

*К. Ж. КАЙГАЛТЫРОВА, Н. М. ПОПОВА,
Г. М. ЛЬДОКОВА, В. Н. КОЛОМИЙЧУК, Э. Н. ЛИТВЯКОВА*

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИСПЕРСНОСТИ Pd В ПАЛЛАДИЕВЫХ И СМЕШАННЫХ ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ОЧИСТКИ ГАЗОВ

Представлены результаты исследования наноразмерных Pd- и смешанных Pd-катализаторов окислительной очистки газов от CO и C₃H₆ с применением методов электронного микроскопа и малоуглового рассеяния рентгеновских лучей.

В последнее время все шире используются новые методы приготовления катализаторов, ос- нованные на применение нанотехнологий, позволяющих получить катализаторы с оптимальны-

ми структурными и размерными характеристиками, которые существенно влияют на активность, селективность и производительность. Нами при усовершенствовании промышленного палладиевого катализатора ШПАК-0,5, используемого в процессах окислительной очистки отходящих газов, был предложен новый способ получения палладиевых и смешанных палладиевых катализаторов путем адсорбции ацетата палладия из толуольного раствора с последующим восстановлением в H_2 [1–3]. Применение этого метода позволяет получить высокодисперсные Pd- и смешанные Pd-катализаторы эффективные и термоустойчивые (до 1173 К) в процессе одновременного окисления CO и C_3H_6 . Температура 70%-ного превращения на этих катализаторах составляет по CO 380–411 и C_3H_6 390–440 К и соответствует требованиям ($T_{\alpha_{70\%}} \leq 443$ К) для катализаторов очистки газов двигателей внутреннего сгорания [1–3].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В данном сообщении представлены результаты исследования высокодисперсных Pd- и смешанных Pd катализаторов с применением методов электронного микроскопа (ЭМ) и малоуглового рассеяния рентгеновских лучей. Исследуемые катализаторы были приготовлены пропиткой $\theta-Al_2O_3$ по влагоемкости с использованием пяти методов, отличающихся составом пропитывающего раствора: 1) Na_2PdCl_4 в водно-этанольном растворе [4]; 2) H_2PdCl_4 с добавлением 0,5% раствора ПВС, затем CH_2O в избытке NaOH (Na: Pd=17); 3) Na_2PdCl_4 в 0,5% водном растворе ПВС; 4) $Pd(CH_3COO)_2$ в толуоле с добавлением 2 молей уксусной кислоты на моль ацетата Pd [1]; 5) H_2PdCl_4 в водном растворе 0,5% ПВС, затем в водном растворе 10% $HCOONa$. После пропитки катализаторы сушились в воздухе или N_2 , затем активировались в воздухе (673–873 К) или водороде (573 К).

На рис. 1, 2 представлены микрофотографии исходных и после прогрева при 1173 К на воздухе 25 ч катализаторов и данные расчета распределения частиц палладия по размерам.

Как видно, в 0,4% Pd/ $\theta-Al_2O_3$ катализаторе, приготовленном из ацетата палладия (см. рис. 1, а, б и 2 а), палладий распределен на поверхности равномерно и представлен наночастицами раз-

мерами в основном 4–6 нм (90%). После прогрева катализатора часть (47%) мелких наночастиц укрупнилась до 40 нм. Кроме однородных наночастиц размерами 4–6 и 40 нм появляются и более крупные (< 60 нм), но их доля невелика. Таким образом, при приготовлении катализатора по методу 4 из ацетата палладия получается катализатор с равномерным распределением монодисперсных наночастиц как в исходном катализаторе (4–6 нм), так и после полного окисления (30–40 нм).

На микрофотографиях 0,38% Pd/ $\theta-Al_2O_3$, приготовленного методом 5 (см. рис. 1, в, г), также видны в основном частицы размером 4–8 нм (85%), частично сгруппированные в сферические скопления, которые после прогрева при 1173 К превращаются в более крупные частицы размером 100 нм и более; мелких частиц остается около 15%, т.е. монодисперсное распределение наночастиц нарушается и становится полидисперсным с неравномерным распределением по поверхности (см. рис. 1, г).

На микрофотографиях исходного 0,05%Pd-1%Co / $\theta-Al_2O_3$ (см. рис. 1, д), приготовленного по методу 5, видны мелкие частицы размером 10–20 нм и более крупные частицы размером 50–100 нм. На микрофотографиях 0,05%Pd-1%Ce/ $\chi-Al_2O_3$, полученного по методу 1 (см. рис. 1, е) наблюдаются набор наночастиц размером от 8 до 80 нм и рыхлая бесформенная фаза, которая может быть продуктом взаимодействия оксида палладия с оксидом церия либо оксида церия с оксидом алюминия с образованием перовскита [5, 6].

Распределение наночастиц Pd по размерам до 20 нм в палладиевых катализаторах, приготовленных на $\theta-Al_2O_3$ различными способами, было определено также методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей и представлено на рис. 3 до (а) и после (б) прогрева при 1173 К, 25 ч на воздухе.

Из рис. 3 видно, что в Pd-катализаторах, приготовленных из ацетата палладия (4) и восстановлением H_2PdCl_4 формиатом натрия (5) либо формальдегидом (2) максимальное количество частиц Pd в области 0–20 нм имеют размеры 3–8 нм, что в целом соответствует результатам расчета размера наночастиц из данных электронной микроскопии (см. рис. 2, а, б). Использование в качестве восстановителя соединений пал-

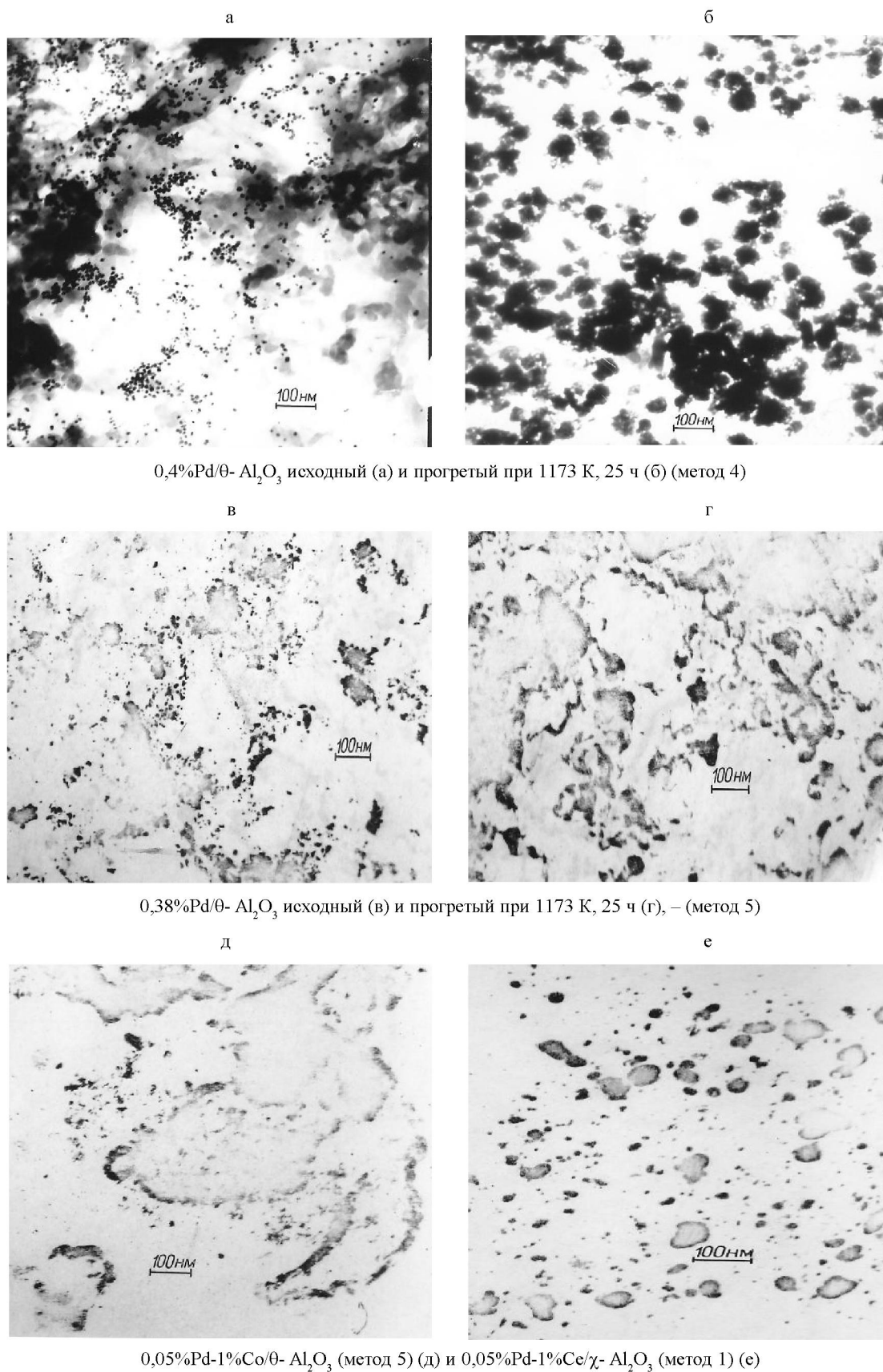


Рис. 1. Микрофотографии (x1200000) палладиевых и смешанных палладиевых катализаторов на θ - Al₂O₃

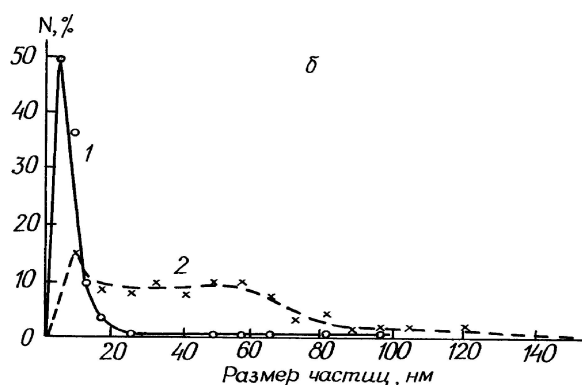
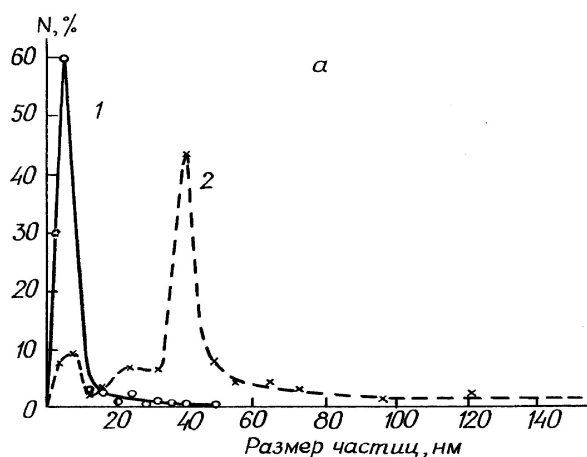


Рис. 2. Распределение наночастиц палладия по размерам в 0,4–0,5% Pd на θ - Al_2O_3 (ТХА, 3207), приготовленных методами 4 (а) и 5 (б). 1 – исходный образец, 2 – после прогрева при 1173 К, 25 ч на воздухе

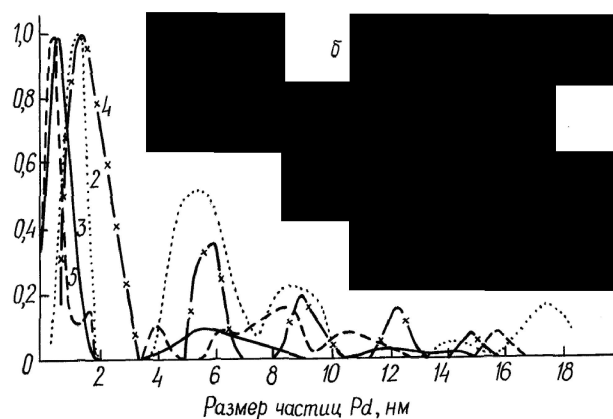
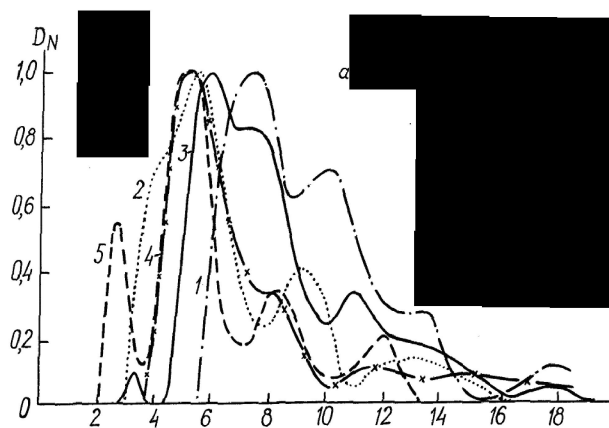


Рис. 3. Распределение наночастиц палладия по размерам (0–20 нм) в 0,4–0,5% Pd методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей. На кривых цифры 1-5 соответствуют методу приготовления катализаторов

палладия этанола (1) и поливинилового спирта (3) способствует образованию после активации на воздухе при 673 К более крупных частиц размерами от 5 до 10 нм (3) и 6–14 нм (1). Прогрев палладиевых катализаторов при 1173 К 25 ч значительно уменьшает содержание наночастиц размерами 4–12 нм (см. рис. 3, б), очевидно, в основном за счет появления более мелких (0,5–3 нм), а также их укрупнения.

Из рис. 4 следует, что в смешанном Pd-Co контакте на θ - Al_2O_3 , приготовленном методом 5, наблюдались в основном наночастицы Pd размером < 2 нм, которые сохраняются и после прогрева. В Pd-Ce / θ - Al_2O_3 катализаторе (метод 5) имеется набор наночастиц размерами 3; 6,5 и 10 нм, количество которых резко уменьшается при прогреве за счет спекания и частичного диспергирования до наночастиц размером 1 нм (см. рис. 4, б).

Следовательно, в низкопроцентных Pd- и смешанных Pd-Co- и Pd-Ce-катализаторах (0,05%Pd)

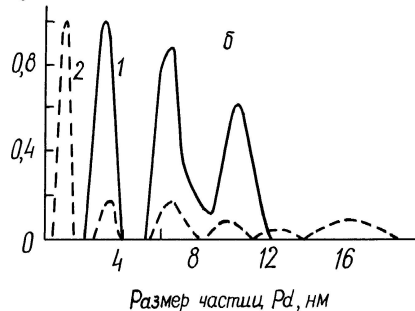
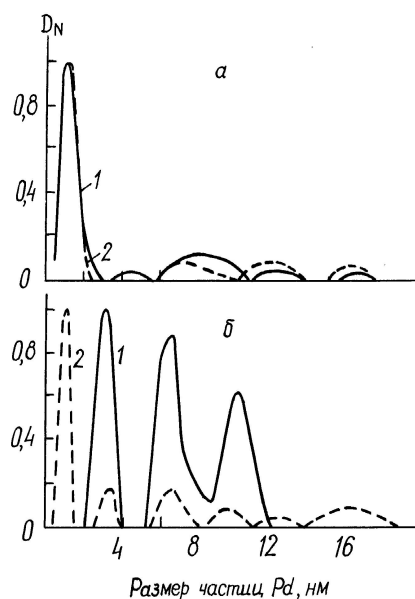


Рис. 4. Распределение частиц палладия по размерам (0–20 нм) в смешанных Pd катализаторах на θ - Al_2O_3 (метод 5). 0,05%Pd-1%Co (а) и 0,05%Pd-1%Ce (б) до (1) и после (2) прогрева при 1173 К, 25 ч на воздухе

на θ - Al_2O_3 при длительном прогреве на воздухе происходит не только укрупнение наночастиц Pd, причем наименьшее для $0,4\%\text{Pd}/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, полученного методом 4 и смешанных Pd контактов, но и частичное диспергирование частиц до $0,5\text{--}3$ нм.

Таким образом, результаты исследования методами электронного микроскопа (ЭМ) и малоуглового рассеяния рентгеновских лучей объясняют повышенную активность и термоустойчивость Pd- и смешанных Pd-Co- и Pd-Se-катализаторов при окислении CO и пропилена. Показано, что в наиболее активном образце ($0,4\%\text{Pd}/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$), полученном из ацетата палладия, Pd распределен равномерно по поверхности и находится в основном в виде наночастиц размерами $4\text{--}6$ нм (90%), после прогрева катализатора при 1173 К часть (47%) наночастиц Pd укрупняется до 40 нм, сохраняя исходное моодисперсное распределение.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. № 20446653 РФ. Способ получения катализатора для очистки газовых выбросов автотранспорта и промышленности. / Льдокова Г.М., Попова Н.М., Кайгалтырова К.Ж., Савостин Ю.А. и др. Оpubл. 27.10.1996г. Бюл. № 30.
2. Заявка № 5040602 (021186) на патент РФ. Катализатор для очистки газовых выбросов автотранспорта и промышленности / Льдокова Г.М., Попова Н.М., Кайгалтырова К.Ж., Савостин Ю.А. и др. Заявлен 29.04.1992 г. Положительное решение Роспатента от 16.06.1995 г.
3. Кайгалтырова К.Ж., Льдокова Г.М., Попова Н.М. Изучение влияния способа получения палладиевых катализаторов на их эффективность в процессе окисления оксида углерода и пропилена // Международ. научно-практическая конф. «Химия: наука, образование, промышленность. Возможности и перспективы развития». Павлодар, 2001. С. 122-128.
4. А.с. 166656 СССР. Способ обезвреживания газов, содержащих CO / Сокольский Д.В., Попова Н.М., Сыздыкбаева М.Б. № 881143. Оpubл. 1.12.64; Бюл. № 23
5. Попова Н.М., Антонова Н.А., Сасс А.С., Мороз Э.М., Ушаков В.А. и др. Рутенийсодержащие катализаторы очистки газов от CO, NO и C_3H_6 . //Кинетика и катализ. 1997. Т. 38, № 5. С. 749-761.
6. Савельева Г.А., Попова Н.М. Формирование активных центров смешанных палладиевых катализаторов на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ окислительной очистки газов и их роль в адсорбции и активации оксида углерода и кислорода. //Теоретическая и экспериментальная химия.1991. № 6. С. 646-653.

Резюме

Азбұрышты рентген сәулелерінің таралуы және электронды микроскоп әдістерін қолдана отырып CO және C_3H_6 -дан газдарды тотықтыра газартуға арналған нано-өлшемді Pd және аралас Pd-катализаторлардың зерттеу нәтижелері көрсетілген.

*Институт органического катализа
и электрохимии им.Д.В.Сокольского МОН РК,
г.Алматы* *Поступила 02.03.2006 г.*