

проводимой по методу «двойной добавки» в условиях установившегося адсорбционного равновесия полимера на поверхности частиц. Обнаружено снижение оптимальных флокулирующих концентраций полимера с увеличением его молекулярной массы при условии однократной добавки и независимость  $C_{фл}$  от  $M$  — для случая двойной добавки полимера. На основании совокупности приведенных нами и в работе [4] данных установлена взаимосвязь между структурой адсорбционных слоев ПЭО на поверхности угольных частиц и устойчивостью соответствующих дисперсий.

1. Баран А. А., Соломенцева И. М. Флокуляция дисперсных систем водорастворимыми полимерами и ее применение в водоочистке. — Химия и технология воды, 1983, № 2, с. 120—137.
2. Изучение флокуляции гидрофобных зольей водорастворимыми полимерами методом поточной ультрамикроскопии. 1. Флокуляция гидрозольей золота добавками полиэтиленоксидов / А. А. Баран, Я. Я. Васько, Б. В. Дерягин и др. — Коллоид. журн., 1976, 38, № 1, с. 8—15.
3. Fleer G. J. Polymer adsorption and its effect on colloidal stability. — Thesis, Wageningen. Agricultural University, 1971. — 193 p.
4. Баран А. А., Кочерга И. И., Соломенцева И. М. Адсорбция полиэтиленоксидов и ее влияние на электрокинетический потенциал частиц суспензий угля. — Укр. хим. журн., 1984, 50, № 11, с. 1162—1166.
5. Влияние полиэтиленоксидов на устойчивость зольей иодистого серебра / А. А. Баран, И. М. Соломенцева, Г. П. Киселев и др. — Коллоид. журн., 1973, 35, № 4, с. 699—704.
6. Исследование флокуляции латекса натурального каучука полимерами на основе диэтиламиноэтилметакрилата / А. Я. Тесленко, А. А. Баран, О. Д. Куриленко и др. — Укр. хим. журн., 1983, 49, № 3, с. 315—319.
7. Изучение устойчивости суспензий карбонатного шлама в присутствии добавок полиэтиленоксидов / И. М. Соломенцева, А. А. Баран, А. И. Посторонко и др. — Там же, 1973, 39, № 8, с. 785—789.
8. Walles W. E. Role of flocculant molecular weight in the coagulation of suspensions. — J. Colloid and Interface Sci., 1968, 27, p. 797—803.
9. Исследование флокуляции полистирольных латексов катионными полиэлектролитами методом поточной ультрамикроскопии / И. М. Соломенцева, Н. К. Тусупбаев, А. А. Баран и др. — Укр. хим. журн., 1980, 46, № 9, с. 929—933.
10. Hullson P. J. The adsorption of polyethylene glycols to a dropping — mercury electrode and their effect on surface potential. — J. Photogr. Sci., 1963, 11, N 4, p. 225—229.
11. Стражеско Д. Н., Тартаковская Б. Э. О механизме адсорбции кислот активным углем из неводных растворов. — Докл. АН СССР, 1954, 98, № 1, с. 107—110.
12. Мартынов Г. А., Смилга В. П. О взаимодействии коллоидных частиц, на поверхности которых адсорбированы дипольные молекулы. — Коллоид. журн., 1965, 27, № 2, с. 250—253.

Ин-т коллоид. химии и химии воды АН УССР, Киев  
Нежин. пед. ин-т

Поступила 16.04.84

УДК 541.128.13+541.145

## ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРИВИТЫХ И НАНЕСЕННЫХ ОКИСНЫХ ВАНАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Е. В. Кашуба, Л. В. Ляшенко, В. М. Белоусов

В последние годы возрос интерес к гетерогенным металлокомплексным катализаторам, содержащим на поверхности носителя закрепленные через кислород ионы переходных металлов. В частности, это относится к окисной системе  $V—O—SiO_2$ , которая обладает необычными каталитическими свойствами по сравнению с массивным  $V_2O_5$  [1]. Согласно данным работ [2, 3], ванадиевые окисные системы легко фотоактивируются в вакуумных условиях, поэтому интересно было рассмотреть возможность формирования окисных ванадиевых катализаторов под действием света, обладающих активностью в обычных условиях протекания фотокаталитических и темновых реакций. Цель настоящей работы —

исследовать фотокаталитические свойства нанесенных и привитых окисных ванадиевых систем и массивного  $V_2O_5$ , а также выяснить возможности формирования в процессе фотокаталитической реакции активных центров, способных вести реакцию в аналогичных темновых условиях.

Массивный  $V_2O_5$  получали прокаливанием  $NH_4VO_3$  при 520 К в течение двух часов. Нанесенные катализаторы готовили пропиткой силикагеля КСК с удельной поверхностью 378  $m^2/g$  водным раствором

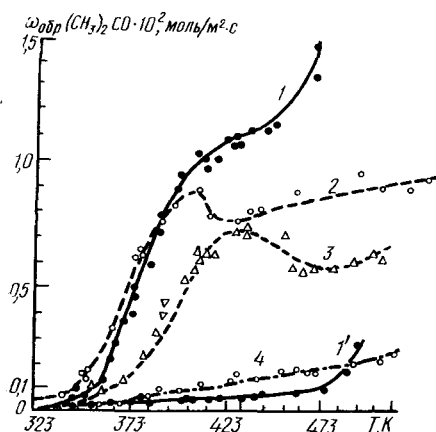


Рис. 1. Зависимость скорости образования ацетона от температуры в процессе фотореакции: 1, 2 — привитой с 1,27 и 0,27 вес.% ванадия; 3 — нанесенный с 0,18 вес.% ванадия; 4 — массивный пентаоксид ванадия; 1' — первичная темновая реакция для привитого образца с 1,27 вес.% ванадия.

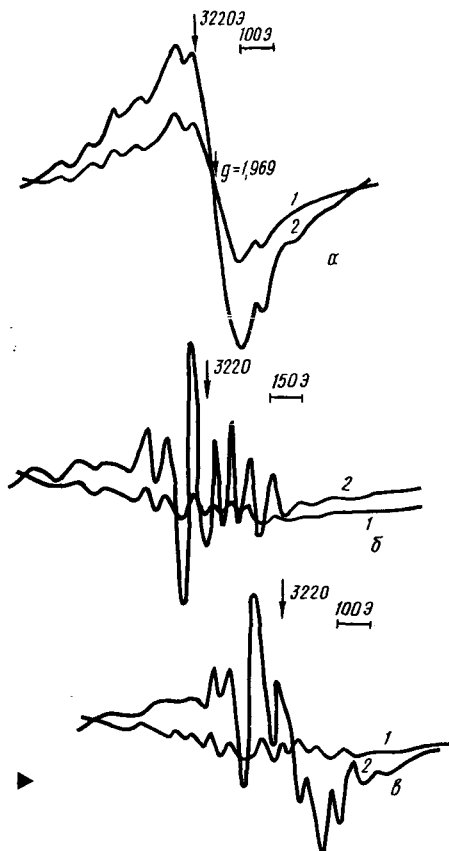


Рис. 2. Спектры ЭПР пентаоксида ванадия (а), привитых (б) и нанесенных (в) катализаторов: 1 — исходные образцы; 2 — после фотореакции.

$NH_4VO_3$  соответствующей концентрации с последующим прогревом при 450 К в течение трех часов. Привитые катализаторы синтезировали путем гидролиза  $VOCl_3$ , растворенного в  $CCl_4$ , гидроксильными группами силикагеля с последующим декантированием и прогревом на воздухе при 450 К в течение трех часов. Содержание ванадия на поверхности силикагеля определяли спектрофотометрически перекисным методом [4].

Каталитическую активность полученных препаратов определяли в проточно-циркуляционной установке в реакции окисления изобутилена. Рабочая смесь содержала 1,28 % изобутилена в воздухе. Для фотокаталитической реакции использовали ртутную лампу ПРК-7 с фильтром из молибденового стекла, пропускающего свет с  $\lambda \geq 310$  нм, который способен активировать катализатор и не поглощается реагентами. Число падающих на катализатор квантов для линии 366 нм составляло около  $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ . Реагенты и продукты реакции анализировали хроматографически.

Спектры ЭПР измеряли на радиочастотном спектрометре «Varian — E-9»,  $g$ -фактор определяли по ДФПГ с точностью  $\pm 0,001$ . Спектры диффузного отражения измеряли на спектрофотометре «Hitachi-340» относительно оксида магния.

Содержание ванадия в исследованных образцах находилось в пределах 0,1—1,5 вес. %, чтобы избежать образования микрокристаллов на поверхности, так как при нанесении более 5 вес. % ванадия образуются поверхностные фазы пентаоксида ванадия [5]. Каталитическую активность измеряли при температуре 320—500 К. Установлено, что в этом интервале температур происходит фотоактивация привитых и нанесенных катализаторов, тогда как на массивном пентаоксиде ванадия скорость образования ацетона незначительна ( $\sim 0,02 \cdot 10^{-2}$  моль/ $\text{м}^2 \cdot \text{с}$ ) и в темновых условиях, и при действии света. Основными продуктами окисления изобутилена являются ацетон,  $\text{CO}_2$  и вода. Углекислый газ образуется в количестве, эквимолярном ацетону. Параллельное полное окисление изобутилена не наблюдается.

Типичные зависимости скорости образования ацетона от температуры для образцов с различным содержанием ванадия приведены на рис. 1. Незначительная темновая реакция наблюдается на образцах с содержанием ванадия выше 1 вес. % (кривая 1'). Фотохимический процесс при повышенных температурах ускоряется, по-видимому, вследствие облегчения десорбции продуктов реакции, что и обуславливает появление излома или максимума на кривой  $W(T)$ .

Величина скорости образования ацетона (при 413 К) в зависимости от количества ванадия для привитых и нанесенных катализаторов представлена в таблице, из которой следует, что удельная каталитическая активность нанесенных образцов выше, чем привитых, и растет пропорционально количеству нанесенного ванадия. В таблице приведены также атомные каталитические активности (АКА) исследованных образцов. Видно, что нанесенные катализаторы имеют более высокую АКА по сравнению с привитыми.

**Фотокаталитическая активность привитых и нанесенных окисных ванадиевых катализаторов в реакции окисления изобутилена в ацетон**

Катализаторы	Содержание ванадия, вес. %	Каталитическая активность, $10^2$ моль/с·м <sup>2</sup>	АКА, молекула ацетона [ион V]·с
Нанесенные	0,18	0,66	6,85
	0,81	2,07	5,03
	1,39	2,86	3,97
Привитые	0,27	0,77	5,55
	0,72	1,50	4,12
	1,27	1,04	1,58

Для выяснения причин различной активности привитых и нанесенных катализаторов и строения активного центра были измерены спектры ЭПР и диффузного отражения исходных катализаторов и после фотореакции. На рис. 2 приведены спектры ЭПР для пентаоксида ванадия (а), привитых (б) и нанесенных (в) катализаторов. Для массивного  $\text{V}_2\text{O}_5$  спектр ЭПР имеет вид синглета с наложением СТС, интенсивность которого увеличивается после облучения оксида в реакционной среде, что свидетельствует о восстановлении оксида и повышении концентрации делокализованных электронов в кристалле. Для привитых катализаторов после фотореакции характерно возникновение многокомпонентного спектра ЭПР с  $g_{\parallel}=1,955$ ,  $g_{\perp}=1,987$  и  $A_{\parallel}=180$ ,  $A_{\perp}=65$  Э. Параметры этого спектра согласуются с параметрами спектра ЭПР иона ванадила в аксиально искаженной октаэдрической координации [6]. В спектрах ЭПР нанесенных катализаторов после фотореакции прослеживается появление синглета и увеличивается интенсивность сигнала СТС по сравнению с исходным катализатором. Форма спектра ЭПР нанесенных катализаторов указывает на существование на их поверхности ассоциатов оксидных комплексов ванадия.

Спектры диффузного отражения для исследованных образцов приведены на рис. 3. Край поглощения пентаоксида ванадия расположен в области 560 нм (кривая 1), что соответствует ширине запрещенной зоны кристалла [7]. После облучения в реакционной среде увеличивается поглощение  $V_2O_5$  в длинноволновой области (600—800 нм), что (в сочетании с данными ЭПР) позволяет сделать вывод о восстановлении оксида. Край основного поглощения привитых и нанесенных катализа-

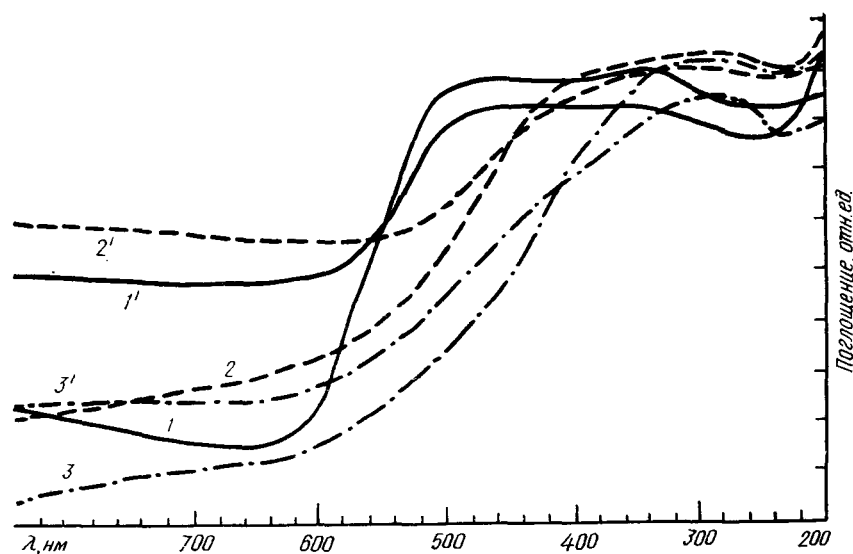


Рис. 3. Спектры диффузного отражения пентаоксида ванадия (1), нанесенных (2) и привитых (3) катализаторов: 1—3 — исходные образцы; 1'—3' — после фотореакции.

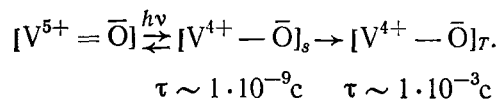
торов расположен по отношению к массивному  $V_2O_5$  в более коротковолновой области. Это указывает на то, что на поверхности силикагеля отсутствует кристаллическая фаза  $V_2O_5$ .

Для привитых ванадиевых катализаторов наблюдается интенсивное поглощение в области 240—420 нм с максимумом при 300 нм (кривая 3). Эта полоса поглощения соответствует переносу заряда  $O^{2-} \rightarrow V^{5+}$ . Наличие максимума при 300 нм говорит о тетраэдрической координации ионов  $V^{5+}$  в исходных привитых образцах [8]. Как видно из спектра (кривая 3), поглощение в области длинных волн (более 550 нм) незначительно, что указывает на отсутствие ионов  $V^{4+}$  в образцах до проведения фотореакции. Увеличение интенсивности поглощения в области 550—800 нм для образцов после проведения фотореакции (кривая 3') свидетельствует о появлении ионов  $V^{4+}$ , а снижение интенсивности поглощения и уширение спектра в коротковолновой части говорит о переходе ионов  $V^{5+}$  из тетраэдрической координации в октаэдрическую в процессе фотокаталитической реакции.

Спектры диффузного отражения нанесенных катализаторов занимают промежуточное положение относительно спектров привитых катализаторов и массивного  $V_2O_5$  (рис. 3, кривая 2). В данных спектрах имеется широкий максимум в области поглощения 300—400 нм, и край поглощения сдвинут в длинноволновую область (500 нм). Это свидетельствует о присутствии на поверхности ионов пятивалентного ванадия и в тетраэдрической, и в октаэдрической координации. После фотореакции в спектрах наблюдаются изменения, аналогичные изменениям в спектрах привитых катализаторов, причем интенсивность поглощения в области 600—800 нм у нанесенных образцов значительно выше, чем у привитых.

Из сопоставления спектров диффузного отражения и спектров ЭПР с величиной каталитической активности нанесенных и привитых катализаторов можно сделать вывод, что протекание фотокаталитической реакции обусловлено наличием октаэдрически координирован-

ных ионов ванадила. Образование  $V^{4+}$  как в  $V_2O_5$ , так и в гетерогенных  $V-O-SiO_2$  катализаторах происходит по схеме переноса электрона в системе двоевязанный кислород  $\rightarrow$  катион  $V^{5+}$ . В работе [9] показано, что короткоживущее синглетное состояние с  $\tau \approx 1 \cdot 10^{-9}$  с может переходить в триплетное с  $\tau \approx 1 \cdot 10^{-4} - 10^{-3}$  с, которое может участвовать в химической реакции:



Возможно, такое состояние реализуется лишь на изолированных ассоциатах из сравнительно небольшого количества ионов ванадия, что и обуславливает активность привитых и нанесенных катализаторов. Из-за малого времени жизни возбужденного состояния в  $V_2O_5$  он не активируется в реакции под действием света.

При равных общих концентрациях ванадия на поверхности нанесенных и привитых катализаторов доля октаэдрически координированных ионов ванадия на нанесенных образцах выше, чем на привитых. Это может являться причиной несколько большей удельной и атомной каталитической активности нанесенных катализаторов по сравнению с привитыми. Эти результаты согласуются с данными работы [8], где показано, что катализаторы, содержащие исходные октаэдрически координированные ионы  $V^{5+}$ , более активны, чем катализаторы, в которых  $V^{5+}$  находится в тетраэдрически координированном состоянии.

Авторами работ [2, 3] показано, что фотовосстановлением водородом при 10—30 кПа нанесенных ионов металлов, в том числе и ванадия, можно создавать катализаторы, активные в фотокаталитических и низкотемпературных реакциях, протекающих в условиях низкого вакуума. Учитывая наличие  $V^{4+}$  в катализаторах после фотореакции, следует ожидать, что под воздействием света в реакционной среде также возможно формирование активных центров, способных вести реакцию в темновых условиях. Действительно, нами обнаружено, что после прекращения УФ-облучения привитые ванадиевые катализаторы сохраняют способность катализировать окисление изобутилена. После семи часов протекания реакции в темноте остаточная каталитическая активность составляет еще около 20 % стационарной фотокаталитической активности. Нанесенные катализаторы в темновых условиях быстро теряют активность.

Эффект формирования в процессе фотореакции активных центров, работающих в последующей темновой реакции, можно объяснить следующим образом. В работах [5, 8] показано, что в результате адсорбции электронодонорных молекул тетраэдрически координированные ионы ванадия могут приобретать октаэдрическую координацию и опять переходить в тетраэдрическую после их десорбции. В процессе фотокаталитической реакции при фотоадсорбции реагентов или продуктов реакции (воды, ацетона) возможна достройка координационной сферы ванадия до октаэдра. Если такой активный центр долго существует в темноте, то он может участвовать в нескольких циклах темновой каталитической реакции. На нанесенных катализаторах, в которых ванадий преимущественно находится в октаэдрическом окружении в исходном состоянии, формирования активных центров с большим временем жизни в процессе фотореакции не происходит.

1. Сопоставление свойств массивных, трегерных и привитых ванадийсодержащих катализаторов в реакции окисления бутана / В. А. Зажигалов, В. М. Белоусов, Ю. П. Зайцев и др. — В кн.: Тр. V Междунар. симпоз. по гетерог. катализу. Варна, 1983, ч. 2, с. 255—260.
2. Kaliaguine S. L., Shelimov B. N., Kasansky V. B. Reactions of methane and ethane with hole centers O.— J. Catal., 1978, 55, N 3, p. 384—393.
3. Kazansky V. B., Pershin A. N., Shelimov B. N. Low temperature photoreduction — a new approach to preparation of low-coordinated ions of transition metals on surface of oxide catalysts.— In: Proc. 7<sup>th</sup> Intern. Congr. catal., Tokyo, 1981, p. 1210—1223.

4. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количеств. анализ неорган. соединений.— М.: Химия, 1969.—Ч. 2. 780 с.
  5. Ирицков А. М., Швец В. А., Казанский В. Б. Изучение адсорбции на ванадийсиликатных катализаторах по спектрам с переносом заряда ионов  $V^{5+}$ .— Кинетика и катализ, 1973, 14, вып. 4, с. 1062—1064.
  6. Куска Х., Роджерс М. ЭПР комплексов переходных металлов.— М.: Мир, 1970.— 219 с.
  7. Физико-химические свойства окислов: Справочник / Под ред. А. Н. Самсонова.— М.: Металлургия, 1969.—454 с.
  8. Zur Existenz unterschiedlicher Vanadium (V)-oxidoberflächenphasen auf  $SiO_2$  und ihre katalytischen Eigenschaften / W. Hanke, K. Heise, H.-G. Jerschkewitz et al.— Z. anorg. und allg. Chem., 1978, 438, N 1, S. 176—194.
  9. Казанский В. Б. Спектроскопические исследования механизма каталитических реакций на поверхности окислов.— В кн.: Всесоюз. конф. по механизму гетерог. катал. реакций (Москва, 9—13 сент. 1977 г.) Черногловка: ОНХФ АН СССР, 1977, с. 53—65.
- Ин-т физ. химии АН УССР, Киев Поступила 13.06.84

УДК 541.13

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КВАРЦА С КАРБОНАТОМ НАТРИЯ В РАСПЛАВЛЕННЫХ СМЕСЯХ $Na_2CO_3$ —KCl

Б. Ф. Дмитрук, В. К. Доценко, П. Г. Дубовой, Л. В. Грибкова

Реакции в смесях карбоната натрия с кварцем изучены достаточно обстоятельно [1—5]. Определены кинетические параметры процесса, установлен состав продуктов взаимодействия, сделаны заключения о лимитирующей стадии реакции. Хотя и имеются существенные различия в количественных характеристиках процесса, качественно экспериментальные данные различных авторов хорошо согласуются. Большинство исследователей приходит к диффузионной модели взаимодействия в смеси: первично образующийся метасиликат натрия покрывает частицы кварца плотным слоем, препятствуя тем самым диффузии ионов кислорода и щелочного металла. Авторы работы [3] показали, что в смесях  $Na_2CO_3$ — $SiO_2$  диффузионный режим устанавливается лишь после достижения определенной степени превращения, в частности для взаимодействия смесей  $Na_2CO_3$ — $SiO_2$  со средним размером частиц 0,036 мм при температурах 800—820° это справедливо при степенях превращения более 0,15—0,24. Они полагали, что введение небольших количеств солей, например NaCl, в смесь твердых веществ создает условия беспрепятственной диффузии, вследствие чего реакция может переходить в кинетическую область. Такой случай, по их мнению, реализуется в смеси карбоната натрия и диоксида кремния при мольном соотношении 1 : 1 и добавке к ним 3 % хлорида натрия [3].

В отличие от твердых смесей особенности взаимодействия расплавленных карбонатов и расплавленных карбонатно-хлоридных смесей с кристаллическим и аморфным кварцем изучены недостаточно [6]. Наиболее представляют практический интерес данные о кинетике и механизме взаимодействия кварца с расплавленными смесями  $Na_2CO_3$ —KCl в условиях избытка жидкой фазы. Определенные сведения о влиянии хлорида калия на указанное взаимодействие в области температур 800—900° были получены ранее [7]. Так, при 900° скорость растворения кварцевого стекла в расплавах системы  $Na_2CO_3$ —KCl изменяется следующим образом: вначале с ростом концентрации хлорида до 20 мас. % ее величина возрастает примерно вдвое, достигая максимального значения при содержании KCl 20—25 %, а затем более плавно уменьшается. Природу влияния на исследуемое взаимодействие индифферентной к кварцу соли фактически не изучали.

В настоящей работе приведены результаты исследования кинетики взаимодействия расплавленных смесей  $Na_2CO_3$ —KCl с кварцевым