

УДК 542.941.7 : 66.094.373

К. Ж. КАЙГАЛТЫРОВА, Н. М. ПОПОВА, Г. М. ЛЬДОКОВА, А. С. САСС

ТЕМПЕРАТУРНО-ПРОГРАММИРОВАННОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ВОДОРОДОМ ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ОЧИСТКИ ГАЗОВ

Представлены результаты исследования методом ТПВ низкопроцентных палладиевых и смешанных Pd-Co, Pd-Ce на $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторов, проявляющих высокую степень окисления CO и углеводородов при ≤ 443 К и термическую устойчивость при 1173 К, 25 ч [1, 2]. Показано, что водород затрачивается на восстановление кислорода в трех температурных областях: кислорода, адсорбированного на поверхности PdO с $T_m = 298\text{--}323$ К, кислорода оксида палладия при $T_m = 373\text{--}393$ К и восстановление кислорода комплекса Pd-O-Al на носителе. Прогрев при 1173 К приводит к увеличению пика PdO в области с $T_m = 373\text{--}393$ К. На смешанных Pd-Co и Pd-Ce катализаторах образуются аналогичные смешанные оксиды палладия не только с носителями, но и оксидами Co и Ce. Восстановление оксидов кобальта в Pd-Co катализаторе облегчается, а в Pd-Ce образце восстановление оксидов палладия в присутствии церия затрудняется.

Платиновые и платино-палладиевые катализаторы окислительной очистки газов широко применяются для обезвреживания токсичных выбросов автомобилей и промышленных предприятий. В наших исследованиях для этой цели были предложены низкопроцентные Pd, Pd-Co, Pd-Ce, катализаторы на $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$, обеспечивающие требуемую степень 70%-ного окисления CO и углеводородов при температуре ≤ 443 К и термическую устойчивость при прогреве до 1173 К 25 ч в воздухе [1, 2]. В сообщении представлены результаты исследования термопрограммированного восстановления водородом (ТПВ) палладиевых и смешанных Pd, Pd-Co, Pd-Ce, катализаторов, нанесенных на $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Катализаторы с 0,38–0,50% Pd, нанесенные на $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$, были приготовлены из Na_2PdCl_4 , восстановлением этианолом (метод 1) [3], из H_2PdCl_4 , восстановлением формальдегидом в избытке щелочи (2), из Pd(OA)_2 в толуоле, восстановлением водородом (4) [2], из H_2PdCl_4 , восстановлением водным раствором поливинилового спирта и формиата натрия (5). Смешанные 0,05% Pd-1%Co, 0,05% Pd-1%Ce катализаторы на $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ приготавливались из Na_2PdCl_4 восстановлением этианолом (1) [3]. Процесс ТПВ проводили следующим образом: палладиевые катализаторы охлаждали в проточном реакторе до 130–160 К, затем промывали реактор смесью $\text{H}_2 - \text{Ar}$ (5 об. % H_2 , скорость газового потока 40 мл/мин) и процесс ТПВ начинали от этих температур при скорости нагрева 8 град/мин, для предотвращения вос-

становления уже при комнатной температуре оксидов палладия на носителе.

На рис. 1 представлены спектры ТПВ 0,38–0,5% Pd / $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$, приготовленных разными способами после их обработки в воздухе при 673 К 1 ч. Для всех катализаторов характерен пик поглощения водорода при 373–393 К с плечом при 298–323 К, поглощение при 593 и 873–973 К. Наблюдаемый в области 373–393 К интенсивный узкий пик на основании литературных данных [8] можно отнести к вос-

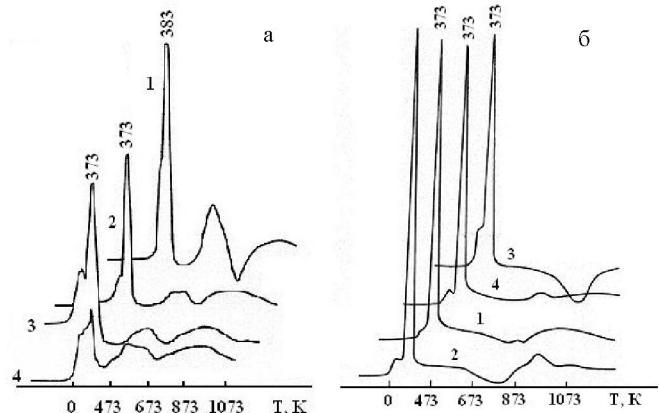


Рис. 1. Спектры ТПВ Pd / $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторов:
а – исходные образцы; б – прокаленные при 1173 К, 25 ч
в воздухе. 1 – 0,40%Pd (метод 4); 2 – 0,43%Pd (метод 2);
3 – 0,50%Pd (метод 1); 4 – 0,38%Pd (метод 5)

становлению PdO в катализаторах, относительная интенсивность, которого зависит от метода приготовления и максимальна для контакта, приготовленного из ацетата палладия. Плечо, наблюдаемое при 298–323 К, может быть обусловлено взаимодействием водорода с кислородом на поверхности оксида палладия, который косвенно указывает на величину

поверхности оксида палладия, и, следовательно, чем больше величина этого пика, тем больше поверхность PdO . Десорбция этого кислорода в режиме температурно-программированной десорбции (ТПД) происходит с $T_m = 913$ К значительно раньше, чем идет распад PdO ($T_m = 1193$ К) [4, 7]. Поэтому кислород, который восстанавливается при 298–323 К, согласно [7, 9, 11] является кислородом пероксидного типа O_2^{2-} . Подтверждением восстановления в процессе ТПВ PdO и адсорбции водорода на низко процентном Pd , внедренном в носитель, и с пиками поглощения H_2 при 593 и выше 873 К являются данные [4–6].

Глубокое окисление катализаторов при 1173 К (рис. 1, б) приводит к сужению пиков восстановления PdO с $T_m = 373$ –393 К и возрастанию их интенсивности для всех катализаторов в 1,5–3,8 раза. Наблюдается уменьшение интенсивности пиков как в области 298–323 К, соответствующей восстановлению поверхностного кислорода на оксиде палладия, так и пиков поглощения H_2 в области 570–695 К, характеризующие восстановление палладия, связанного с носителем. Эти изменения обусловлены увеличением размера частиц оксида палладия при прогреве и возможным разложением структур оксидов палладия, связанных с носителем.

На рис. 2, а, б представлены данные о ТПВ смешанного $\text{Pd-Co}/\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализатора в сопоставлении с индивидуальными кобальтовым и палладиевым образцами. Видно, что на спектрах 1%Co/ $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ образца наблюдаются четыре максимума в области температур: I – 443–488 К, II – 633–673 К, III – 793–913 К, IV – 1113–1273 К. Первые три пика, возможно, соответствуют восстановлению кислорода из оксидов Co_3O_4 и Co_2O_3 для различной координации (I – Co_3O_4 , II – Co_2O_3 , III – $\text{CoO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$), последний пик относится к алюмокобальтовой шпинели (IV – CoAl_2O_4). При введении Pd в 1%Co/ $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ все четыре (I–IV) пика поглощения водорода, характерные для $\text{Co}/\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализатора, сохраняются, только слегка изменяются интенсивность и положение максимумов этих пиков. Восстановление Co_3O_4 в присутствии Pd в $\text{Pd-Co}/\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ облегчается и происходит при смещении T_m пика на 25 К. Интенсивность первых пиков в катализаторе $\text{Pd-Co}/\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ несколько меньше. Это, по-видимому, вызвано тем фактом, что палладий наносился последовательно на $\text{Co}/\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ образец, что привело к дополнительному прогреву катализатора и миграции оксидов Co в алюмокобальтовую шпинель.

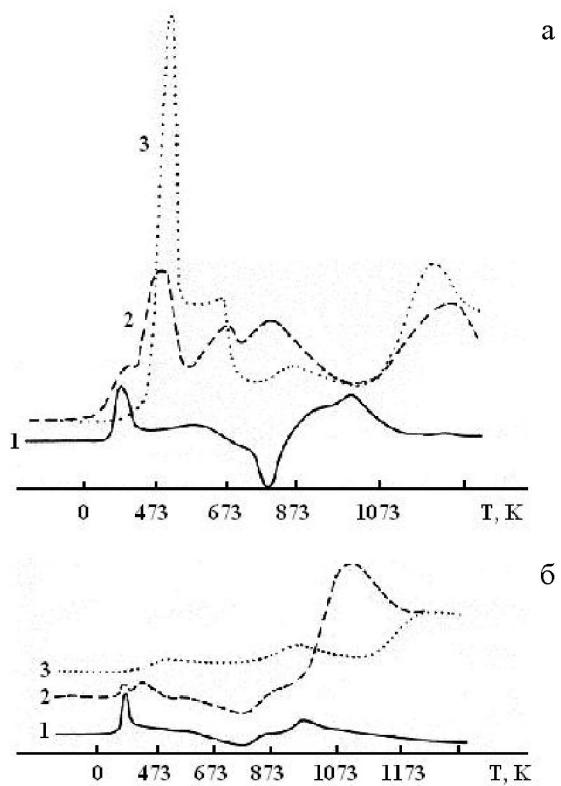


Рис. 2. Спектры ТПВ Pd , Co и $\text{Pd} - \text{Co}$ -катализаторов на $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$: а – исходные образцы, б – прокаленные при 1173 К, 25 ч в воздухе: 1 – 0,05%Pd (спектры увеличены в 5 раз); 2 – 0,05%Pd + 1% Co; 3 – 1%Co

После прогрева при высокой температуре 1173 К (рис. 2, б) интенсивность пиков восстановления оксидов Co резко уменьшается, видимо, за счет перехода оксидов в алюминат кобальта CoAl_2O_4 . В образце Pd-Co пик восстановления CoAl_2O_4 смещается в область низких температур примерно на 200 К, а его интенсивность значительно больше, чем в $\text{Co}/\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ образце. Итак, в присутствии Pd восстановление алюминатов кобальта в катализаторе происходит при более низкой температуре и до более глубоких степеней восстановления [10], что обусловлено, вероятно, глубоким взаимодействием оксидов палладия и кобальта. Палладий способствует разрушению трудновосстанавливаемого CoAl_2O_4 до металлического кобальта, который при дальнейшем мягким окислении до 773–873 К переходит в высокоактивные Co_3O_4 и Co_2O_3 [10–11].

В палладий-цериевых катализаторах, как видно из спектров ТПВ (рис. 3, а), смещается температура восстановления оксида палладия в область более высоких температур. Судя по увеличению интенсивности площади пика относительно палладия в 0,05% Pd-образце, можно предположить, что это связано с восстановлением кислорода не только в

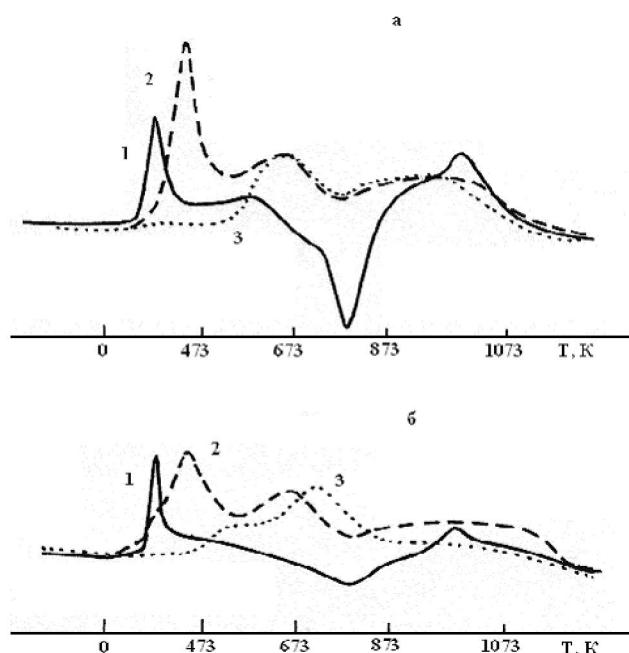


Рис. 3. Спектры ТПВ Pd, Ce и Pd – Ce катализаторов на γ - Al_2O_3 . а – исходные образцы, б – прокаленные при 1173 К, 25 ч в воздухе: 1 – 0,05%Pd (спектры увеличены в 5 раз); 2 – 0,05%Pd + 1% Ce; 3 – 1% Ce

PdO, но и в структуре Pd-O-Ce, существование которых показано в [9–11], где ранее авторами был отмечен и эффект торможения скорости восстановления палладия в Pd-Ce катализаторах. Пик в области температур 573–773 К, по-видимому, связан с переходом иона Ce^{4+} в Ce^{3+} в оксидах церия, связанных с носителем. Пики поглощения водорода, наблюдаемые в более высокотемпературных областях (773–1073 К), характеризуют восстановление Ce^{4+} в Ce^{3+} в оксиде церия CeO_2 .

Прогрев при высокой – 1173 К – температуре (рис. 3, б) незначительно изменяет соотношение пиков и их местоположение, что, вероятно, обусловлено внедрением частиц палладия в октаэдрические вакансии оксида алюминия и образованием перровскита CeAlO_3 , что увеличивает высокую термическую стабильность Pd-Ce катализаторов [7, 12].

Таким образом, исследование методом температурно-программированного восстановления окисленных палладиевых и смешанных палладиевых катализаторов на γ - Al_2O_3 показало, что водород затрачивается на восстановление кислорода в трех температурных областях: кислорода, адсорбированного на поверхности PdO ($T_m = 298–323$ К), кислорода оксида палладия при $T_m = 373–393$ К и восстановления совместного кислорода комплекса Pd-O-Al

на носителе. Повышение температуры окислительной обработки палладиевых катализаторов до 1173 К (25 ч) приводит к уменьшению величины I и III пиков за счет спекания и распада комплекса Pd-O-Al, а пик PdO в области с $T_m = 373–393$ К увеличивается. В случае смешанных Pd-Co и Pd-Ce катализаторов образуются аналогичные смешанные оксиды палладия не только с носителями, но и оксидами Co и Ce. Восстановление оксидов кобальта в Pd-Co катализаторе облегчается, а в Pd-Ce образце восстановление оксидов палладия в присутствии церия затрудняется.

ЛИТЕРАТУРА

1. Попова Н.М. Катализаторы очистки выхлопных газов автотранспорта. Алма-Ата: Наука, 1987. 224 с.
2. Патент РФ № 2046653. Способ получения катализатора для очистки газовых выбросов автотранспорта и промышленности / Льдокова Г.М., Попова Н.М., Кайгалтырова К.Ж., Савостин Ю.А., и др. Опубл. 27.10.1996 г. Бюл. № 30.
3. А.с. СССР № 649455. Способ приготовления катализатора для обезвреживания выхлопных газов ДВС / Сокольский Д.В., Попова Н.М., Сыздыкбаева М. Б. и др. Опубл. 28.02.1979. Бюл. №8 (приоритет от 15.06 1965 г).
4. Попова Н.М., Бабенкова Л.В., Савельева Г.А. Адсорбция и взаимодействие простейших газов с металлами 8 группы. Алма-Ата: Наука КазССР, 1979. С.278.
5. Бабенкова Л.В., Благовещенская И.Н., Воробьев В.Н., Кубанова К.М. Исследование адсорбции водорода, активности в реакции дегидрирования циклогексана и состояния металлов в Ce-Pd/ Al_2O_3 катализаторах // Кинетика и катализ. 1987. Т.28, вып. 5. С. 1132-1136.
6. Гильдебранд Е. И. Низкопроцентные катализаторы на носителях // Тр. ИХН АН КазССР. 1965. Т. 13. С. 67-117.
7. Савельева Г.А., Попова Н.М. Формирование активных центров смешанных палладиевых катализаторов на γ - Al_2O_3 окислительной очистки газов и их роль в адсорбции и активации оксида углерода и кислорода // Теоретическая и экспериментальная химия. 1991. № 6. С. 646-653.
8. Сапожникова Э.А., Щербинин В.Ф., Кузьмичева Е.Л., Воробьев А.Н., Разиков К.Х. Изучение влияния природы носителя на свойства нанесенных палладиевых катализаторов методом термопрограммированного восстановления // Химико-фармацевтический журнал. 1985. Т.19, № 3. С. 207-212.
9. Смирнова Н.Г. Исследование взаимодействия кислорода с платиновыми и палладиевыми катализаторами методом термодесорбции: Автореф. дис... канд. хим. наук. Алма-Ата, 1979. 22 с.
10. Смирнова Н. Г. Дис... канд. хим. наук. Алма-Ата, 1979.
11. Сас A.C. Исследование состояния элементов, адсорбции и взаимодействия CO и O_2 на палладийсодержащих катализаторах на носителях: Автореф. дис... канд. хим. наук. Алма-Ата, 1990. 22 с.

12. Савельева Г.А. Закономерности формирования и действия модифицированных катализаторов на носителях для реакций окисления: Автореф. ... докт. хим. наук. Киев, 1991.

13. Попова Н.М., Антонова Н.А., Сас А.С., Мороз Э.М., Ушаков В.А. и др. Рутенийсодержащие катализаторы очистки газов от CO, NO и C₃H₆ //Кинетика и катализ. 1997. Т. 38, № 5. С. 749-761.

Резюме

Бұл мәліметтерде ӘӘ 443 К-де көміреуТЕКТЕР мен CO-ның жоғарғы тотығу дәрежесін және 25 сағ. 1173 К-де термиялық тұрақтылығын көрсететін: c-Al O -де Pd-Co, Pd-Ce аралас және төмен пайызды палладий катализаторларының ТПТ әдісімен зерттеу нәтижелері берілген [1, 2]. Сутегі үш температуралық

облыста оттекті тотықсыздандыруға жұмсалатыны көрсетілген: PdO бетінде T_m = 298–323 K адсорбцияланған оттекті, T_m = 373–393 K-де палладий тотығының оттегісін және тасымалдағыштары Pd-O-Al комплексінің оттегісін тотықсыздандыруға 1173 K температурада қыздыру, T_m= 373-393 K облысында PdO-нің шынының ұлғаюына әкеледі. АРАЛАС Pd-Co және Pd-Ce катализаторлар болған жағдайда, тек қана тасымалдағыштармен емес, сонымен қатар Co және Ce тотықтарымен де аралас палладий тотықтары түзіледі. Pd-Co катализаторында кобальт тотықтарының тотықсыздануы оңайланады, ал Pd-Ce үлгісінде церий қатысында палладий тотықтарының тотықсыздануы қынданады.

Институт органического катализа

и электрохимии им.Д.В.Сокольского МОН РК,

г.Алматы

Поступила 09.06.2006 г.