

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК

Сборник научных трудов
X Международной конференция студентов и молодых ученых

РОССИЯ, ТОМСК, 23–26 апреля 2013 г.

PROSPECTS OF FUNDAMENTAL SCIENCES DEVELOPMENT

X INTERNATIONAL CONFERENCE OF STUDENTS AND YOUNG SCIENTISTS

RUSSIA, TOMSK, April 23–26, 2013

Томск 2013

**НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ ПОРИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ M_xO_y/SiO_2 В
КАЧЕСТВЕ НОСИТЕЛЕЙ КАТАЛИЗАТОРОВ ГЛУБОКОГО ОКИСЛЕНИЯ**

В.В. Дутов¹, Г.В. Мамонтов¹, В.И. Зайковский²

Научный руководитель: профессор, д.х.н. О.В. Водянкина¹

¹Томский государственный университет, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

²Институт катализа СО РАН, г. Новосибирск, ул. Ак. Лаврентьева 5, 630090

E-mail: dutov_valeriy@mail.ru

**NANOSTRUCTURED POROUS M_xO_y/SiO_2 MATERIALS AS SUPPORTS FOR DEEP
OXIDATION CATALYSTS**

V.V. Dutov¹, G.V. Mamontov¹, V.I. Zaikovskii²

Scientific Supervisor: Prof., Dr. O.V. Vodyankina¹

¹Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

²Borisev's Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia, A. Lavrentev str., 5, 630090

E-mail: dutov_valeriy@mail.ru

Heterogeneous catalytic oxidation of air pollutants, particularly organic compounds, into harmless CO_2 and H_2O attract wide attention in recent years for air purification. Supported noble metal catalyst, such as $Pd/Ce_xZr_{1-x}O_2$, Au/TiO_2 , Ru/CeO_2 is highly active in the deep oxidation reactions of organic compounds, particularly in three-way reactions. The main disadvantage of these catalysts is limited availability and high cost of active component and support. Other essential disadvantages are problems with pelletization and relatively small specific surface area. In present work we suggest nanostructured materials on basis of M_xO_y/SiO_2 as supports for deep oxidation catalysts, possessing high stability, durability, porosity and containing less quantity of transition metals. Presented materials ensure high dispersion of active component and transition metal oxide and so high catalytic activity in the deep oxidation reaction.

Катализаторы на основе благородных металлов, нанесенных на оксиды переходных металлов, такие как Au/TiO_2 , $Pd/Ce_xZr_{1-x}O_2$, Ru/CeO_2 , являются весьма активными в реакциях глубокого окисления органических веществ [1-4] в частности, для дожига выхлопных газов автомобилей [5]. Основным недостатком таких катализаторов является высокая стоимость, как активного компонента, так и носителей. Другими существенными недостатками таких катализаторов являются сложность гранулирования и относительно невысокая удельная поверхность. В связи с этим актуальным является разработка носителей, обладающих высокой стабильностью, развитой пористой структурой и содержащих меньшее количество переходных металлов. В настоящей работе предлагается разработать носитель на основе мезопористого силикагеля с заданной пористой структурой, модифицированного оксидами переходных металлов (церия, марганца, циркония и др.)

В качестве исходного материала для приготовления носителей могут быть использованы коммерческие силикагели различных марок либо синтезированные из кремнийорганических предшественников (например, тетраэтоксисилана) по методу золь-гель. Управление текстурными характеристиками получаемого функционального материала осуществляется методом гидротермальной

обработки (ГО) в щелочных условиях. При этом в сочетании с последующей высокотемпературной обработкой достигается существенное улучшение физико-механических характеристик. Сочетание гидротермальной обработки в нейтральной среде и прокаливания позволяет управлять свойствами поверхности силикагеля. Это является важным моментом, поскольку функциональность поверхности силикагеля, представленная не только силанольными группами различного типа, но и силоксановыми мостиками (в том числе и напряженными), влияет на стабилизацию оксидов переходных металлов и активного компонента. Для введения оксидов переходных металлов (содержание не более 10 масс. %) используется метод пропитки по влагоемкости, как наиболее простой и удобный для масштабирования при получении больших партий катализатора. В зависимости от выбора вещества-предшественника, количества вводимого оксида, условий пропитки и характера взаимодействия с носителем можно сформировать послойное покрытие либо наночастицы оксида.

Рассмотрим в качестве примера формирование структуры носителя $x\text{-ZrO}_2/\text{SiO}_2$ и серебряного катализатора на его основе. В табл. 1 представлены текстурные характеристики силикагеля и материалов $x\text{-ZrO}_2/\text{SiO}_2$. Из данных таблицы видно, что при увеличении содержания оксида циркония от 2 до 12 масс. % происходит монотонное, но незначительное уменьшение объема пор, что говорит о равномерном распределении циркония по поверхности силикагеля, без образования крупных агломератов, способных заметно блокировать пористое пространство.

Таблица 1.

Текстурные характеристики исходного силикагеля и носителей $x\text{-ZrO}_2/\text{SiO}_2$

Содержание ZrO_2 , масс. %	$D_{\text{пор}}$, нм	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	Объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$
0	40,4	121	1,17
2	39,5	119	1,07
5	33,0	125	1,02
8	33,0	125	1,03
12	29,5	126	0,96

При введении оксида циркония в количестве 2 масс. % средний диаметр пор и удельная поверхность практически не изменяются (изменение лежит в пределах погрешности метода ВЖН и БЭТ), поэтому на поверхности, вероятно, формируются островки оксида циркония. При 5%-ном содержании поверхность силикагеля покрывается пленкой, на поверхности которой формируются кристаллиты оксида циркония. Об этом свидетельствует более заметное уменьшение среднего диаметра пор и прирост величины $S_{\text{уд}}$ за счет появления новых участков поверхности. На рис. 1 представлены результаты исследования катализатора $5\text{Ag}/5\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ методом ПЭМ ВР. Видно, что поверхность силикагеля покрыта близко расположенными друг к другу мелкими частицами. В режиме высокого разрешения (рис. 1 б) на поверхности силикагеля были обнаружены окристаллизованные частицы ZrO_2 размером не более 6 нм. При дальнейшем увеличении содержания ZrO_2 до 8 % изменение диаметра пор и удельной поверхности практически не происходит, поскольку увеличение размера кристаллитов (до определенного значения) не играет существенной роли. При введении 12 масс. % оксида циркония происходит уменьшение диаметра пор по сравнению с образцом $8\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$, что свидетельствует об их частичном перекрытии.

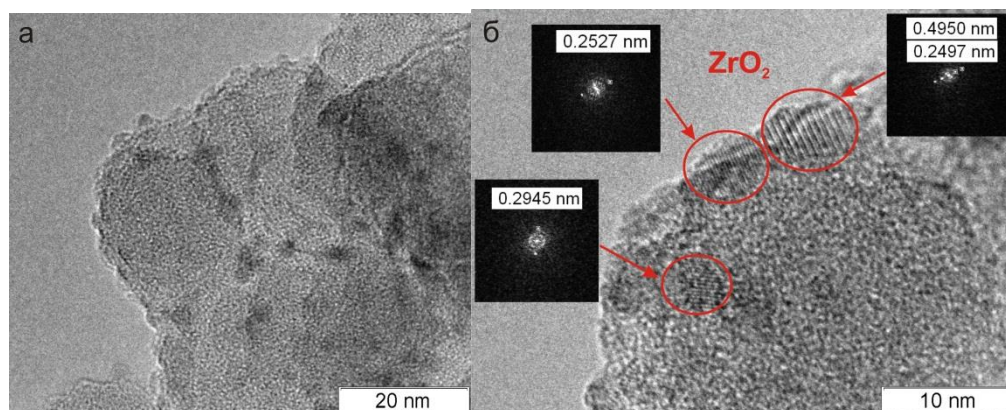


Рис. 1. ПЭМ-изображения катализатора 5Ag/5ZrO₂/SiO₂

Важно отметить, что для всех материалов характерно наличие крупных мезопор (30–40 нм). Такая пористая структура благоприятна для проведения каталитических процессов, потому что, во-первых, снижается вероятность углеотложения, следовательно, увеличивается срок службы катализатора. Во-вторых, крупные поры способствуют диффузии довольно крупных органических молекул к активным центрам катализатора. Достаточно высокое значение удельной поверхности (~120 м²/г), обеспечивает высокодисперсное состояние оксида металла и активного компонента, и как следствие, высокую каталитическую активность.

Согласно результатам исследования каталитических свойств серебросодержащей системы 5Ag/5ZrO₂/SiO₂ в реакции окисления СО 50% конверсия наблюдается при 90 °С, в то время как для системы 5Ag/SiO₂ такая же конверсия достигается при 126 °С. Таким образом, пористые материалы на основе М_хО_у/SiO₂ являются перспективными для разработки эффективных катализаторов глубокого окисления.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yongjin Luo, Yihong Xiao, Guohui Cai, Yong Zheng, Kemei Wei. Complete methanol oxidation in carbon monoxide streams over Pd/CeO₂ catalysts: Correlation between activity and properties // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2013. – V. 136-137. – P. 317–324.
2. Zhao Leihong, Zhang Qingbao, Luo Mengfei, Teng Botao, Xie Yunlong. Toluene combustion over Pd/Ce_{0.4}Zr_{0.6}O₂ directly washcoated monolithic catalysts // *Journal of Rare Earth*. – 2007. – V.25. – №6. – P. 715 – 720.
3. Samer Aouad, Edmond Abi-Aad, Antoine Aboukais. Simultaneous oxidation of carbon black and volatile organic compounds over Ru/CeO₂ catalysts // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2009. – V.88. – № 3-4. – P. 249 – 256.
4. Vera P. Santos, Sonia A.C. Carabineiro, Pedro B. Tavares et al. Oxidation of CO, ethanol, toluene over TiO₂ supported noble metal catalysts // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2010. – V.99. – № 1-2. – P. 198 – 205.
5. Tadao Nakatsuji, Miki Kunishige, Jinyi Li et al. Effect of CeO₂ addition into Pd/Zr-Pr mixed oxide on three-way catalysis and thermal durability // *Catalysis Communications*. – 2013. – V.35. – P. 88 – 94.