдж/моль и зависит от состава контакта (наименьшее значение 80,2 кдж/моль характерно для Mn-РЗЭЩЗЭ/γ-Al_2O_3). Десорбция кислорода в области >923 при разложении Mn_2O_3 и из твердых растворов оксидов протекает с $E_{дес.}$, которая колеблется от 115,0 до148,8 кдж/моль.

Полученные данные по $E_{дес.}$ близки к значениям энергии активации диффузии кислорода на поверхность электродов из сложных оксидов $La_{0,8}Ca(Sr)_{0,2}MeO_3$ (Me-Cr Cr,Fe,Co,Mn), которые колеблются от 83,6-104,5 до144,6-156,8 кдж/моль. Значения $E_{дес}$ = 104,5-117,0 кдж/моль для II формы кислорода, участвующего в дегидрировании и селективном окислении бутенов, найдены для ферритов никеля, цинка [10]. На участие в

лективном окислении бутенов, найдены для ферритов никеля, цинка [10]. На участие в процессах глубокого окисления бутана слабосвязанного кислорода в массивных и нанесенных на γ-Al_2O_3 Ni-Mn шпинелях может указывать близость $E_{дес}$ кислорода к значению энергии активации процесса (79,4-87,8 кдж/моль) [6]. Прогрев смешанных Mn-катализаторов при 1173К снижает энергию активации процессов разрыва связи М-О во всех областях десорбции на 10-20 кдж/моль.

ЛИТЕРАТУРА

1. Боресков Г.К., Поповский В.В., Сазонов В.А. // Основы предвидения каталитического действия, М: Наука, 1970. С.343.
2. Соколова Л.А., Космамбетова Г.Р., Попова Н.М. // Каталитическое гидрирование и окисление. Алма-Ата. Наука. 1989. С.199.
3. Kosmambetova G.R., Popova N.M., Sokolova L.A., Moros E.M. // Soviet-French Seminar on Catalysis. Novosibirsk: BIC, SB RAS. 1990 P.93.
4. Popova N.M., Kosmambetova G.R., Sokolova L.A., Davydov A.A., Jeksembaeva Z.T., Dosumov K. // Second Russian-Korean Joint Seminar of Energy Catalysts. Novosibirsk: BIC, SB RAS. 1997. P.63.
5. Роде Е.Я. Кислородные соединения марганца. М.: Изд-во АН СССР. 1952. С.397.
6. Стукен Р.А., Цырюльников П.Г., Голосман А.В. и др. // Кинетика и катализ. 1988. Т.29. №6. С.1407.
7. Сокольский Г.В., Болдырев Е.И., Железнова Л.И. // Укр. хим. ж. 1998. Т. 64. № 1-2. С.55, 118.
8. Попова Н.М., Бабенкова Л.В., Савельева Г.А. и др. О современном методе термодесорбции и его использовании в адсорбции и катализе. Алма-Ата: ИОКЭ АН КазССР. 1985. 85с.
9. Попова Н.М., Космамбетова Г.Р., Соколова Л.А., Давыдов А.А., Досумов К.Д., Жексембаева З.Т., Демидов А.В. // Изв. АН РК, 1999 (в печати).
10. Самуйлова О.К., Эюбова С.М., Амирбеков Э.Н. и др. // Кинетика и катализ. 1988. Т.19. №6, с.1500.
11. Воробьев В.Н. // Ж общ. химии. 1983. Т.53, в. 9, с.20-24.

СД-24

РАЗРАБОТКА МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ZSM-5 ДЛЯ КОМПЛЕКСНОЙ ОЧИСТКИ ГАЗОВ

Саденова М.А., Антонова Н.А., Попова Н.М., Досумов К.

Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского МОН РК, Казахстан, 480100 г. Алматы, ул. Кунаева 142
Fax:(3272)91-57-22 E-mail:adm@ORGCAT.academ.alma-ata.su

Среди катализаторов, используемых для очистки газов одновременно от 3-х компонентов (CO, CH_x, NO), перспективными являются контакты на основе неблагородных металлов на цеолитных носителях /1-5/.

Ранее нами установлено, что катализаторы, приготовленные с использованием природных цеолитов месторождений Казахстана, в качестве вторичных носителей, по своей эффективности не уступают контактам на основе ZSM-5 в реакциях восстановления NO оксидом углерода, пропиленом либо их смесью в присутствии кислорода до азота и CO_2 /4, 5/.

Нами изучены состояние и локализация ионов меди в полостях цеолита ZSM-5, с целью выяснения природы активных центров и влияния различных технологических параметров на свойства медных цеолитных контактов /6-8/. По данным РФА исходный ZSM-5 устойчив к воздействию высоких температур вплоть до 1000-1100°C. Введение меди и прогрев 3%Cu/ZSM-5 на воздухе вызывают искажение (500-600°C) и разрушение решетки цеолита (750-800°C) /6/. Изучено влияние прогрева катализатора на воздухе, концентрации меди, а также введения катионов элементов I (K, Na, Li), II (Ba, Sr, Ca, Mg) и III (Ce) групп Периодической таблицы Д.И. Менделеева в состав 3%Cu/ZSM-5 на характер спектров ТПВ. Установлено, что при повышении температуры прогрева 3%Cu/ZSM-5 >600^{0}C и концентрации меди >3% возможна миграция меди на внешнюю поверхность носителя. Показано, что элементы I и II гр. замещают ионы меди во внутренних полостях цеолита и вся медь в катализаторе концентрируется в виде CuO, а элемент III группы Ce, распределяется в полостях цеолита таким образом, что не мешает локализации ионов Cu^{2+} в координации плоского квадрата /7, 8/.

Важнейшей характеристикой катализаторов газоочистки является их термическая устойчивость. В работе /9/ на примере реакции глубокого окисления CO нами показано, что эффективность и термическая устойчивость Cu/ZSM-5, Ce-Cu/ZSM-5, La-Cu/ZSM-5, Cu/ZSM-5/Zr контактов, нанесенных на блоки из нитрида кремния, повышаются после нанесения защитного слоя на внешнюю поверхность катализатора.

В данном сообщении приводятся результаты исследования активности Cu/ZSM-5/Si_3N_4 катализатора, модифицированного металлом группы лантана либо металлами VIII гр. (Pt, Pd, Ru, Rh или их смеси) в реакции восстановления NO оксидом углерода и пропиленом в присутствии кислорода.

Катализатор готовили двумя способами. По первому способу вначале синтетический цеолит ZSM-5 (с модулем SiO_2/Al_2O_3=40; $S_{уд}$=315 м^2/г; V=0,235 см^3/г) наносили на блоки из нитрида кремния (производство ИСМ АН Украины: высота 33-35 мм; диаметр 14 мм; удельная поверхность 1 м^2/г; квадратное сечение каналов 1,4 × 1,4 мм; толщина стенок 0,4 мм; количество ячеек 0,57-0,64 г/см^3) путем многократной пропитки из суспензии в присутствии алюминийсодержащего связующего. На полученный носитель наносили 3% меди, а затем лантаноид либо следы благородных металлов методом пропитки по влагоемкости из водного раствора солей металлов с последующей сушкой и

прогревом на воздухе. По второму способу вначале на цеолит ZSM-5 наносили активные компоненты, а затем готовый катализатор наклеивали на блоки из нитрида кремния и прогревали на воздухе. После приготовления катализаторов на их внешнюю поверхность наносили оксидный защитный слой с последующим прогревом в токе воздуха. Термическую устойчивость катализаторов определяли после обработки на воздухе при 600°С 10 часов и 800°С 10 часов. Реакцию проводили при линейном повышении температуры от 100 до 450°С в проточном реакторе при объемной скорости $(25\div35)\times 10^3$ $ч^{-1}$ при концентрации CO - 0,35%, NO - 0,15%, C_3H_6 - 0,06%, которые определяли в газоанализаторах ГИАМ-15. Об эффективности катализаторов судили по температуре превращения компонентов и ширине окна бифункциональности (Δ), определяемой как диапазон концентраций кислорода $[O_2]$, при котором наблюдается очистка от всех компонентов на ≥ 70%. Концентрации кислорода варьировали от 0 до 0,8-1,0%.

В таблице представлены данные о влиянии состава модифицированного 3%Cu/(ZSM-5/Si_3N_4) катализатора на температуру 70%-ного окисления CO, C_3H_6 и восстановления NO при стехиометрическом содержании кислорода $[O_2]$, на ширину окна бифункциональности при 450°С и на термическую устойчивость после прогрева на воздухе. Сравнение эффективности модифицированных медных контактов, прогретых при 500°С 1ч в зависимости от способа приготовления показало, что использование 1 способа является более перспективным (4-6), т.к. при нанесении готового катализатора на блок из нитрида кремния по 2 способу (1-3), полученные образцы не обеспечивают достаточных степеней очистки. При варьировании последовательности нанесения компонентов наиболее активным является Me/Cu/ZSM-5 катализатор, приготовленный по методу 1, при начальном введении меди, а затем модифицирующего компонента. Он обеспечивает $\alpha_{CO,\ CH,\ NO}$=70% уже при 150, 290 и 445°С (6). Нанесение оксидного защитного слоя на Me/Cu/ZSM-5 и прогрев при 550^0С вызывают незначительное снижение температур 70%-ного превращения CO, C_3H_6, NO. Его прогрев на воздухе при 800°С приводит к значительному уменьшению Δ $[O_2]$ с 0,20 до 0,05 и увеличению температуры достижения 70%-ного превращения всех компонентов. Однако, полученный катализатор даже после высокотемпературного прогрева при 800°С, 10ч обеспечивает высокую степень очистки газов при $\alpha_{CO,\ CH,\ NO}$=70% при 275, 315 и 450°С в отличие от исходного Cu/(ZSM-5/Si_3N_4) катализатора (7). Эффективность немодифицированного медного катализатора резко снижается из-за спекания CuO, вышедшего на внешнюю поверхность катализатора.

Таблица

ЭФФЕКТИВНОСТЬ И ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ 3%Cu/(ZSM-5/S_3N_4) КАТАЛИЗАТОРА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ЛАНТАНИДОМ ЛИБО БЛАГОРОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ, В РЕАКЦИИ КОМПЛЕКСНОЙ ОЧИСТКИ ГАЗОВ

№	КАТАЛИЗАТОР	T, ^{0}C прогрева	Ширина "окна", Δ	T, ^{0}C при α=70%		
				CO	C_3H_6	NO
1	(Me/Cu/ZSM-5)/Si_3N_4	500	-	310	-	-
2	(Cu/Me/ZSM-5)/Si_3N_4	500	-	300	380	-
3	((Me+Cu)/ZSM-5)/Si_3N_4	500	0,06	245	360	450
4	Cu/((Me/ZSM-5)/Si_3N_4)	500	-	320	335	-
5	Cu/Me/(ZSM-5/Si_3N_4)	500	-	175	280	-
6	Me/Cu/(ZSM-5/Si_3N_4)	500	0,20	150	290	445
		550	0,17	180	285	425
		800	0,05	275	315	450
7	Cu/(ZSM-5/Si_3N_4)	550	0,10	260	280	400
		800	-	-	-	-
8	Pt/Cu/(ZSM-5/Si_3N_4)	550	0,14	245	305	360
9	Pd/Cu/(ZSM-5/Si_3N_4)	550	0,14	250	260	350
10	Rh/Cu/(ZSM-5/Si_3N_4)	550	0,21	220	275	270
11	Pt/Rh/Cu/(ZSM-5/Si_3N_4)	550	0,12	220	260	260
12	Ru/Cu/(ZSM-5/Si_3N_4)	550	0,12	260	300	315
		600	0,14	280	300	300
		800	0,09	325	360	445
13	Pt/Ru/Cu/(ZSM-5/Si_3N_4)	550	0,16	220	240	340
		600	0,16	240	260	420
		800	0,11	260	340	355

Представляло интерес проследить как влияют добавки следов благородных металлов к 3%Cu/(ZSM-5/Si_3N_4) с защитным слоем (8-13) на комплексную очистку газов. Видно, что введение металлов платиновой группы (Pt, Pd, Ru, Rh) расширяет окно бифункциональности исходного Cu/ZSM-5 катализатора с 0,10 до 0,14-0,21 (максимально в случае Rh) и снижает температуры 70%-ного превращения CO до 220^{0}C, CH_x до 260^{0}C и NO до 270^{0}C. Добавление смеси Pt-Ru снижает температуру 70%-ного превращения пропилена по сравнению с исходным Rh-Cu катализатором. После прогрева Pt-Ru-Cu катализатора при 800^{0}C 70%-ная конверсия компонентов обеспечивается при 260^{0}C CO, 340^{0}C-C_3H_6 и 355^{0}C-NO при снижении Δ [O_2] до 0,11.

Таким образом, можно заключить, что промотирование Cu/(ZSM-5/Si_3N_4) катализатора добавками лантаноида либо следами благородных металлов (Pt, Pd, Ru, Rh либо их смеси), с последующим нанесением оксидного защитного слоя, позволяют конструировать на основе Cu/(ZSM-5/Si_3N_4) термически устойчивые катализаторы для процессов комплексной очистки газов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Shelef M. //Amer. Chem. Soc., Chem. Rev., 1995. P.209-225.

2. Крылов О.В., Матышак В.А. Промежуточные соединения в катализе. М., Наука, 316 с.
3. Садыков В.А. Автореферат. Дис. д. х. н. Новосибирск. 1998. 35с.
4. Саденова М.А., Антонова Н.А., Попова Н.М.// Известия МН-АН РК. 1996, N6, С.80-85.
5. Саденова М.А., Антонова Н.А., Попова Н.М., Досумов К.// Тезисы докладов материалов Международного Симпозиума, посвященного 100-летию со дня рождения К.И. Сатпаева, КазНТУ, Алматы, 1999, С.156-159.
6. Sadenova M.A., Antonova N.A., Sass A.S., Popova N.M., Saltikov U.P., Grigorieva V.P., Dosumov K. // J. Scientific Israel-Techological Advantages. 1999. V.1. N.1. "Materials Engineering". P.16-21.
7. Sadenova M.A., Antonova N.A., Sass A.S., Popova N.M., Dosumov K. // Physical methods for investigation of catalysis on the molecular level. International Memorial K. I. Zamaraev Conference. Novosibirsk. 28 June-2 July. 1999. Abstracts. P.127.
8. Сасс А.С., Саденова М.А., Антонова Н.А., Попова Н.М., Досумов К. // Жур. Физ. Хим. 2000. В печати.
9. Саденова М.А., Антонова Н.А., Попова Н.М., Комашко Л.В., Досумов К.// Известия НАН РК, Сер. хим. 2000. N1.В печати.

СД-25

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ОКСИДНОГО КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ ПРОЦЕССА ОЧИСТКИ ПРОМЫШЛЕННЫХ ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ, СОДЕРЖАЩИХ КУМОЛ

И.В. Саблукова, Е.З. Голосман*, Б.С. Стрельчик, В.М. Смагин, С.В. Попов, В.Г. Рыжиков

ОАО «ВНИИОС НК»,
446206, г. Новокуйбышевск Самарской обл.,
пл. Менделеева,
факс (846-35) 3-66-20
**ОАО «НИАП»*
301670, г. Новомосковск Тульской обл.,
ул. Кирова, 11,
факс (087-62) 7-34-61

Современные тенденции развития промышленности и серьезное загрязнение окружающей среды настоятельно требуют разработки новых и совершенствования известных способов очистки промышленных газовых выбросов, содержащих разнообразные токсичные соединения. Использование новых высокоэффективных катализаторов - наиболее перспективное направление совершенствования каталитического процесса.

Один из достаточно известных способов очистки газовых выбросов от углеводородов основан на реакции глубокого каталитического окисления последних до углекислого газа и воды.

Авторами предложен оксидный катализатор для процесса термокаталитической очистки газовых выбросов производства фенола и ацетона, содержащих токсичный кумол.

Катализатор содержит в качестве активной компонента оксиды меди и марганца.

Исследованы корреляционные зависимости активности катализатора от объемной скорости модельной смеси, температуры, концентрации субстрата.

Изучена стабильность работы катализатора.

Исследовано влияние примесей, содержащихся в газовых выбросах производства фенола и ацетона, а также эффекта «залповых» выбросов кумола на активность катализатора.

Проведен рентгенофазовый анализ образцов катализатора - свежеприготовленного и отработанного, исследована удельная поверхность последних методом БЭТ.

Выполнено математическое описание процесса очистки промышленных газовых выбросов с использованием данного катализатора для управления последним с помощью микропроцессорного контролера. Установлена оптимальная функциональная схема алгоритма управления процессом.

СД-26

ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫЙ СПОСОБ ПРИГОТОВЛЕНИЯ АЛЮМОПАЛЛАДИЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА ДОЖИГАНИЯ

Ю.А.Савостин, Л.Е.Пчелякова, Н.М.Попова, Г.М.Льдокова

АО «Катализатор», Российская Федерация, Новосибирск
ИОКЭ им. Сокольского Д.В., Национальная академия наук республики Казахстан, Алматы

Подбор оптимального химического состава, а также разработка прописи приготовления - все это еще недостаточно для практического использования изученной каталитической системы. Не менее важным в цепочке наука - производство является разработка технологических приемов приготовления.

Существующая в настоящее время промышленная технология получения палладиевых катализаторов в большинстве случаев повторяет лабораторные приемы проведения процесса, но в более крупном масштабе.

На первой стадии идет подготовка носителя. Одновременно готовят пропиточный раствор. Затем в барабанный смеситель загружают носитель и подают пропиточный раствор и ведут процесс пропитки. В отдельном аппарате пропитанный носитель сушат, затем прокаливают. Для ряда катализаторов завершающей стадией является восстановление.

Контактирование жидкой и твердой фаз проводится в условиях механического перемешивания. Однако неблагоприятный гидродинамический режим пропитки приводит к тому, что образцы катализатора, отобранные из различных зон пропитывателя оказываются неодинаковыми по составу.

При этом способе приготовления предполагается соблюдение двух трудносовместимых требований:

- равномерное распределение активного компонента по объему гранулы носителя, для чего необходима умеренная скорость адсорбции исходного вещества;
- полное извлечение дорогостоящего металла из пропиточного раствора, что выполнимо лишь при быстрой и прочной адсорбции.

Осуществление стадии нанесения путем циркуляции пропиточного раствора через стационарный слой носителя /1/ исключает эрозию катализатора и позволяет добиться высоких скоростей обтекания его раствором, что снижает влияние пленочной диффузии.

Таким образом, для безградиентного распределения элементсодержащего соединения из которого наносится активный компонент по высоте слоя носителя необходимо использовать следующие приемы:

-снижение концентрации адсорбируемого вещества в растворе;
- увеличение кратности циркуляции.

Для удовлетворения этих требований использовали метод постепенного ввода активного вещества в циркуляционный контур /2/, а именно дозированную подачу, которая позволяет поддерживать в нем постоянную концентрацию адсорбированного соединения. В дальнейшем такой метод был назван проточно-циркуляционным методом пропитки /3/.

Сущность технологии заключается в применении циркуляции неводного растворителя и дозированной подаче в циркуляционный контур неводных растворов карбоксилатных комплексов палладия через неподвижный слой носителя.

В этой технологической схеме существенное значение имеют два функциональных блока:

- блок проточно-циркуляционной пропитки через стационарный слой носителя путем ввода вещества в циркуляционный контур;

- блок каталитической очистки газовых выбросов от органических соединений с помощью Реверс - процесса.

Данный способ приготовления катализатора является экологически чистым, так как не имеет сточных вод, а все газовые сдувы, содержащие органический растворитель, проходят через блок каталитической очистки газов. Отходящий газовый поток практически является экологически чистым.

Катализаторы, синтезированные данным способом, имеют высокую каталитическую активность в ряде модельных реакций (см. таблицу) по сравнению с катализаторами, выпускаемыми промышленностью.

Опытная партия алюмопалладиевого катализатора, содержащего 0,14% Pd была испытана* в составе нейтрализатора Н-13 с объемом засыпки 2,2 л на двигателе ЗИЛ-130 в стендовых условиях в соответствии с требованиями ГОСТ 14846-81 и принятым в НАМИ методикам испытаний*.

Данные этих испытаний говорят о том, что исследованный катализатор обеспечивает на нагрузочных режимах работы двигателя ЗИЛ-130 окисление оксида углерода на 89-97% и углеводородов на 62-86%. В заключении по данным испытаниям говорится о достаточной эффективности этого катализатора на двигателях, не имеющих системы подачи дополнительного воздуха в выпускную трубу до нейтрализатора. Результатом этой работы явилась рекомендация к широким эксплуатационным испытаниям на грузовых автомобилях с бензиновыми двигателями.

ЛИТЕРАТУРА

1. А.В.Родионов, В.К.Дуплякинн, М.Е.Левинтер.
Ж. физ. химии, 1977, т.51, № 4, с. 990-992
2. А.В.Родионов, В.К.Дуплякин, Е.В.Родионова, М.Е.Левинтер.
Нанесенные металлические катализаторы превращения углеводородов. Новосибирск, 1978, с.59-62.
3. О.Н.Вашина, А.Н.Старцев, Ю.А.Савостин, Ю.И.Ермаков.
Научные основы приготовления катализаторов. Новосибирск, 1983, с.158-159.
4. В.В.Поповский, В.А.Сазонов, Г.К.Черношенцва, Т.Л.Панарина, Л.Ф.Елисеева. Каталитическая очистка отходящих газов промышленных предприятий и выхлопных газов автотранспорта. ч.1, Новосибирск, 1981, с.80-92.

* Авторы приносят глубокую благодарность персоналу НАМИ г.Москва за проведенные испытания

Таблица

Основные параметры катализаторов глубокого окисления

№ п/п	Массовая доля палладия, %	Активность катализатора на истинном зерне											
		в реакции окисления CO						в реакции окисления C_3H_6				Скорость окисления C_4H_{10} при доле бутана 0,2%, 400^{0}C	
		Температура достижения степени превращения, ^{0}C										$см^3/г_{кат}\ с$	$см^3/г_{Pd}.с$
		25%	50%	70%	75%	85%	90%	25%	50%	70%	90%		
1	0,03	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	$2,75\cdot10^{-2}$	91,67
2	0,08	90	95	100	-	-	116	98	107	120	141	-	-
3	0,14	74	78	94	-	-	118	84	106	120	150	-	-
4	0,20	113	114	-	116	117	-	-	-	-	-	$2,95\cdot10^{-2}$	14,75
5	0,40	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	$3,64\cdot10^{-2}$	9,10
6	0,41	100	115	126	-	-	138	104	108	142	190	-	-
* 7	0,50	146	149	-	161	173	-	-	-	-	-	$0,23\cdot10^{-2}$	0,46
**8	0,50	136 выше 137^{0}C x=95%						-	-	-	-	$1,00\cdot10^{-2}$	2,00

• Промышленный катализатор марки ШПАК - 0,5

** Промышленный катализатор марки ШПК - 0,5. Данные взяты из работы /4/.

СД-27

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЧНОСТИ СВЯЗИ ХЕМОСОРБИРОВАННЫХ АТОМОВ С ПОВЕРХНОСТЬЮ В АДСОРБЦИОННЫХ СЛОЯХ КИСЛОРОДА НА МЕТАЛЛАХ

А.Н. Саланов*, В.Н. Бибин, В.Т. Якушко

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, пр. акад. Лаврентьева, 5, 630090 Новосибирск

1. Введение

Прочность связи кислорода с поверхностью катализатора определяет каталитическую активность в реакциях полного окисления [1]. Прочность связи (энергию связи) определяют из теплоты адсорбции, которую измеряют прямыми калориметрическими методами, вычисляют из температурной зависимости равновесного давления при постоянных степенях заполнения по уравнению Клаузиуса - Клайперона или из данных термодесорбции. Однако, в этих случаях измерения проводят при сравнительно высоких температурах, когда наряду с адсорбцией - десорбцией кислород диффундирует в объем, образуются - разлагаются новые поверхностные фазы, поверхность катализатора перестраивается и, как следствие, получаемая величина q обусловлена этими процессами. Для получения истинных значений теплот адсорбции необходимо проводить измерения при низких температурах (~300 K), когда адсорбция протекает необратимо, в неравновесных условиях, а другие поверхностные процессы заторможены. Кроме того, в процессе хемосорбции газов на монокристаллах металлов, при низких температурах образцов (≤400 K), формируются различные адсорбционные структуры вследствие определенной структуры поверхности и латеральных взаимодействий между адсорбированными частицами. Структурные превращения в адсорбционных слоях существенно влияют на свойства адсорбционного слоя и на характер зависимостей коэффициентов прилипания и теплоты адсорбции от покрытия поверхности адсорбатом $S(\theta)$ и $q(\theta)$. Все это обуславливает острую необходимость расчета зависимостей $S(\theta)$ и $q(\theta)$ при низких температурах (~300 K) по моделям адсорбции газов на поверхности монокристаллов, которые описывают реальный процесс формирования поверхностных адсорбционных структур.

2. Модель адсорбции

Для расчетов применили адсорбционную модель, которая учитывает прямой и непрямой адсорбционный путь и отталкивательные латеральные взаимодействия между хемосорбированными частицами [2-3]. Прямая адсорбция - молекула ударяется о поверхность и хемосорбируется, преодолевая значительный активационный барьер. Непрямая адсорбция - молекула ударяется о поверхность, захватывается в precursor, мигрирует по поверхности и хемосорбируется, преодолевая незначительный активационный барьер. $\varepsilon 2$ отталкивание между двумя атомами кислорода хемосорбированными на смежных 2NN местах уменьшают теплоту адсорбции $\Delta q=-\varepsilon 2$, и соответственно увеличивают энергию активации адсорбции в соответствии с соотношением Темкина между изменением теплоты и энергией активации адсорбции $\Delta E=-\alpha\Delta q$ $(0<\alpha<1)$. Диссоциативную хемосорбцию молекул кислорода моделировали методом Монте Карло на поверхности с квадратной решеткой адсорбционных мест размером 200x200 с периодичными граничными условиями. Для расчета зависимости $q(\theta)$ использовали значения энергии диссоциации молекулы кислорода, D(O-O)=500 кДж/моль, энергии связи хемосорбированных атомов кислорода с поверхностью D(M-O)=443 кДж/моль и энергию

отталкивания между хемосорбированными атомами ε2=20 кДж/моль. Модель хемосорбции кислорода на поверхности металлов (100) и Монте Карло алгоритм детально описаны в [3].

3. **Результаты и их обсуждение**

Отношение между величинами энергий активации для прямого и непрямого пути адсорбции (Edir/Eindir) при Edir,indir=1-20 кДж/моль определяет сценарий формирования адсорбционного слоя кислорода на поверхности (100) и характер зависимостей S(θ) и q(θ) при θ≤0.5. При Edir/Eindir <7-8 прямой адсорбционный путь доминирует над непрямым, вследствие этого образуется много небольших адсорбционных островков, которые, сливаясь, формируют разупорядоченный p(2x2) и c(2x2) адсорбционные слои, при этом значения S и q плавно уменьшаются с ростом θ, т.е. наблюдается Лэнгмюровская адсорбция. Так при Edir,Eindir = 1.0 кДж/моль наблюдается плавное уменьшение S от 0.7 до 10^{-3} при θ=0-0.3. Значение q не меняется только в самом начале адсорбции при θ≤0.05, далее наблюдается плавное уменьшение q от 386 до 240 kJ/mol. Это связано с формированием разупорядоченного слоя с самого начала адсорбции, т.е. в адсорбционном слое при θ≥0.1 наряду со структурой p(2x2) появляются фрагменты c(2x2) структуры, в которой возникают отталкивательные взаимодействия между атомами, хемосорбированными на 2NN адсорбционных местах, приводящие к постепенному уменьшению средней теплоты адсорбции и соответственно энергии связи кислорода с поверхностью.

При Edir/Eindir >7-8 непрямой адсорбционный путь доминирует над прямым, вследствие этого адсорбционные островки возникают медленно, а быстрый непрямой путь обеспечивает их существенный рост перед слиянием. В результате этого на начальном этапе адсорбции S увеличивается, достигает максимума и уменьшается. P(2x2) островки растут, сливаются, формируя сплошной p(2x2) адсорбционный слой в интервале покрытий θ=0-0.25, при этом наблюдается постоянное значение q=386 kJ/mol, обусловленное только значениями D(M-O) и D(O-O), поскольку в структуре p(2x2) хемосорбированные атомы расположены только на 3NN местах и не взаимодействуют друг с другом согласно нашей модели. При θ≥0.2 p(2x2) адсорбционный слой заканчивает формироваться (насыщается) и начинают появляться островки c(2x2) в которых уже есть адсорбционные атомы кислорода, расположенные на 2NN местах, между которыми возникают отталкивательные взаимодействия, приводящие к понижению теплоты адсорбции и соответственно энергии связи. При Edir =20 кДж/моль, Eindir=1 кДж/моль и θ≤0.25 формируется p(2x2), а при θ≥0.25 c(2x2) структуры, поэтому при θ=0.23-0.24 одновременно с резким переходом p(2x2) структуры в c(2x2) наблюдается резкое уменьшение S от 2 10^{-2} до 10^{-3}, а q от 386 до 240 kJ/mol. При θ≥0.25 в процессе формирования адсорбционного слоя со структурой c(2x2) наблюдается постоянное значение S~10^{-3} и q=240 kJ/mol, что говорит о том, что c(2x2) слой растет по одному механизму, за счет проникновения друг в друга антифазных p(2x2) островков пространственно не когерентных по отношению друг к другу в обоих направлениях [3].

Так при Edir/Eindir =1.0 наблюдается Лэнгмюровская адсорбция с полностью разупорядоченным адсорбционным слоем и плавным уменьшением S(θ) и q(θ). При Edir/Eindir =20 формируется упорядоченный p(2x2) при θ≤0.25 и c(2x2) при θ=0.25-0.5 адсорбционных структур по островковому сценарию и наблюдаются резкие изменения в зависимостях S(θ) и q(θ).

Работа поддерживается РФФИ, грант 99-03-32429

СД-27

ЛИТЕРАТУРА

[1] В.В. Поповский. Механизмы гетерогенно-каталитических реакций окисления, под редакцией В.С. Музыкантова. Новосибирск, 1993, с.37

[2] A.N. Salanov, V.N. Bibin and N.A. Rudina, React.Kinet.Catal.Lett. 64 (1998) 261; 64 (1998) 269.

[3] A.N. Salanov and V.N. Bibin, Surf. Sci. 441 (1999) 399

СД-28

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И МОДЕЛИРОВАНИЕ НЕЙТРАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ГАЗОВ АВТОМОБИЛЬНЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ

М.Г. Слинько и А.П. Дзисяк

ГНЦ РФ НИФХИ им. Л.Я.Карпова, Москва

1. Проблема очистки выбросов при установившемся движении автомобилей и при стационарном состоянии нейтрализатора в значительной степени решена. Дальнейшее улучшение работы нейтрализаторов возможно лишь за счет уменьшения вредных выбросов при пусковых и переходных режимах двигателя.

2. Для математического моделирования процессов в нейтрализаторах и определения оптимальных условий работы нейтрализатора необходима кинетическая модель для нестационарного состояния катализатора. Эта модель состоит из 10 элементарных стадий. Существенной особенностью кинетической модели является зависимость кинетических параметров от концентрации адсорбированных веществ.

3. Влияние процессов переноса вещества и тепла на основе кинетической модели для нестационарных условий позволяет определить зажигание и затухание каталитического процесса.

4. Математическая модель и моделирование нейтрализатора, состоящего из сотового катализатора.

5. В нейтрализаторе возможно возникновение хаотических режимов при периодическом изменении состава смеси, выходящей из двигателя.

Институт катализа СО РАН был организован сотрудниками лаборатории технического катализа НИФХИ им.Л.Я.Карпова и выпускниками кафедры № 44 Московского химико-технологического института им. Д.И.Менделеева.

В.В.Поповский после окончания ВУЗа на кафедре 44 внес значительный вклад в физико-химические основы экзотермических каталитических процессов, на основе которых осуществляется математическое моделирование.

СД-29

ОКИСЛЕНИЕ ОКСИДА УГЛЕРОДА В ГАЗОВЫХ СМЕСЯХ С БОЛЬШИМ СОДЕРЖАНИЕМ ВОДОРОДА

П.В.Снытников, В.Д.Беляев*, П.Г.Цырульников**, В.А.Собянин*

Новосибирский государственный университет, Новосибирск,
**Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск*
***Омский отдел Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Омск*
E-mail: belyaev@catalysis.nsk.su

В настоящее время значительное внимание уделяется разработке низкотемпературных топливных элементов на основе полимерных протонпроводящих электролитов. Такие топливные элементы обладают высоким КПД, бесшумны, имеют низкий уровень вредных выбросов и поэтому рассматриваются как альтернатива двигателям внутреннего сгорания, используемым в автомобилях. В качестве топлива в них используется обогащенная водородом газовая смесь, получаемая в ходе реакции паровой конверсии природного газа, бензина, метанола и др. Такая газовая смесь обычно состоит из H_2 (~75 об.%), CO_2, паров H_2O и CO (~1-2 об.%). Известно, что CO, при концентрации > 10^{-3}об. %, является ядом для топливного электрода (анода) низкотемпературного топливного элемента. Следовательно, перед подачей газовой смеси в топливный элемент необходимо проводить ее предварительную очистку от CO. Снизить содержание оксида углерода в газовой смеси можно путем его окисления кислородом до CO_2.

В литературе предложено довольно много катализаторов конверсии CO в присутствии больших количеств водорода. Наиболее активными являются нанесенные платиновые, родиевые и рутениевые катализаторы [1-4]. Существуют также катализаторы, приготовленные на основе оксидов меди, кобальта, хрома, железа и никеля [3]. В качестве носителя в них используются оксид алюминия и цеолиты. Эти катализаторы позволяют осуществлять селективное окисление CO в присутствии водорода при температурах выше, чем 200°C. Однако, для того, чтобы исключить дополнительные затраты энергии и упростить конструкцию системы подготовки топлива для топливного элемента, процесс очистки водородсодержащей смеси от CO желательно проводить при температурах, близких к рабочей температуре топливных элементов 80-110°C.

Цель данной работы - поиск активных и селективных катализаторов для реакции окисления CO в атмосфере водорода и изучение основных кинетических закономерностей протекания этой реакции.

Окисление CO в водородсодержащих смесях исследовали в проточном реакторе при атмосферном давлении в интервале температур от 20 до 180°C на рутении, палладии и платине, нанесенных на углеродный носитель (Сибунит) и рутении, нанесенном на оксид алюминия. Анализ реакционной смеси до и после реактора проводили при помощи хроматографа. Чувствительность определения концентрации оксида углерода составила 10^{-4} об.%.

Были исследованы зависимости конверсии CO от температуры, скорости потока газовой смеси, концентраций реагентов, а также концентраций воды и диоксида углерода.

В качестве примера на Рис. 1 приведены типичные зависимости степени превращения CO от температуры на изученных катализаторах.

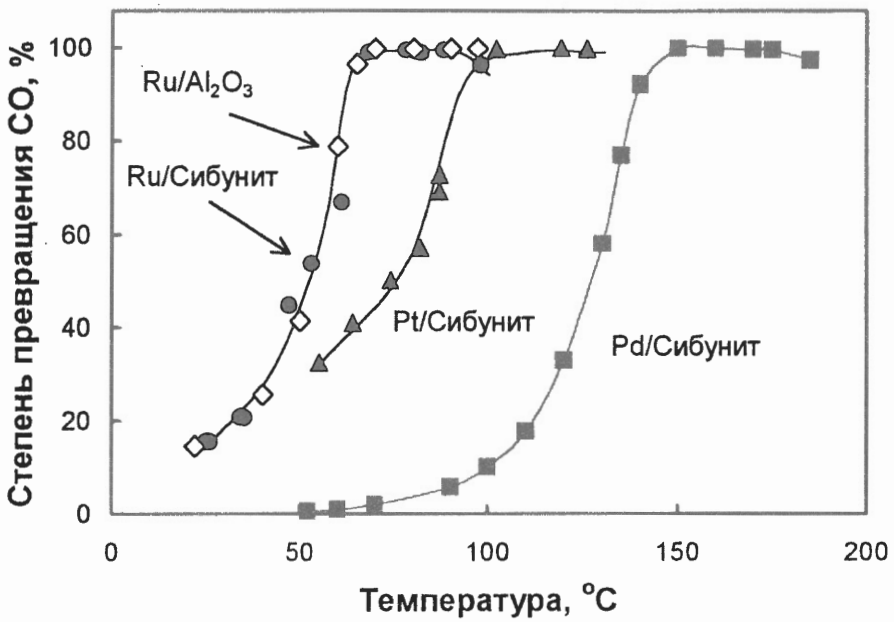


Рис. 1. Зависимость конверсии CO от температуры. Условия эксперимента: $[CO]_o$ = 0,3–0,7 об.%; $[O_2]/[CO]$ = 1–1,5; $[H_2]$ = 98–99 об.%; объемная скорость - 2,5см^3/г•с.

Видно, что катализаторы являются высоко активными и обеспечивают практически 100%-ю конверсию оксида углерода до CO_2 уже при 70 ÷ 150^{0}C. В частности, было установлено, что остаточное содержание CO при этих условиях не превышало $3 \cdot 10^{-3}$ об.%.

На основе полученных результатов обсуждается механизм протекания реакции окисления оксида углерода в присутствии водорода.

Литература

1. Igarashi H., Uchida H., Suzuki M., Sasaki Y., Watanabe M. Applied Catal. A:General, 159 (1997) 159-169.
2. Watanabe M., Uchida H., Igarashi H., Suzuki M. Chem. Lett., (1995) 21-22.
3. Oh S.H., Sinkevich R.M. J. Catal. 142 (1993) 254-262.
4. Brown M.L., Green A.W., Cohn G., Andersen H.C. Ind. Eng. Chem. 52 (1960) 841-844.

СД-30

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТОЯНИЙ КИСЛОРОДА НА ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СЕРЕБРА МЕТОДАМИ ЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ И ТЕРМОДЕСОРБЦИИ

Л.П. Тимофеева*, К.Т. Мурзахметов, С.В. Кощеев**, А.И. Боронин**, Л.Н. Курина***, Г.М. Жидомиров****

* - Сибирский Государственный Медицинский Университет, Томск

** - Институт катализа им. Г.К.Борескова СО РАН, Новосибирск

*** - Томский Государственный Университет, Томск

Fax: 3832 343056; e-mail: boronin@catalysis.nsk.su

Несмотря на непрекращающийся поток публикаций, связанных с исследованием кислородных форм на поверхности серебра, до сих пор нет ясного и полного понимания их природы связи и роли в реакциях селективного и полного окисления органических молекул.

В данной работе проведено изучение состояний кислорода на поверхности поликристаллической фольги в области умеренных температур 300–500 К. Специфика этого интервала температур связана с тем, что при этих температурах по данным некоторых авторов возможна адсорбция в молекулярное состояние, что отрицается другими группами исследователей. В связи с этим, для объяснения разногласий в литературе высказана точка зрения, что степень дефектности поверхности существенным образом определяет состояние кислорода, откуда ясно, что результаты, полученные на поверхностях различного типа, могут быть совершенно отличными. Целью данного исследования является изучение кислородных форм, образующихся на поверхности тщательно очищенной серебряной фольги, подвергнутой ионной бомбардировке и/или отжигу в вакууме для создания различной по степени дефектности поверхности.

Адсорбция кислорода при 300 К на поверхности Ag фольги после ионной бомбардировки и кратковременного отжига при 770 К приводит к двум пикам в спектре O1s с $E_{св}$(O1s) = 528.5 эВ и 530.4 эВ, в то время как в спектрах термодесорбции наблюдаются три пика с $T_{макс}$ = 400 К, 560 К и 650 К. Сопоставление с литературными данными позволяет надежно соотнести пики с $E_{св}$(O1s) = 528.5 эВ и $T_{макс}$ = 560 К с атомарным (диссоциативным) кислородом, а пики с $E_{св}$(O1s) = 530.4 эВ и $T_{макс}$ = 400 К с молекулярно адсорбированным кислородом. Пик с $T_{макс}$ = 650 К обусловлен внедрением атомов диссоциативного состояния кислорода в приповерхностные слои в области дефектов поверхности в процессе нагрева кристалла при снятии спектров ТДС и, таким образом, не проявляется в электронных спектрах. Отметим, что на монокристаллах этот ТД-пик отсутствует.

Адсорбция кислорода на поверхности фольги после ионной бомбардировки без ее последующего отжига приводит к другой структуре линии O1s, которая характеризуется тремя пиками, из которых два имеют характеристики, описанные выше, а третий пик доминирует в спектре и имеет $E_{св}$(O1s) = 531.8 эВ. Спектр УФЭС позволяет выделить несколько пиков, индуцированных адсорбцией кислорода в этих условиях: 2.1 эВ; 3.1 эВ; 3.8 эВ; 8.4 эВ и 10.2 эВ. Пик с Есв = 2.1 эВ однозначно приписывается диссоциативному состоянию, в то время как остальные пики связываются с молекулярно адсорбированным кислородом в виде пероксидных двухцентровых ($E_{св}$ = 530.5 эВ) и одноцентровых форм ($Ec_{в}$ = 531.8 эВ).

На основании всей совокупности данных в работе обсуждается роль дефектов поверхности при адсорбции кислорода на начальных этапах и предлагается детальный механизм диссоциации и десорбции O_2 с учетом взаимных превращений пероксидных форм и внедрения атомов кислорода в приповерхностные слои.

Работа поддержана грантом РФФИ №99-03 –32419.

СД-31

РАЗРАБОТКА И ИСПЫТАНИЯ НЕЙТРАЛИЗАТОРА ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНОЙ ОЧИСТКИ ВЫХЛОПНЫХ ГАЗОВ ДИЗЕЛЬНЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ

Тихов С.Ф., Садыков В.А., Черных Г.В., Аликина Г.М., Бунина Р.В., Лысов В.Ф.*

Институт катализа им. Г.К.Борескова СО РАН, Новосибирск, 630090, пр.Лаврентьева, 5, E-mail: sadykov@catalysis.nsk.su; Институт прикладной физики, Новосибирск, 630117, ул. Арбузова 1/1.

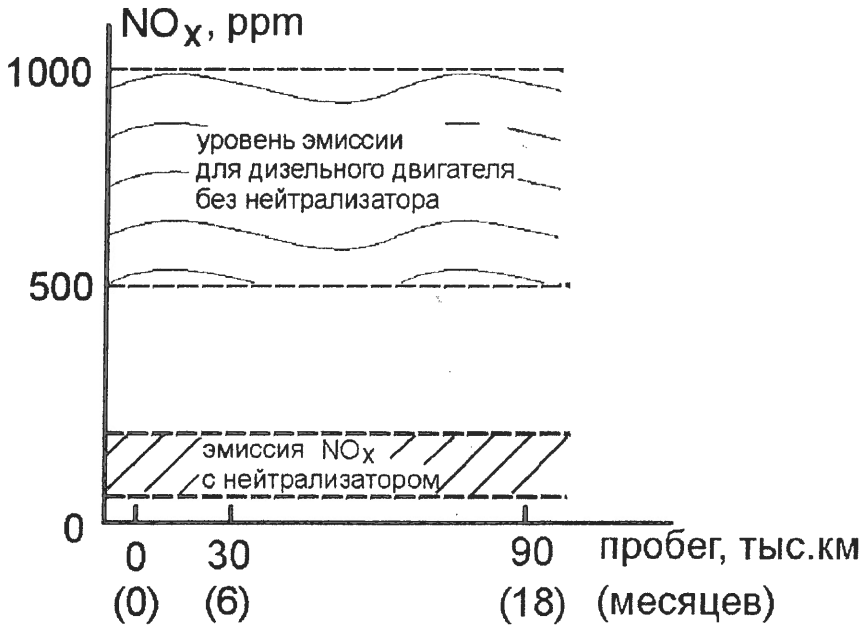
В 90-е годы в промышленно развитых странах из-за увеличения доли дизельных автомобилей в общей доле автотранспорта существенно ужесточаются нормы для выхлопных газов дизельных двигателей [1]. Для РФ характерна аналогичная тенденция в развитии автотранспорта и, со временем, она несомненно потребует своего решения, особенно - для больших городов нашей страны. По сравнению с бензиновыми двигателями, выхлопные газы дизелей содержат существенно большие количества оксидов азота, восстановление которых затруднено из-за большого избытка кислорода и сажи, окисление которой существенно тормозится в присутствии серы. Поэтому проблема четырехкомпонентной очистки для дизельных двигателей до сих пор не решена в промышленном масштабе.

Нами был разработан многокомпонентный сотовый катализатор на основе носителя из термостабилизированной алюминиевой фольги, устойчивой к прогоранию в окислительной атмосфере [2,3]. При подборе активного компонента для процессов окисления «партикулятов», включая сажу и микрокапли жидких тяжелых углеводородов, мы использовали подходы, основанные на знании факторов, определяющих реакционную способность оксидов [4]. Так, вместо соединений на основе ванадатов [5], мы использовали перовскиты, отличающиеся высокой емкостью по кислороду, и умеренной энергией связи кислорода поверхности. Оригинальная конструкция блочного носителя с пересекающимися каналами позволила увеличить турбулентность потока внутри блоков и, следовательно, вероятность контакта частиц сажи со стенками сотового катализатора. В результате, разработанный нейтрализатор позволил снизить дымность выхлопов на 30-49% по сравнению со стандартными требованиями ТУ и в 1,5-2 раза по сравнению с дымностью реальных выхлопов дизельных двигателей.

Для процессов полного окисления газообразных углеводородов и CO использовали активный компонент на основе платиновых металлов, подобранных на основании данных [6], с чрезвычайно высокой активностью, позволяющей достигать 80-90% степени превращения даже при нагрузках в несколько сот тыс. $час^{-1}$ при 300^0C [3].

Проблема очистки от оксидов азота решалась на основе исследования детального механизма реакции их селективного восстановления углеводородами в избытке кислорода [7,8]. Было выяснено, что лимитирующей стадией реакции в избытке кислорода является взаимодействие прочносвязанных нитрит-нитратных комплексов с углеводородами. На основании полученной информации были разработаны многокомпонентные системы, позволяющие эффективно окислять NO в NO_2, что обеспечивает фиксацию оксидов азота в лобовом слое в виде вышеупомянутых комплексов на поверхности катализаторов. Взаимодействие нитрит-нитратных комплексов с «партикулятами» в средне- и высокотемпературной области обеспечивает окисление последних с образованием CO_2, H_2O и молекулярного азота. Наличие в составе катализатора металлов платиновой группы позволяет также осуществлять селективное восстановление оксидов

азота в низкотемпературной области. Таким образом, была разработана система селективного восстановления оксидов азота углеводородами, функционирующая в широкой области температур. Ходовые испытания подтвердили высокую эффективность разработанной системы селективного восстановления оксидов азота (см.рис). В работе проведено также сравнение результатов лабораторных, ходовых и стендовых испытаний.



ЛИТЕРАТУРА.

1. A.Fritz, V.Pitchon // Applied Catal. B, 1997, v.13, 1-25.
2. S.F.Tikhov, G.V.Chernykh, V.A.Sadykov, A.N.Salanov, S.V.Tsybulya, G.M.Alikina, V.F.Lysov // Mater. Res. Soc. Symp. Series, 1998 , v. 497 (Recent Advances in Catalytic Materials), p. 206-212.
3. S. F. Tikhov, G. V. Chernykh, V. A. Sadykov, A. N. Salanov, G. M. Alikina, S. V. Tsybulya, V. F. Lysov // Catal.Today 1999, v.53, 639-646
4. В.В.Поповский //В сб.: Теоретические проблемы катализа, 1977, Н-ск: Ин-т катализа СО АН СССР, с.81-99.
5. P.Ciambelli, P.Corbo, M.Gambino et al. // Catal. Today, 1996, v.27, 99-106.
6. В.В.Поповский, В.А.Сазонов, Г.К.Чермошенцева, Т.Л.Панарина, Л.Ф.Елисеева // В кн.: Каталитическая очистка газов (Мат-лы III Всесоюзн. конф.), Н-ск: Ин-т катализа, 1981, с.80-92.
7. V.A.Sadykov, A.Ya.Rozovskii, V.V.Lunin et al. //React.Kinet.Catal.Lett., 1999, v.66, No2, 337-341.
8. V.A.Sadykov, S.A.Beloshapkin, E.A.Paukshtis et al. // React.Kinet.Catal.Lett., 1998, v. 64, No1, 185-191.

СД-32

ГЛУБОКОЕ И СЕЛЕКТИВНОЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ СЕРОВОДОРОДА В РАСТВОРАХ И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ

Фаддеенкова Г.А., Кундо Н.Н.
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

В работах В.В. Поповского было показано, что при использовании катализаторов оксидов металлов, в частности оксидов металлов IV периода, в реакциях окисления кислородом H_2, CO и различных углеводородов глубина окисления зависит от прочности связи кислорода с поверхностью катализатора. Чем выше энергия связи "кислород - поверхность оксидного катализатора", тем выше удельная активность катализатора в реакции полного окисления субстрата [1]. За глубокое окисление отвечает кислород, прочно связанный с поверхностью катализатора, парциальное окисление субстрата осуществляется либо за счет кислорода, не прочно связанного с поверхностью катализатора, либо за счет окислительно-восстановительных превращений атома переходного металла, входящего в состав оксидного катализатора.

Авторы доклада использовали катализатор фталоцианин кобальта и его производные в реакции жидкофазного окисления сероводорода кислородом. Полученные результаты, а также имеющиеся литературные данные позволяют сделать вывод о том, что фталоцианин кобальта и его производные осуществляют активацию кислорода аналогично катализаторам оксидам переходных металлов. Фталоцианины кобальта могут быть использованы как в растворенном виде, так и в твердом виде (нерастворимый фталоцианин кобальта и его нерастворимые производные; растворимые производные фталоцианина кобальта на носителе). Глубокое окисление гидросульфид-ионов (до сульфит- и сульфат-ионов) в присутствии фталоцианинов кобальта происходит в тех условиях, когда в качестве промежуточного продукта окисления образуются устойчивые комплексы кислорода с катализатором. Селективное окисление гидросульфид-ионов до серы осуществляется в тех условиях, когда не образуется прочных комплексов кислорода с катализатором и когда наблюдаются окислительно-восстановительные переходы атома кобальта, входящего в состав фталоцианина кобальта: $Co^{2+} \leftrightarrow Co^{1+}$. Создавая условия проведения реакции предпочтительными для образования тех или иных промежуточных продуктов, можно регулировать состав продуктов окисления. Это очень важно, например, при использовании катализаторов производных фталоцианина кобальта в процессах жидкостной окислительной очистки газов от сероводорода, когда необходимо получение тех или иных продуктов окисления уловленного сероводорода.

Было установлено, что в присутствии катализаторов фталоцианина кобальта и его производных глубокое окисление гидросульфид-ионов с образованием сульфат-ионов протекает при достаточно высоких величинах pH растворов (pH >11). В слабощелочных растворах в присутствии этих катализаторов происходит окисление гидросульфид-ионов до серы вплоть до pH 9,0 - 9,2. В слабощелочных растворах, имеющих величину pH 9,5 - 11, в процессе каталитического окисления гидросульфид-ионов в присутствии фталоцианиновых катализаторов образуется смесь продуктов окисления, содержащая тиосульфат-, сульфит-, политионат- и сульфат-ионы в том или ином соотношении. Такая зависимость состава продуктов от величины pH

обусловлена различным механизмом окисления субстрата (гидросульфид-ионов) кислородом.

В щелочной среде при pH > 11 в процессе окисления в качестве промежуточного продукта образуются устойчивые комплексы кислорода с катализатором. Были проведены исследования по изучению взаимодействия кислорода с катализатором в отсутствие субстрата. Так, Вагнерова с сотрудниками [3] показали, что взаимодействие тетрасульфоната фталоцианина кобальта (CoTCФ) с кислородом наблюдается при pH > 11,6. Происходит сорбция около 0,5 моля O_2 на 1 моль CoTCФ. Принято считать, что реакциями, включающими в себя образование комплексов кислорода с плоскими комплексными соединениями кобальта, являются:

$$CoP + L \leftrightarrow LCoP \quad (1)$$

$$LCoP + L \leftrightarrow L_2CoP \quad (2)$$

$$LCoP + O_2 \leftrightarrow LCoPO_2 \text{ (1:1 } O_2 \text{ аддукт)} \quad (3)$$

$$L2CoP + O_2 \leftrightarrow LcoPO_2 + L \text{ (1:1 } O_2 \text{ аддукт)} \quad (4)$$

$$LCoPO_2 + LCoP \leftrightarrow LCoPO_2CoPL \text{ (2:1 } O_2 \text{ аддукт,} \quad (5)$$

где P - порфирин, основание Шиффа или фталоцианин, а L - льюисовское основание.

По аналогии комплекс кислорода с CoTCФ должен иметь строение

HO - Co(TCФ) - O - O - Co(TCФ) - OH

Образование кислородных комплексов в водных растворах обнаруживалось по спектрам поглощения в видимой области.

Достаточно подробно исследованы аддукты фталоцианинов кобальта с кислородом в диметилформамиде [4]. В присутствии аммиака могут образовываться моно- и биядерные комплексы. Моноядерный аддукт [CoTCФ O_2] в диметилформамиде дает сигнал ЭПР:

$$O_2 + CoTCФ \leftrightarrow [O_2 - CoTCФ] \quad (7)$$

$$[O_2 - CoTCФ] + CoTCФ \leftrightarrow [CoTCФ - O_2 - CoTCФ] \quad (8)$$

Быстрое превращение 1:1 аддукта в 2:1 аддукт может быть достигнуто за счет повышения концентрации аммиака; это превращение происходит через образование промежуточного катионного радикала [4].

Моноядерные аддукты кислорода с CoTCФ образуются в растворе метанола, через который пропускается газообразный аммиак [5]. Подобно другим 1:1 аддуктам кислорода с комплексными соединениями Co(II), дающими сигнал ЭПР, этот аддукт лучше описывать как парамагниттный комплекс Co(III) с супероксидным анионом $[O^{2-}]$.

В результате изучения особенностей взаимодействия молекулярного кислорода с фталоцианином кобальта в гомогенной и гетерогенной системах методами ИК- отражательной спектроскопии, оптической и УФ - спектроскопии и ЭПР [6, 7] сделан вывод о том, что активация кислорода на твердом фталоцианине кобальта и ратворенном CoTCФ происходит через координацию кислорода с атомом металла и перенос электронной плотности на кислород.

В процессе жидкофазного окисления сероводорода в присутствии катализатора CoTCФ в щелочной среде происходит образование промежуточных комплексов кислорода с катализатором и субстратом (Substr):

$$O_2 + CoTCФ \leftrightarrow [O_2 - CoTCФ] \quad (9)$$

$$[O_2 - CoTCФ] + [Substr]: \leftrightarrow [O_2 - CoTCФ - Substr] \quad (10)$$

Аналогичный механизм при использовании катализатора CoTCФ наблюдается в реакции жидкофазного окисления кислородом тиолов [4, 7], гидроксиламина [8], аскорбиновой кислоты [9], арсенитов [100]. В случае окисления гидразина [11]

предполагается также образование в качестве промежуточного продукта комплекса катализатора с гидразином с последующим образованием комплекса кислорода с катализатором и гидразином [O_2 - CoTCФ - N_2H].

Авторами доклада было установлено, что при окислении кислородом гидросульфид-ионов в присутствии CoTCФ (основная форма Co(II)TCФ) в слабощелочной среде не наблюдается образования устойчивых кислородных комплексов. Оптические спектры реакционной смеси имеют максимум при 450 нм, относящийся либо к Co(I)TCФ, либо к образованию прочного комплекса катализатора с гидросульфид-ионом (вхождение HS^--ионов в координационную сферу Co(II)TCФ). Авторы доклада склоняются к 1-му варианту объяснения этого максимума, который наблюдается также при взаимодействии Co(II)TCФ с гидразином, арсенит-ионами, тиолами. Таким образом, окисление гидросульфид-ионов в слабощелочной среде осуществляется за счет окислительно-восстановительных переходов атома Co фталоцианинового катализатора, основным продуктом окисления является элементная сера. Восстановление Co(II)TCФ в Co(I)TCФ является обычно лимитирующей стадией окисления HS^- - ионов до S^o [12] . При поддержании концентрации полисульфид-ионов в окисляемом растворе выше некоторой "критической" восстановление Co(II)TCФ до Co(I)TCФ осуществляется, в основном, не гидросульфид-, а полисульфид-ионами, протекает с высокой скоростью и позволяет получать в результате жидкофазного окисления сероводорода серу с высоким выходом даже при pH 8 - 9,2, где она термодинамически неустойчива [13]. Реализуется "полисульфидный механизм" окисления [12, 13].

Однако, даже в слабощелочной среде, но в присутствии таких сильных комплексообразователей, как цианид -ионы, аммиак и сульфит-ионы образуются достаточно устойчивые комплексы кислорода с катализатором CoTCФ. Оптические спектры поглощения реакционной смеси имеют максимум при 670 нм, относящийся к соединению кислорода с CoTCФ. В результате при окислении гидросульфид-ионов помимо элементной серы образуются продукты более глубокого окисления - тиосульфаты, сульфиты, сульфаты [14, 15].

Создание условий, благоприятных для селективного окисления HS^- - ионов до элементной серы в водных растворах должно включать помимо поддержания низкой концентрации щелочного агента (pH 7 - 9,2) ограничение концентраций таких комплексообразователей, как цианид-ионы, аммиак, сульфит-ионы. Кроме того, в реакционную смесь могут дополнительно вводиться такие восстановители, как полисульфиды щелочных металлов или аммония, а также свежеобразованная мелкодисперсная орторомбическая элементная сера [16]. В окисляемый раствор могут также вводиться сокатализаторы, способствующие поддержанию (на протяжении всей реакции окисления) высоких текущих концентраций полисульфид-ионов и мелкодисперсной свежеобразованной элементной серы, взвешенной в окисляемом растворе [17].

При разработке жидкостных окислительных способов очистки от H_2S различных газов с использованием катализаторов фталоцианина кобальта и его производных с заместителями в бензольном кольце и кислорода воздуха в качестве окислителя авторы, в зависимости от требований, предъявляемых к составу продуктов окисления уловленного сероводорода, создавали на стадии окислительной регенерации раствора:

-либо условия, способствующие образованию устойчивых комплексов кислорода с катализатором (и далее комплексов кислорода с катализатором и окисляемым

субстратом), при которых осуществлялось глубокое окисление HS^- - ионов до SO_4^{2-} - ионов;

-либо условия, предотвращающие образование устойчивых комплексов кислорода с катализатором, при которых осуществлялось селективное окисление HS^- - ионов до элементной серы за счет окислительно-восстановительных переходов Co(II)ТСФ ↔ Co(I)ТСФ.

Приведенные в докладе данные позволяют сделать следующий вывод.

Представления В.В. Поповского о влиянии прочности связи "кислород-катализатор" на глубину газофазного окисления различных веществ кислородом в присутствии твердых катализаторов оксидов переходных металлов могут быть распространены и на катализаторы фталоцианин кобальта и его производные (твердые и в растворенном виде), используемые в процессах жидкофазного окисления кислородом различных веществ.

Литература

1. Поповский В.В. Закономерности глубокого окисления веществ на твердых окисных катализаторах. Дисс. докт. хим. наук. - Томск, 1973. - Сю 64 - 127.

2. Foulon A. Fbgasverbrennung in kunstsbetrieben //Plastverarbeiter. - 1965. - Bd. 16. - N. 4. - S. 211-212.

3. Wagnerova D.M., Schwertnerova E., Vepřek-Šiška J. Kinetics of the reaction of Co(II) tetrasulphophthalocyanine with molecular oxygen // Collection of Czechoslovak Chemical Communications. -1974. -V. 39. - No. 8. - P. 1980 -1988.

4. Zwart Jacob. Catalytic oxidation of thiols on polymer attached cobalt phthalocyanine complexes. Дисс. докт. техники. - Eindhoven (the Netherlands), 1978. - 123 с.

5. Abel E.W. Formation of 1:1 Oxygen Adduct with the Cobalt(II) - Tetrasulphophthalocyanine Complex // Chemical Communications. - 1971. - No. 9. - P. 449 -450.

6. Андреев А., Прахов Л., Шопов Д. Особенности взаимодействия молекулярного кислорода с фталоцианином кобальта в гомогенной и гетерогенной системах //Известия по химия. Българска Академия на науките. - 1980. - Т. 13. - № 4. - С. 492 - 499.

7. Кундо Н.Н. Каталитические способы очистки сернистых выбросов и полцчение серы. Дисс. докт. хим. наук. - Новосибирск. - 1991. - 394 с.

8. Wagnerova D.M., Schwertnerova E., Vepřek-Šiška J. Autooxidation of hydroxylamine catalyzed by cobalt tetrasulphophthalocyanine, models of oxidases // Collection of Czechoslovak Chemical Communications. -1974. -V. 39. - No. 11. - P. 3036 -3047.

9. Wagnerova D.M., Blanck J., Vepřek-Šiška J. Fast reaction steps and intermediates of the oxidation of ascorbic acid by dioxygen. Catalysis by cobalt(II) tetrasulphophthalocyanine // Collection of Czechoslovak Chemical Communications. - 1982. - V. 47. - No. 3. - P. 755 - 765.

10. Симонов А.Д., Кундо Н.Н. Каталитическая активность комплексных соединений переходных металлов в реакции окисления мышьяковистого ангидрида // Журнал прикладной химии. - 1977. -С. 71 -74.

11. Wagnerova D.M., Schwertnerova E., Vepřek-Šiška J. Autooxidation of hydrazine catalyzed by tetrasulphophthalocyanine // Collection of Czechoslovak Chemical Communications. -1973. -V. 38. - No. 3. - P. 756 - 764

12. Кундо Н.Н., Кейер Н.П. каталитическое действие фталоцианинов в реакции окисления сероводорода // Кинетика и катализ. - 1970. - Т. 11. - С. 91 - 99.

13. Фаддеенкова Г.А., Кундо Н.Н., Аджиев А.Ю. Катализаторы на основе фталоцианина кобальта в процессах очистки газов от сероводорода / V Всесоюзная конференция "Каталитическая очистка газов". - Тбилиси.: Мецниереба, 1989. - С. 151 - 154.

14. Фаддеенкова Г.А., Кундо Н.Н. Исследование процесса каталитического окисления сероводорода в присутствии цианистого водорода // Журнал прикладной химии. 1978. - Т. 51, N 1, С. 181-182

15. Фаддеенкова Г.А., Кундо Н.Н. Об окислении водных растворов сульфидов в смеси с сульфитами // Журнал прикладной химии. 1979. - Т. 52. - № 10. - С. 2161 - 2165.

16. А. С. 1011201 СССР, МКИ B 01 D 53/14; C 01 B 17/04. Способ очистки газа от сероводорода / Фаддеенкова Г.А., Бухтер А.И., Гелетий Я.Г. , Кундо Н.Н., Симонов А.Д. (СССР) - № 3287877/ 23-26; Заявл. 13.05.81; Опубл. 15.04.83, Бюл. № 14.

17. А. С. 1623012 СССР, МКИ B 01 J 31/18; C 02 F 1/74. Способ окисления сернистых соединений в растворах / Фаддеенкова Г.А., Кундо Н.Н., Аджиев А.Ю., Бурман М.М., Гурская М.А., Любарский Г.П. и Никитин В.Е. (СССР) - № 4450593/ 23-04; Заявл. 05.04.88; Опубл. 20.05.98, Бюл. № 14.

18. Фаддеенкова Г.А., Кундо Н.Н. Особенности использования фталоцианинов кобальта (II) в процессах окисления растворов сероводорода // Журнал прикладной химии. 1998. - Т. 71. - Вып. 9.- С. 1471 - 1476.

СД-33

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ Mn-Al-O-КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ

Л.Т.Цикоза, З.Р.Исмагилов, Р.А.Шкрабина, Н.А.Корябкина, В.А.Ушаков, В.В.Кузнецов, И.А.Овсянникова

Институт катализа им. Г.К. Борескова, СО РАН, Новосибирск, 630090
Fax: 7 (3832) 39 73 52. E-mail: ZRI@catalysis.nsk.su

Оксиды переходных металлов довольно широко исследованы как высокоэффективные катализаторы глубокого окисления. В соответствии с установленной В.В.Поповским с сотр. [1] зависимостью реакционной способности этих оксидов от энергии связи металла с кислородом наиболее активными являются оксиды кобальта, меди и марганца, конкурирующие в ряде случаев с катализаторами на основе благородных металлов. Однако практическое использование массивных (без носителя) оксидных катализаторов ограничено их недостаточно высокими эксплуатационными характеристиками, такими, как удельная поверхность, механическая прочность и термическая устойчивость. В.В.Поповский придавал большое значение постановке и проведению работ, направленных на улучшение этих показателей. Так, выполненное под его руководством детальное исследование влияния условий приготовления на свойства оксида меди [2] позволило разработать высокоактивный массивный медьоксидный катализатор ИК-12-4 [3] с развитой удельной поверхностью и повышенной механической прочностью.

Использование носителя с заданными физико-химическими и структурно-механическими характеристиками расширяет возможность практического применения оксидных катализаторов. И хотя активность, отнесенная к единице общей поверхности катализатора, в этом случае снижается по сравнению с массивным оксидом, активность на единицу веса катализатора может быть соизмерима с таковой для массивных образцов при гораздо меньшем содержании активного оксида [2]. Примерами могут служить также разработанные в лаборатории В.В.Поповского нанесенные медьалюмооксидные катализаторы ИК-12-1 [4], ИК-12-3 [5], ИК-12-7 [6], содержащие соответственно ~26, 10-13 и 4-8 масс.%, в расчёте на CuO, и оксидный медьтитановый катализатор ИК-12-8 [7] (4-5 масс.% CuO).

Тем не менее, в плане разработки эффективных высокотемпературных оксидных катализаторов оксид марганца, несмотря на то, что по прочности связи металла с кислородом он располагается после оксидов кобальта и меди [1], является более перспективным благодаря сравнительно высокой термической стабильности оксидных систем на его основе. Так, например, массивный гопкалит ($CuO:MnO_2$=1:2) и, в большей степени, гопкалит, введенный в оксид алюминия, сохраняют достаточно высокую активность в окислении бутана после прокаливания их при 800-1000°C [8].

Это связано со специфической особенностью Mn-Al-O-системы - её способностью к увеличению активности - термоактивации - при 900-1000°C - для MnO_x/γ-Al_2O_3 и при 700-1000°C - для MnO_x/α-Al_2O_3 (за счет, как показано в [9], диспергирования активного компонента на поверхности носителя), что и послужило основой для создания технологии получения промышленного Mn-Al-O-катализатора ИКТ-12-40 [10], имеющего высокую активность в реакциях полного окисления вплоть до 1000°C.

По данным [9,10], активным компонентом Mn-Al-O-системы является дисперсная фаза с приближённым составом $Mn_3O_{4.2}$ и дефектной структурой, близкой к структуре шпинели Mn_3O_4. В её формировании при температурах ниже 1000°C решающую роль

играет фаза α-Al_2O_3, образование которой при этих температурах стимулируется минерализующим действием нанесенного марганца. Однако после прокаливания выше 1000°С эта дисперсная фаза переходит в более окристаллизованную и менее активную фазу Mn_3O_4.

По тем же данным, использование α-Al_2O_3 в качестве исходного носителя вместо γ-Al_2O_3, начиная с температур ~850°С, уже не приводит к выигрышу в активности Mn-Al-O-катализатора. Сведения о модифицировании этого катализатора добавками оксидов РЗЭ и других металлов - известного способа повышения термической устойчивости γ-оксида алюминия [11,12] - ограничены в [9,10] упоминанием о слабом положительном действии некоторых добавок до температур 750-800°С, хотя в случае алюмоплатинового катализатора авторами отмечено существенное улучшение его активности и термической стабильности при введении в γ-Al_2O_3 добавок РЗЭ.

Расширение до 1200-1300°С температурного диапазона эффективной и устойчивой работы катализаторов окисления является в настоящее время одной из актуальных проблем в связи с реальными условиями высокотемпературного сжигания, например, метансодержащего сырья. И если для её решения делать ставку на оксидные катализаторы, целесообразным кажется поиск путей повышения термической стабильности и сохранения высокой активности в указанном диапазоне температур вышеописанной Mn-Al-O-системы, которая, по крайней мере, при 900-1000°С является наиболее активной среди оксидов.

Предварительно нами было показано [13,14], что перспективным направлением для достижения этой цели может являться использование в качестве носителя Mn-Al-O-катализаторов γ-оксида алюминия, содержащего дополнительно разупорядоченный χ-Al_2O_3 и модифицированного добавками оксидов La, Ce и Mg.

В настоящей работе обобщены данные [13,14] и дополнительных исследований фазового состава таких катализаторов и их активности в реакциях глубокого окисления в зависимости от содержания фазы χ-Al_2O_3 в исходном носителе, химической природы модифицирующей добавки и температуры прокаливания с целью выбора оптимальных составов, отвечающих требованиям высокотемпературных (вплоть до 1300°С) условий их использования.

Mn-Al-O-катализаторы готовили пропиткой по влагоёмкости носителя раствором азотнокислого марганца с последующей сушкой и прокаливанием на воздухе при заданной температуре в течение 4 часов. Содержание марганца во всех катализаторах равно ~5 масс.%, в расчёте на MnO_2.

В качестве носителей использовали сферический оксид алюминия на основе γ-Al_2O_3 с различным содержанием χ-подобного Al_2O_3 (носитель 1 - γ-Al_2O_3, носитель 2 - γ-Al_2O_3+15% χ-Al_2O_3 и носитель 3 - γ-Al_2O_3+35% χ-Al_2O_3), полученный методом углеводородно-аммиачного формования [12]. Температура прокаливания всех исходных носителей - 550 °С. Основные их характеристики (удельная поверхность, пористая структура) близки. Модифицирование носителей 1-3 добавками оксидов La и Ce проводили в соответствии с [12].

Каталитическую активность характеризовали как 1) скорость реакции окисления бутана при 400°С ($W400^{\circ}$ бут.$\bullet 10^2$,$см^3$/г$\bullet$с) в проточно-циркуляционной установке при начальной концентрации бутана 0,5 об.% и скорости циркуляции 1000 л/ч и 2) температурой 50%-ного окисления метана в проточной установке при составе газовой смеси 1 об.% CH_4 - воздух и объёмной скорости 1000 $ч^{-1}$.

СД-33

По данным РФА, при нанесении марганца на чистый (немодифицированный) носитель 1, представляющий собой γ-Al_2O_3, после прокаливания при 500°С на поверхности γ-Al_2O_3 формируется фаза MnO_2. На носителе 2 (γ-Al_2O_3+15% χ-Al_2O_3) наряду с фазой MnO_2 наблюдается размытие линий носителя, что свидетельствует о взаимодействии его с катионами марганца. С увеличением содержания χ-Al_2O_3 (носитель 3) взаимодействие усиливается, о чём свидетельствует ещё большая размытость линий носителя и изменение его параметра решётки по сравнению с исходным. Это, видимо, связано с формированием твёрдого раствора катионов марганца в структуре (γ,χ)-Al_2O_3. При этом окристаллизованная фаза оксида марганца отсутствует.

Повышение температуры прокаливания до 900°С приводит к появлению во всех этих катализаторах фазы α-Al_2O_3 в различных, но близких к следовым количествах. Как и отмечено в [9,10], образование уже при 900°С фазы α-Al_2O_3 обусловлено минерализующим действием на оксид алюминия введённого марганца и косвенно подтверждает наличие взаимодействия между ними.

На наличие взаимодействия указывает также отсутствие индивидуальных оксидных фаз марганца как в катализаторе на носителе 1 (за счёт твёрдофазной реакции между оксидами марганца и алюминия), так и в катализаторе на носителе 3 (за счёт совершенствования структуры низкотемпературного твёрдого раствора марганца в (γ,χ)-Al_2O_3. Однако в катализаторе на носителе 2 наблюдается фаза β-Mn_2O_3, и это может свидетельствовать о том, что твёрдофазное взаимодействие MnO_2 с низкотемпературным твёрдым раствором, видимо, затруднено по сравнению с взаимодействием MnO_2 с γ-Al_2O_3 в первом случае.

При 1300°С в указанных образцах наблюдаются α-Al_2O_3 и высокотемпературные Mn-содержащие фазы: частично (на ~40%) обращённая шпинель (Mn,Al)[Mn,Al]$_2O_4$ - на носителе 1 и нестехиометрические шпинели (Al,Mn)[Al]$_2O_4$ - на носителях 2 и 3.

В катализаторах, приготовленных на носителях 1-3, модифицированных лантаном, параметр решётки при 500 и 900°С практически соответствует исходному носителю, независимо от содержания χ-Al_2O_3. Окристаллизованные Mn-содержащие фазы отсутствуют. При 1300°С формируется смешанный гексаалюминат (ГА) состава $MnLaAl_{11}O_{19}$. Фаза α-Al_2O_3 появляется только при 1300°С.

В катализаторах на носителях 1-3, модифицированных церием, изменение параметра решётки при 500 и 900°С также незначительно, но во всех образцах, вплоть до 1300°С, присутствует оксид CeO_2, размер частиц которого с температурой возрастает. Только при 1300°С наблюдается фаза α-Al_2O_3. Кроме того, в образцах с повышенным содержанием церия, приготовленных на носителях 2 и 3, содержащих χ-Al_2O_3, формируется смешанный ГА вероятного состава $MnAl_{11}CeO_{19}$ (следы).

Характер взаимодействия катионов марганца с оксидом алюминия, предварительно модифицированным магнием, определяется природой носителя. При 500°С одновременно с образованием твёрдого раствора магния в оксиде алюминия на поверхности носителей 1 и 2 формируется грубодисперсная фаза β-Mn_2O_3, в отличие от вышеописанных катализаторов, содержащих оксиды La и Ce. И только в случае носителя 3 эта фаза отсутствует. При повышении температуры до 900°С происходит совершенствование твёрдого раствора и увеличение его параметра решётки. Присутствие алюмомагниевого твёрдого раствора облегчает взаимодействие Mn^{+3} с Al_2O_3 - окристаллизованные оксидные формы Mn во всех случаях отсутствуют. При 1300°С наблюдаются две фазы - α-Al_2O_3 и смешанный твёрдый раствор (Mg,Mn)[Al]$_2O_4$, параметр решётки которого соответствует ~50%-ному замещению магния на марганец.

В Mn-Al-O-катализаторах на основе носителей 1-3, модифицированных одновременно добавками двух- (Mg) и трёхвалентных (La или Ce) катионов, сохраняются те же закономерности в формировании фазового состава, что и в случае модифицированных только магнием носителей, но присутствие La или Ce усиливает взаимодействие катионов марганца с носителем. Так, при 500°C оксидная фаза β-Mn_2O_3 проявляется только в образцах с двойными добавками, приготовленными на носителе 1, тогда как в образцах аналогичного состава на носителях 2 и 3, оксидные фазы марганца не обнаруживаются. При 900°C происходит совершенствование смешанных твёрдых растворов с увеличением их параметров решётки, а оксидные фазы марганца отсутствуют во всех образцах. Следует отметить также отсутствие при этой температуре фазы α-Al_2O_3 во всех La- и Ce-содержащих катализаторах в результате стабилизирующего действия указанных добавок [12].

После прокаливания при 1300°C во всех катализаторах, модифицированных двойными добавками, наблюдается фаза α-Al_2O_3, а для Ce-содержащих образцов - и фаза CeO_2. Марганецсодержащие соединения представлены ГА с составом $(Mg,Mn)Al_{11}LaO_{19}$, а также твёрдым раствором на основе шпинели $(Mg,Mn)Al_2O_4$, при этом параметры решётки твёрдых растворов соответствуют замещению ~(25-40)% магния на марганец. В случае Ce-содержащих образцов возможно присутствие фазы $(Mg,Mn)Al_{11}CeO_{19}$.

Результаты рентгеноспектрального микроанализа подтверждают выводы об усилении взаимодействия марганца с носителем при наличии и увеличении содержания в нём χ-Al_2O_3. Так, на примере немодифицированных Mn-Al-O-катализаторов показано, что в случае носителя 1 при 500°C в приповерхностном слое отсутствует взаимодействие оксидов Mn и Al. После прокаливания катализатора при 900°C наблюдается некоторая корреляция в положении минимумов и максимумов спектров K_αMn и K_αAl, что свидетельствует о наличии слабого взаимодействия этих компонентов. При 1300°C связь образующейся Mn-содержащей фазы с носителем заметно ослаблена, и распределение этой фазы на поверхности носителя имеет неоднородный характер. В катализаторе на носителях 2 и 3, содержащих χ- Al_2O_3, уже при 500°C характер спектров K_αMn и K_αAl свидетельствует о наличии взаимодействия между оксидами Mn и Al, усиливающегося с ростом температуры прокаливания.

В Таблице представлены данные по активности исследуемых катализаторов в реакции окисления бутана. Видно, что образцы, приготовленные на немодифицированном оксиде алюминия (обр.1-3) и прокаленные при 500°C, имеют примерно равную активность, независимо от содержания χ-Al_2O_3 в носителе. После 900°C наблюдается рост активности (или термоактивация, согласно [9,10]), наиболее существенный для образца с высоким содержанием χ-Al_2O_3.

При использовании носителей, модифицированных магнием (обр. 4-6), эффект термоактивации при 900°C практически сводится к нулю, хотя слабое влияние χ-Al_2O_3 всё же имеет место. Добавки La (обр.7-9) значительно повышают активность прокалённых при 500° образцов, но после 900°C эти образцы по активности уступают немодифицированным. Аналогичный характер изменения активности наблюдается и для Ce-содержащих катализаторов (обр. 10-11), но абсолютные значения активности прокалённых при 500°C образцов в этом случае ниже, чем для La-содержащих катализаторов.

После прокаливания при 1300°C активность всех катализаторов (исключение - образец 16) падает. Однако для катализаторов, приготовленных на носителе 1, в том числе и в присутствии модификаторов, это падение более резко выражено, чем для аналогичных образцов на основе носителей 2 и 3, содержащих χ-Al_2O_3. При этом по

абсолютным значениям активности высокотемпературные катализаторы на носителях 2 и 3 в несколько раз превышают образцы, приготовленные на носителе 1.

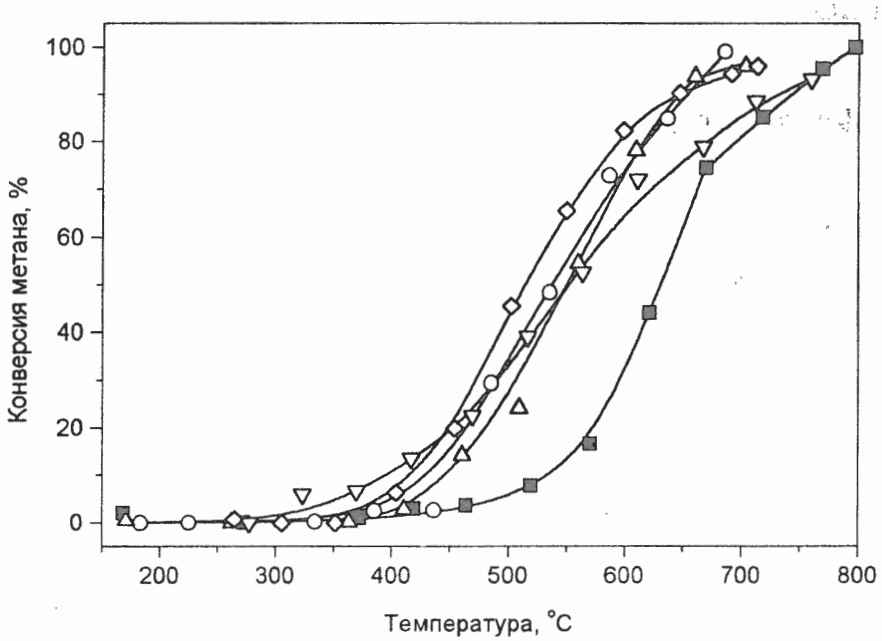
Данные по каталитической активности в реакции окисления метана прокалённых при 1300°С Mn-Al-O-образцов, приготовленных на основе модифицированных носителей 2 и 3, представлены на Рисунке. Видно, что температура 50%-ного превращения метана для этих образцов составляет 520-550°С, что на 80 - 110° ниже, чем для промышленного катализатора ИКТ-12-40, имеющего вдвое большее содержание Mn [10]. Увеличение содержания Mn до уровня ИКТ-12-40 снижает температуру 50%-ного превращения метана на ~20-30° для всех катализаторов.

Таким образом, прокалённые при 1300°С Mn-Al-O-катализаторы, приготовленные на основе оксида алюминия, содержащего χ-Al_2O_3 и модифицированного добавками Mg, La или Ce, являются более стабильными и активными по сравнению с образцами на основе только γ-Al_2O_3, в том числе и катализатором ИКТ-12-40. Только наличие χ-Al_2O_3 в носителе или только модифицирование γ-Al_2O_3 вышеуказанными добавками не даёт желаемого результата. Глубина взаимодействия компонентов при наличии χ-Al_2O_3 с образованием в присутствии модификаторов выокотемпературных соединений Mn и Al (например, ГА разного состава), вероятно, и обеспечивает высокую активность и стабильность модифицированных Mn-Al-O-катализаторов, что позволяет рекомендовать их для высокотемпературных процессов окисления.

Активность Mn-Al-O-катализаторов различного состава в реакции глубокого окисления бутана

(содержание Mn ~5 масс.%, в расчёте на MnO_2)

№ п/п	Состав носителя		W400° бут.•10^2,$см^3$/г•с после прокаливания при:		
	Исходный носитель (фазов. состав)	Модифицирующая добавка	500°С	900°С	1300 °С
1	1 (γ-Al_2O_3)	-	0,52	0,85	0,08
2	2 (γ-Al_2O_3+15% χ- Al_2O_3)	-	0,47	1,41	0,18
3	3 (γ-Al_2O_3+35% χ- Al_2O_3	-	0,52	1,58	-
4	1	MgO	0,45	0,44	0,09
5	2	то же	0,43	0,64	0,58
6	3	то же	0,69	0,71	-
7	1	La_2O_3	1,70	0,78	0,076
8	2	то же	1,86	0,91	0,67
9	3	то же	1,41	0,72	0,16
10	1	CeO_2	1,51	0,80	0,023
11	2	то же	1,21	0,89	0,50
12	1	MgO +	1,00	0,48	0,10
13	2	La_2O_3	1,70	0,60	0,32
14	3	то же то же	1,20	0,60	0,44
15	2	MgO+CeO_2	1,02	0,58	0,28
16	3	то же	1,00	0,59	0,82



Активность Mn-Al-O-катализаторов, прокаленных при 1300°C, в реакции окисления метана: ■ - ИКТ-12-40; ○ - Mn / носитель 2 + La_2O_3; △ - Mn / носитель 2 + MgO; ▽ - Mn / носитель 2 + CeO_2; ◇ - Mn / носитель 3 + (MgO + CeO_2).

ЛИТЕРАТУРА

1. Поповский В.В. // Дис. ... докт.хим.наук. - Новосибирск, 1973. - 324 с.
2. Цикоза Л.Т. //Дис. ... канд.хим.наук. - Новосибирск,1980. - 191 с.
3. Авт. свид. СССР №609549 (1978) / Цикоза Л.Т.,Тарасова Д.В.,Поповский В.В.
4. Авт. свид. СССР № 256736 (1969) / Боресков Г.К., Поповский В.В., Андрушкевич Т.В. и др.
5. Авт. свид. СССР № 707598 (1980) / Старостина Т.Г., Цырульников П.Г., Поповский В.В. и др.
6. Авт. свид. СССР №810256 (1981) / Цикоза Л.Т.,Тарасова Д.В.,Поповский В.В.
7. Авт. свид. СССР № 787082 (1980) / Цикоза Л.Т., Тарасова Д.В., Зенковец Г.А., Поповский В.В.
8. Jaworska-Golas Z., Mista W., Wrzyszcz J., et al. // Catal.Lett., 24 (1994) 133.
9. Цырульников П.Г., Сальников В.С., Дроздов В.А. и др. // Кинетика и катализ, 32 (1991) 439.
10. Цырульников П.Г. // Автореф. ... докт.хим.наук. - Новосибирск, 1996. - 58 с.
11. Shaper H., Doesburg E.B.M. // Appl. Catal., 7 (1983) 211.
12. Ismagilov Z,R., Shkrabina R.A., Koryabkina N.A. // Catal. Today, 47 (1999) 51.
13. Tsykoza L.T., Shkrabina R.A., Koryabkina N.A., et al. // 7th Nordic Symp. on Catal., Åbo/Turku, Finland, 1996. - Book of Abstr., P32.
14. Tsykoza L.T., Ismagilov Z,R., Shkrabina R.A., et al. // Memorial G.K.Boreskov Conf., Novosibirsk, Russia, 1997. - Abstr., Part II, p.410.

СД-34

НОВЫЙ ПОДХОД К ПОДБОРУ И ПРИГОТОВЛЕНИЮ КАТАЛИЗАТОРОВ

Цырульников П.Г. , Шитова Н.Б., Кудря Е.Н., Савельева Г.Г.

Омский филиал Института катализа им. Г.К.Борескова СО РАН,
644040, Омск, Нефтезаводская, 54, факс 645661, E-mail: tsyr@ incat. omsk. net. ru

Серия катализаторов для каталитического дожигания вредных органических примесей, разработанных в Институте катализа, начинается с катализатора ИК-12-1, называемого катализатором В. В. Поповского. В основе подбора катализатора лежала простая идея. После исследования активности оксидов металлов 4 Периода в модельных реакциях глубокого окисления наиболее активные оксиды, начиная с Co_3O_4, наносили на γ-Al_2O_3 с целью развития поверхности активного компонента. Выяснилось, что уже при 500^0 оксид кобальта реагирует с оксидом алюминия с образованием неактивного, темно-синего алюмината кобальта. Следующий оксид – CuO – при нанесении на оксид алюминия дал активный и устойчивый до 600^0 катализатор ИК-12-1 [1]. Развитие новых способов дожигания, особенно, реверс – процесса, позволяющего аккумулировать в реакторе тепло от сжигания даже низкоконцентрированных примесей и утилизировать его [2], потребовало катализаторы с термостабильностью на уровне 1000^0.

Нами было установлено [3], что нанесенные алюмо-марганцевые катализаторы после прокаливания при 900^0 - 1000^0 резко увеличивают свою активность (10 – 100 раз в зависимости от природы окисляемого вещества).

Изучение [4,5] этих катализаторов, прокаленных при различных температурах, показало, что при температурах 500^0 - 800^0 формируются твердые растворы ионов марганца (+3) в структуре оксида алюминия. Прокаливание при более высоких температурах (900^0 - 1000^0) приводит к их разложению с образованием корунда и рентгеноаморфных кластеров оксида марганца, структура которых, согласно EXAFS [4], может быть идентифицирована как дефектная шпинель типа β-Mn_3O_4. Дефектность, проявляющаяся отличными от совершенной шпинели расстояниями Mn-Mn, связана с модификацией кластеров оксида марганца ионами алюминия. Именно на этом этапе активность катализаторов достигает максимума. Фазовые переходы в системе при прокаливании в течение 4 – 6 часов представлены на схеме 1[6].

Схема 1.

1. $(500^0 - 800^0) \longrightarrow \gamma\text{-}Al_2O_3 + Mn^{+2} + O_2 \longrightarrow [(Mn^{+3})_{Oct.}\text{-}\gamma\text{-}Al_2O_3] + \beta\text{-}Mn_2O_3 \longrightarrow$
2. $(900^0) \longrightarrow$ **[MnOx– Al^{+3}] (am.)** + [Mn^{+3} -δ - Al_2O_3] + [Mn^{+3} - α - Al_2O_3] $\longrightarrow$
3. $(1000^0) \longrightarrow$ **[Mn_3O_4– Al^{+3}] (am.)**+[Mn^{+3} -δ - Al_2O_3]$_{traces}$ + [Mn^{+3} - α - Al_2O_3] $\longrightarrow$
4. $(1100^0) \longrightarrow [(Mn,Al)_3O_4 + [Mn^{+3}$ - α - Al_2O_3] $\longrightarrow$
5. $(1200^0) \longrightarrow MnAl_2O_4 + [Mn^{+3}$ - α - Al_2O_3] ,

где **[Mn_3O_4– Al^{+3}] (am.)** = **β-Mn [$Mn_{1,73}$ $Al_{0,27}$]O_4**

Увеличение времени термообработки при 950^0 - 1000^0 более 10 часов [6] приводит к образованию хорошо окристаллизованных, но сравнительно небольших частиц β-Mn_3O_4 и к снижению активности. Такой же результат дает прокаливание при 1100^0 в течение 2 часов. Но в условиях каталитической реакции дожигания, протекающей обычно при температурах менее 1000^0, взаимодействие между компонентами катализатора, полученного при ~ 1000^0, тормозит рекристаллизацию активного компонента, что стабилизирует его высокую активность.

Образование термодинамически более стабильных фаз (корунда и шпинели) является движущей силой процессов фазовых превращений в системе, причем наличие ионов марганца в структуре оксида алюминия ускоряет переход γ-Al_2O_3 в корунд, снижая температуру перехода до 900^0 . Симбатность зависимости скорости окисления н-бутана и зависимости поверхностной концентрации марганца (Mn/Al, РФЭС) от температуры прокаливания показывает, что эффект термоактивации связан с сегрегацией фаз корунда и оксида марганца при разложении твердого раствора (900^0 - 1000^0) и с диспергированием оксида марганца на поверхности корунда (см. рис.1). Для системы MnOx/Al_2O_3 термодиспергирование происходит вплоть до 1000^0, при 1100^0 из рентгеноаморфных , модифицированных ионами Al^{+3} кластеров, образуются небольшие (60 – 100 А) кристаллы Mn_3O_4. При 1200^0 образуется шпинель $MnAl_2O_4$.

СД-34

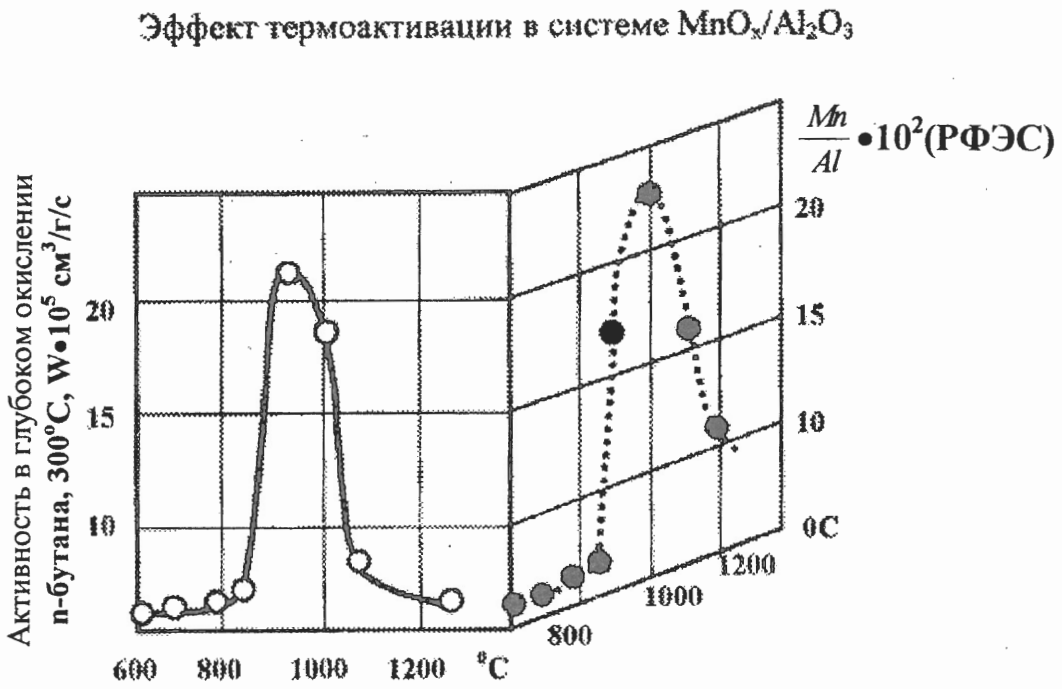


Рис.1. Зависимость активности и соотношения Mn/Al (РФЭС)
от температуры прокаливания катализаторов

На электронно - микроскопических фотографиях, снятых к.х.н. В.И.Зайковским, видно (рис.2), как на крупных частицах корунда характерной округлой формы закреплены активные образования катализатора - дефектные частицы шпинели Mn_3O_{4+x}, модифицированные ионами Al^{+3}.

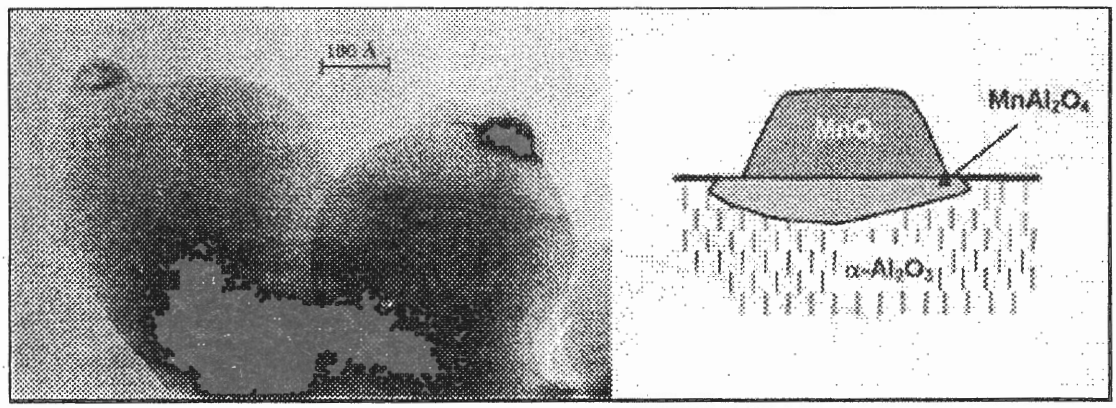


Рис. 2 . Микрофотография прокаленного при 900^0 катализатора
12% MnOx/γ-Al_2O_3 (x 600000) и схема-представление его активных образований.

Есть все основания полагать, что проф. В.В.Поповский высоко оценил бы морфологию катализатора.

Явление термоактивации и термодиспергирования имеет, по- видимому, достаточно общий характер. Так, в оксидной системе MnOx – ZrO_2 нами также был обнаружен эффект термоактивации и термодиспергирования (рис. 3).

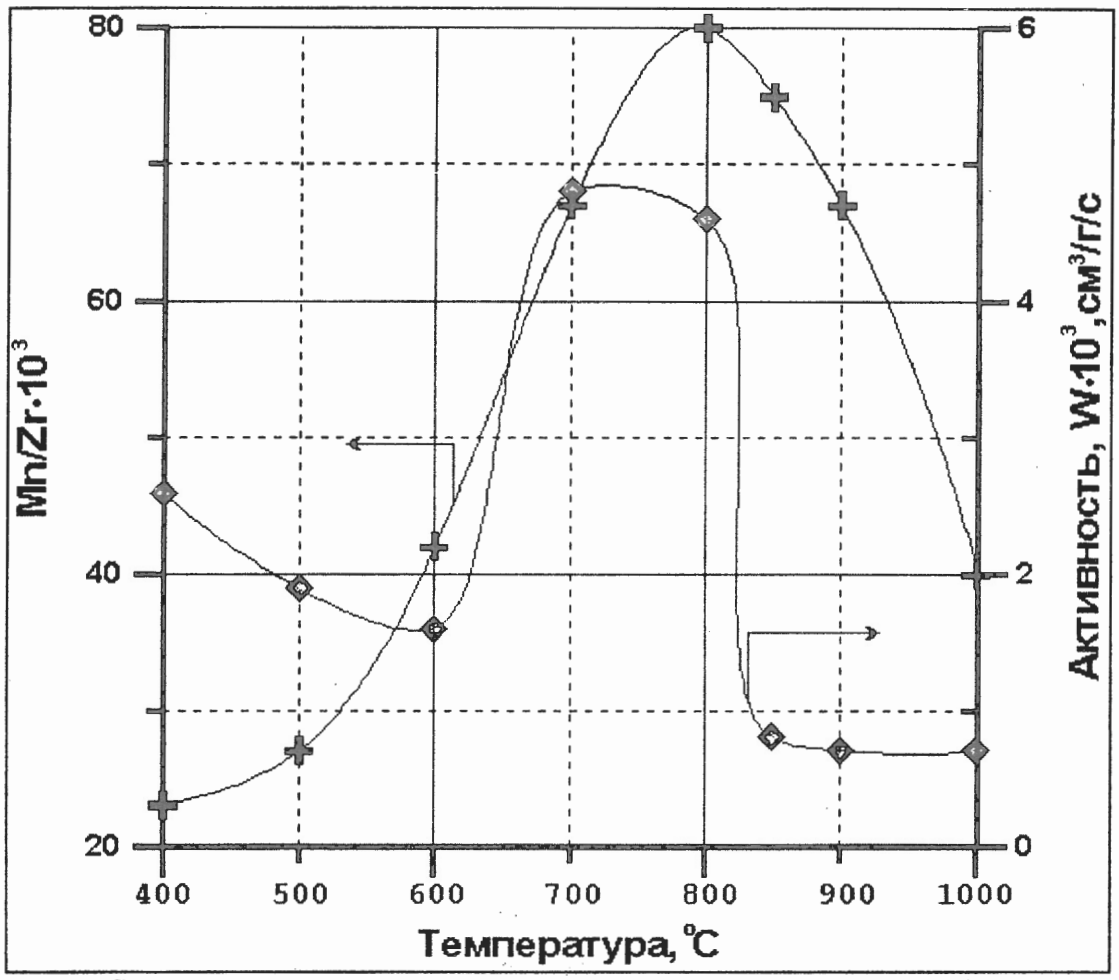


Рис.3. Сопоставление каталитической активности в реакции глубокого окисления н-пентана (C_o=0,01% об., X=50%, T=300°C) и соотношения Mn/Zr поверхностного слоя катализаторов после прокаливания в интервале 400÷1000°C.

Видно, что активность и отношение Mn/Zr в зависимости от температуры прокаливания ведут себя, начиная с 600^0 , сходным образом, несмотря на антибатный ход кривых в интервале 400^0 - 600^0. В другой серии образцов результаты качественно воспроизвелись, но пик активности оказался большим по величине (5,6 -5,8) нсм^3/г/с и смещенным к температуре прокаливания 800^0. В системе с увеличением температуры прокаливания также идут фазовые переходы, и это находится в стадии исследования.

Ранее нами были исследованы различные катализаторные системы, ведущие себя аналогично описанным выше.

Так, в нашей работе с В.В.Поповским [7] было найдено, что твердый раствор зеленого цвета, образовавшийся после пропитки γ-Al_2O_3 аммиачным комплексом карбоната меди и окончательной термообработки при 400^0 в течение 6 часов, после нахождения в промышленном реакторе в течение 2 месяцев при средней температуре 500^0 с начальными концентрациями в воздухе метанола, формальдегида и CO до 2,1 г/м^3, 1,2 г/м^3 и до 2% об., соответственно, разложился с образованием дисперсного оксида меди CuO и очень низкоконцентрированного твердого раствора CuO - γ-Al_2O_3, параметр решетки которого стал близок к параметру решетки исходного оксида алюминия. Поскольку фаза CuO более активна в модельных реакциях дожигания, чем твердый раствор CuO - γ-Al_2O_3, можно было ожидать, что после образования дисперсного оксида меди активность катализатора в модельных реакциях окисления CO и метана возрастет по сравнению с исходным катализатором. Однако, активность снизилась, что, как было предположено, связано с модификацией поверхности частиц CuO ионами Al^{+3} в отличие от алюмо-марганцевой системы, в которой выделившиеся частицы шпинели Mn_3O_4 струтурно модифицированы ионами Al^{+3} .

Следует упомянуть еще одну катализаторную систему, исследованную Дроздовым, Поповским и соавторами [8], - Pt–РЗЭ/γ-Al_2O_3 . Для алюмо-платиновых , модифицированных оксидами РЗЭ катализаторов также доказано (методом РРА) [8,9] образование смешанных соединений, например, твердый раствор Pt^{+4} в алюминате церия, разлагающихся с выделением дисперсной платины при прокаливании на воздухе при ~ 720^0 или при восстановлении водородом при 500^0. В результате образуется дисперсная платина, сильно взаимодействующая с носителем и трудноспекаемая. Атомная каталитическая активность такой платины понижена по сравнению с платиной, нанесенной на немодифицированный носитель γ-Al_2O_3 .

Приведенные примеры позволяют обосновать подход к подбору и приготовлению многокомпонентных катализаторов (бинарных и более сложных), в которых один компонент (или несколько) являются активными катализаторами выбранной реакции, а другой (или другие) - играют роль матрицы, из соединения с которой, в определенных условиях приготовления, выделяется активный компонент.

Под матрицей разумеется и носитель в обычном понимании, и каталитически неактивная часть в экструдированных образцах.

Предполагается, что изначально активные компоненты и носитель, или активные компоненты, модификаторы и матрица на различных стадиях приготовления, в

основном при термообработках при не очень высоких температурах, образуют соединения . Это могут быть как твердые растворы, так и фазовые стехиометрические соединения. Стабилизация образовавшегося дисперсного состояния происходит за счет сильного взаимодействия "активный компонент - матрица", причем для оксидных систем это взаимодействие может приводить к эпитаксии активного оксида по поверхности носителя со стабилизацией термодинамически необычных для данных температурных условий фаз с необычными структурными и, по-видимому, каталитическими свойствами [10].

Как правило, активные компоненты составляют в количественном отношении гораздо меньшую часть, чем матричные. По-видимому, это также одно из условий выделения активных компонентов в высокодисперсном состоянии.

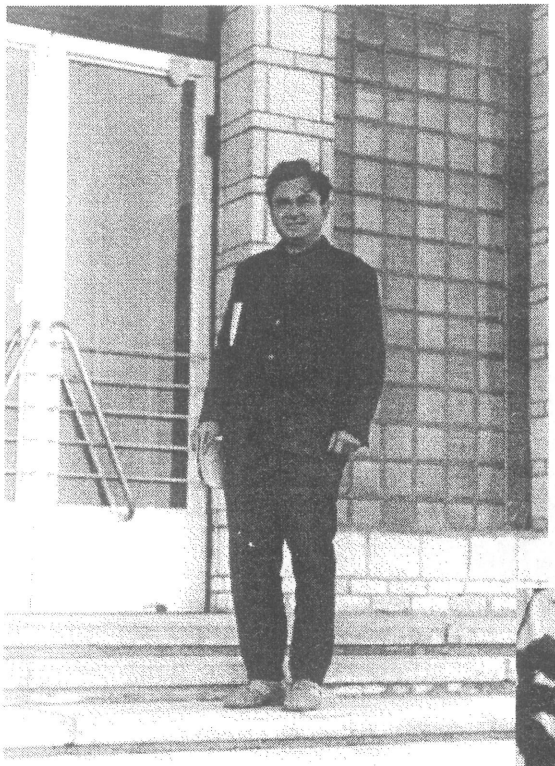
Явление термоактивации катализаторов наблюдается и с другими носителями, и другими активными компонентами. Так, при разработке состава и способа приготовления катализатора для низкотемпературного синтеза аммиака были получены результаты, позволяющие предположить, что формирование активного центра катализатора Ru-Cs/ сибунит протекает через промежуточное образование соединения рутения с щелочным металлом-промотором типа $M_xRu_yO_z$. Оно возникает при реакции поверхностного окисленного рутения с M_2O (M = K, Cs) при термообработке в атмосфере аргона. Важно, что в этом промежуточном соединении объединены в пределах одной молекулы оба компонента активного центра будущего катализатора. При последующей термообработке в атмосфере водорода этот интермедиат распадается с образованием высокодисперсных частиц восстановленного рутения, имеющих на своей поверхности активные центры, включающие атомы рутения и цезия.

Возникает вопрос - какими критериями руководствоваться для подбора активного компонента и матрицы для того, чтобы получить эффект термоактивации (термодиспергирования)? Наиболее просто предположить, что кристаллическая структура низкотемпературных форм должна быть сходной (когерентной [10]) для образования соединения или твердого раствора, а структуры высокотемпературных форм должны быть различны для создания условий возможной сегрегации активного компонента и матрицы. Степень необходимого первичного взаимодействия исходных активного компонента и матрицы можно регулировать природой предшественника активного компонента (например, солями различных кислот одного и того же металла) или добавками в носитель, усиливающими взаимодействие активного компонента с носителем.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований, грант 99-03 - 32135

Литература

1. Промышленные катализаторы газоочистки, Под редакцией В.В.Поповского, В.А.Сазонова , Рекламный проспект, Выпуск 2, Новосибирск, 1990, с. 37).
2. Л.Л.Гогин, Ю.Ш.Матрос, А.Г.Иванов // В сб. "Экология и катализ", Наука, Новосибирск, 1990, с. 107
3. П.Г.Цырульников , В.С.Сальников, В.А.Дроздов, С.А.Стукен, А.В.Бубнов, Е.И.Григоров, А.В.Калинкин, В.И.Зайковский, // Кинетика и катализ, т.32, N2, с.439-446, (1991)
4. Д.И.Кочубей, В.В.Кривенцов, Г.Н.Кустова, Г.В.Одегова, П.Г.Цырульников, Е.Н.Кудря // Кинетика и катализ, т. 39, (1998), с. 294 - 301
5. S.V.Tsybulya, G.N.Kryukova, A.A.Vlasov, N.N.Boldyreva, O.N.Kovalenko, P.G.Tsyrul'nikov // React. Kinet. Catal. Lett., v.64, N 1, (1998), p.113 - 118.
6. Цырульников П.Г. // В кн.: Катализ и катализаторы. Фундаментальные исследования. Институт катализа СО РАН, Новосибирск, 1998, с. 39 - 41
7. Т.Г.Старостина, П.Г.Цырульников, И.В.Пивоварова, В.В.Поповский, Л.М.Плясова, С.В.Кетчик, В.И.Зайковский, С.П.Носкова // Журнал прикладной химии, N11, с.2452-2458, (1981)
8. В.А.Дроздов, П.Г.Цырульников, В.В.Поповский, А.А.Давыдов, А.Н.Пестряков // Кинетика и катализ, т.29, N2, с. 484-488, (1988)
9. E.M.Moroz, V.A.Ushakov, A.K.Dzhunusov, V.A.Drozdov, P.G.Tsyrul'nikov // React. Kinet. Catal. Lett. , v.41, N1, p.109-114, (1990)
10. Z. Weng-Sieh, R. Gronsky, A.T.Bell // J.Catalysis, v. 178, p. 22, (1998)



СОДЕРЖАНИЕ

ОСНОВНЫЕ ДАТЫ ЖИЗНИ И ДЕЯТЕЛЬНОСТИ ПРОФЕССОРА В.В. ПОПОВСКОГО 5

В.С. МУЗЫКАНТОВ. «В.В. ПОПОВСКИЙ. ЖИЗНЬ И ТВОРЧЕСТВО» 6

ИЗБРАННЫЕ СТАТЬИ В.В. ПОПОВСКОГО 13

Подвижность кислорода твердых окислов 15

Исследование механизма окисления водорода на окиси-закиси кобальта при помощи изотопа кислорода O^{18} 26

Кинетика изотопного обмена в системе молекулярный кислород-твердый окисел 32

Каталитические свойства окислов металлов IV периода и энергия связи кислорода в поверхностном слое 38

Энергия связи кислорода и каталитическая активность некоторых окислов 42

Реакционная способность углеводородов в реакции глубокого окисления на твердых окисных катализаторах 52

Исследование механизма реакции каталитического окисления водорода на окислах переходных металлов IV периода 59

Закономерности глубокого окисления веществ на твердых окисных катализаторах 69

Изучение механизма реакции каталитического окисления водорода на окислах металлов IV периода методом кинетического изотопного эффекта 83

Исследование механизма реакции окисления алифатических спиртов на твердых катализаторах методом меченых молекул и КИЭФ 90

СПИСОК НАУЧНЫХ ТРУДОВ В.В. ПОПОВСКОГО 99

МАТЕРИАЛЫ СЕМИНАРА ПАМЯТИ ПРОФЕССОРА В.В. ПОПОВСКОГО 119

ПЛЕНАРНЫЕ ЛЕКЦИИ 121

Н.Н. Булгаков, В.А. Сазонов
КАТАЛИЗАТОРЫ ПОЛНОГО ОКИСЛЕНИЯ. ПРОЧНОСТЬ СВЯЗИ КИСЛОРОДА 123

З.Р. Исмагилов
РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В РЕАКЦИЯХ ПОЛНОГО ОКИСЛЕНИЯ 130

В.С. Музыкантов
ОТ ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА КИСЛОРОДА ДО ИЗОТОПНОЙ КИНЕТИКИ 133

Ю.М. Старосельцев, С.А. Яшник, А.П. Витюгов, З.Р. Исмагилов, Н.М Данченко
ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ АВТОТРАНСПОРТА И ПУТИ ИХ РЕШЕНИЯ 137

Н.М. Попова
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СИНТЕЗА НАНЕСЕННЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ И ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ОЧИСТКИ ГАЗОВ... 149

Ю.В. Островский, Г.М. Заборцев, А.А. Шпак, З.Р. Исмагилов, В.А. Сазонов, В.Д. Мещеряков
КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ПАРОВ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В ГАЗОВЫХ ВЫБРОСАХ 156

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ 179

СД-1 **Е.Г. Аввакумов, Л.М. Витинг**
О КОРРЕЛЯЦИИ МЕЖДУ ЭНЕРГИЯМИ ГИББСА И СРЕДНИМИ ОРБИТАЛЬНЫМИ ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТЯМИ ДЛЯ РЕШЕНИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОКСИДОВ 181

СД-2 **Л. Д. Аснин, А. А. Фёдоров, Ю. С. Чекрышкин**
ТЕРМОДИНАМИКА АДСОРБЦИИ ХЛОРБЕНЗОЛА НА γ-Al_2O_3 184

СД-3 **N.E. Bogdanchikova, A. Barrera, A.I. Boronin, M. Viniegra, M.Avalos-Borja, S. Fuentes, A. Gómez-Cortés, G. Díaz**
EFFECT OF La_2O_3 CONCENTRATION IN La_2O_3-Al_2O_3 BINARY OXIDES PREPARED BY SOL–GEL AND COPRECIPITATION METHODS ON NITRIC OXIDE REDUCTION BY H_2 185

СД-4 **О.В. Водянкина, Л.Н. Курина**
СТРОЕНИЕ СПИРТОВ И ИХ РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ В КАТАЛИТИЧЕСКОМ ОКИСЛЕНИИ 186

СД-5 **С.И. Галанов, А.Ю. Водянкин, В.Н. Попов, Л.Н. Курина**
ОКСИДНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ШПИНЕЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ ПОЛНОГО ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ И CO 190

СД-6 **Е.З. Голосман, Г.И. Саломатин, Т.Н. Смирнова, И.В. Болдырев**
ЦЕМЕНТСОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВЫХЛОПНЫХ ГАЗОВ ДВИГАТЕЛЕЙ ВНУТРЕННЕГО СГОРАНИЯ 194

СД-7 **Е.З. Голосман, В.А. Трошина, В.Т. Леонов**
МЕДЬЦЕМЕНТНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ПРОЦЕССОВ ОЧИСТКИ ВЫБРОСНЫХ ГАЗОВ ОТ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ГЛУБОКИМ ОКИСЛЕНИЕМ 196

СД-8 **Л.Н. Губкина, П.Г. Цырульников, А.В. Бубнов**
ДЕЗАКТИВАЦИЯ В ПРИСУТСТВИИ ДИОКСИДА СЕРЫ КАТАЛИЗАТОРОВ ГЛУБОКОГО ОКИСЛЕНИЯ НА ОСНОВЕ МАНГАНИТОВ 198

СД-9 **Н.М. Добрынкин, М.В. Батыгина, А.С. Носков**
ГЛУБОКОЕ ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ВЕЩЕСТВ В ВОДНОЙ ФАЗЕ 200

СД-10 **В.А. Дроздов, П.Г. Цырульников**
ВЛИЯНИЕ ПРОЧНОСТИ СВЯЗИ МЕТАЛЛ-КИСЛОРОД НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ Pt-, Pd-КАТАЛИЗАТОРОВ ПОЛНОГО ОКИСЛЕНИЯ 202

СД-11 **В.Н. Ефремов, Е.З. Голосман, В.И. Якерсон**
НИКЕЛЬМЕДНЫЕ ЦЕМЕНТСОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ОКИСЛЕНИЯ ВОДОРОДА И ОКСИДА УГЛЕРОДА 205

СД-12 **Л. А. Исупова, Г.М. Аликина, О. И. Снегуренко, Н. Г. Кожевникова, С. В. Цыбуля, Г. Н. Крюкова, Н.Н. Болдырева, В.П. Иванов, В.А. Садыков**
МАССИВНЫЕ БЛОЧНЫЕ ОКСИДНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ПРОЦЕССОВ ОКИСЛЕНИЯ 210

СД-13 **В.П. Ищук**
КИНЕТИКА ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА КИСЛОРОДА ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ОСНОВЕ ZrO_2, ДОПИРОВАННЫХ ОКСИДАМИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ В МОЛЕКУЛЯРНОМ КИСЛОРОДЕ 215

СД-14 **П.Н. Калинкин, О.Н. Коваленко, О.Б. Лапина, Н.Н. Кундо**
РОЛЬ АКТИВНОГО КОМПОНЕНТА В ВОЗНИКНОВЕНИИ КОЛЕБАНИЙ В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ СЕРОВОДОРОДА КИСЛОРОДОМ 216

СД-15 **О.Н. Коваленко, Н.Н. Кундо, П.Н. Калинкин**
ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ И МЕХАНИЗМА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ H_2S КИСЛОРОДОМ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ 219

СД-16 **Л.Н. Курина, Н.А. Осипова, А.А. Давыдов**
ГЛУБОКОЕ И ПАРЦИАЛЬНОЕ ОКИСЛЕНИЕ СПИРТОВ НА ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ 223

СД-17 **В.М. Новопашина, О.Н. Коваленко, Г.И.Анисифоров, Л.И. Алиновская, Н.Н. Кундо**
РАЗВИТИЕ И СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ОКСИДНЫХ МЕДНО-ХРОМОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ 226

СД-18 **С.Н. Орлик, В.Л. Стружко, М.Г. Марценюк-Кухарук, В.А. Остапюк, Т.В. Миронюк**
СЕРОУСТОЙЧИВЫЕ ЦЕОЛИТНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ СЕЛЕКТИВНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКСИДОВ АЗОТА УГЛЕВОДОРОДАМИ 229

СД-19 **С.Н. Павлова, Л.И. Кузнецова, М.Н. Бредихин**
ГЕНЕЗИС НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ Pd и P-Mo-V ГПК В УСЛОВИЯХ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ОКСИДА УГЛЕРОДА 231

СД-20 **В.Н. Пармон, О.П. Пестунова, Г.Л. Елизарова, М.А. Керженцев, И.З. Исмагилов, В.А. Сазонов, В.В. Кузнецов, З.Р. Исмагилов**
СОЗДАНИЕ КОМПЛЕКСНОЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНОГО ОКИСЛЕНИЯ РАКЕТНОГО ТОПЛИВА 1,1-ДИМЕТИЛГИДРАЗИНА В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ И ВОДНЫХ РАСТВОРАХ 235

СД-21 **А.Н. Пестряков, В.В. Лунин, П.Г. Цырульников, Д.И. Кочубей**
РОЛЬ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ НАНЕСЕННЫХ МЕТАЛЛОВ ПОДГРУППЫ МЕДИ В ФОРМИРОВАНИИ АКТИВНОЙ ПОВЕРХНОСТИ КАТАЛИЗАТОРОВ ГЛУБОКОГО ОКИСЛЕНИЯ .. 241

СД-22 **К.А. Алтынбекова, Н.М. Попова, Л.А. Соколова**
РАЗРАБОТКА Ni-Cu-Cr/Al_2O_3 КАТАЛИЗАТОРОВ ОЧИСТКИ ГАЗОВ 242

СД-23 **Н.М. Попова, Л.А. Соколова, Г.Р. Космамбетова, З. Жексембаева, К.Д. Досумов**
ТЕРМОДЕСОРБЦИЯ КИСЛОРОДА ИЗ ОКСИДНОГО Mn РЗЭ ЩЗЭ КАТАЛИЗАТОРА НА ОКСИДЕ АЛЮМИНИЯ 248

СД-24 **М.А. Саденова, Н.А. Антонова, Н.М. Попова, К. Досумов**
РАЗРАБОТКА МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ZSM-5 ДЛЯ КОМПЛЕКСНОЙ ОЧИСТКИ ГАЗОВ 254

СД-25 **И.В. Саблукова, Е.З. Голосман, Б.С. Стрельчик, В.М. Смагин, С.В. Попов, В.Г. Рыжиков**
ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ОКСИДНОГО КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ ПРОЦЕССА ОЧИСТКИ ПРОМЫШЛЕННЫХ ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ, СОДЕРЖАЩИХ КУМОЛ 258

СД-26 **Ю.А. Савостин, Л.Е. Пчелякова, Н.М. Попова, Г.М. Льдокова**
ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫЙ СПОСОБ ПРИГОТОВЛЕНИЯ АЛЮМОПАЛЛАДИЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА ДОЖИГАНИЯ 259

СД-27 **А.Н. Саланов, В.Н. Бибин, В.Т. Якушко**
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЧНОСТИ СВЯЗИ ХЕМОСОРБИРОВАННЫХ АТОМОВ С ПОВЕРХНОСТЬЮ В АДСОРБЦИОННЫХ СЛОЯХ КИСЛОРОДА НА МЕТАЛЛАХ 262

СД-28 **М.Г. Слинько, А.П. Дзисяк**
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И МОДЕЛИРОВАНИЕ НЕЙТРАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ГАЗОВ АВТОМОБИЛЬНЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ 265

СД-29 **П.В. Снытников, В.Д. Беляев, П.Г. Цырульников, В.А. Собянин**
ОКИСЛЕНИЕ ОКСИДА УГЛЕРОДА В ГАЗОВЫХ СМЕСЯХ С БОЛЬШИМ СОДЕРЖАНИЕМ ВОДОРОДА 266

СД-30 **Л.П. Тимофеева, К.Т. Мурзахметов, С.В. Кощеев, А.И. Боронин, Л.Н. Курина, Г.М. Жидомиров**
ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТОЯНИЙ КИСЛОРОДА НА ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СЕРЕБРА МЕТОДАМИ ЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ И ТЕРМОДЕСОРБЦИИ..... 268

СД-31 **С.Ф. Тихов, В.А. Садыков, Г.В. Черных, Г.М. Аликина, Р.В. Бунина, В.Ф. Лысов**
РАЗРАБОТКА И ИСПЫТАНИЯ НЕЙТРАЛИЗАТОРА ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНОЙ ОЧИСТКИ ВЫХЛОПНЫХ ГАЗОВ ДИЗЕЛЬНЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ 269

СД-32 **Г.А. Фадеенкова, Н.Н. Кундо**
ГЛУБОКОЕ И СЕЛЕКТИВНОЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ СЕРОВОДОРОДА В РАСТВОРАХ И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ 271

СД-33 **Л.Т. Цикоза, З.Р. Исмагилов, Р.А. Шкрабина, Н.А. Корябкина, В.А. Ушаков, В.В. Кузнецов, И.А. Овсянникова**
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ Mn-Al-O-КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ 276

СД-34 **П.Г. Цырульников, Н.Б. Шитова, Е.Н. Кудря, Г.Г. Савельева**
НОВЫЙ ПОДХОД К ПОДБОРУ И ПРИГОТОВЛЕНИЮ КАТАЛИЗАТОРОВ..... 282

СОДЕРЖАНИЕ 293

Закономерности глубокого окисления веществ на твердых катализаторах

Семинар памяти профессора В.В. Поповского

Под общей редакцией к.х.н. В.С. Музыкантова

Составители: Т.В. Замулина
Е.Л. Михайленко

Компьютерная обработка:
О.П. Бондаренко
В.А. Плотникова
Н.Ф. Потеряева

Сканирование и обработка А.А. Спиридонов

ИК СО РАН 2019

Подписано в печать 6.05.2000 Формат 60x84/8
Печ.л. 37,1 Заказ 68 Тираж 150

Отпечатано на полиграфическом участке издательского отдела
Института катализа СО РАН
630090, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5