

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Новосибирский национальный исследовательский государственный университет»
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева»

III Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ»

22 - 26 мая, 2017 г., Нижний Новгород

СБОРНИК ТЕЗИСОВ

Ag-CeO₂/SBA катализаторы окисления VOCs

Литвякова Н.Н.¹, Садлиевская М.В.¹, Зайковский В.И.², Мамонтов Г.В.¹

1 - *Томский государственный университет, Томск*

2 - *Институт катализа СО РАН, Новосибирск*

natlity93@yandex.ru

Летучие органические соединения (VOCs) обладают высокой токсичностью, попадая в атмосферу, они пагубно влияют на здоровье человека и состоянии окружающей среды [1]. На данный момент одним из наиболее эффективных путей решения проблемы загрязнения воздуха VOC является их каталитическое окисление до CO₂ и воды. Катализаторы на основе золота, палладия, платины обладают высокой активностью в низкотемпературном окислении VOCs, однако их использование ограничено их высокой стоимостью и низкой стабильностью к воздействию паров воды [2, 3].

Одной из многообещающих систем является серебро, нанесенное на различные оксидные носители, такие как силикагель (в том числе SBA-15 и MCM-41), оксид церия, марганца и др. [4]. Оксиды кремния (SBA, MCM, силикагель) обладают высокой удельной поверхностью. Размерами пор данных носителей можно изменять в широких интервалах, варьируя условия синтеза, при использовании темплатов или путем последующих обработок. Активность системы Ag/SiO₂ может быть увеличена при добавке оксидов переходных металлов [5, 6]. В свою очередь оксид церия обладает окислительно-восстановительными свойствами, а также сильным электронным взаимодействием с нанесёнными металлами (strong metal-support interaction и electronic metal-support interaction), способствующими увеличению каталитическую активность нанесенного серебра в реакциях низкотемпературного окисления VOCs. Однако при этом оксид церия обладает относительно низкой удельной поверхностью и высокой стоимостью, что затрудняет его использование в качестве массивного носителя для нанесённых катализаторов.

Одним из возможных методов решения данных проблем является нанесение активной композиции Ag-CeO₂ на поверхность оксида кремния [7]. В данном подходе оксид кремния выступает в роли первичного носителя, обеспечивающего необходимые текстурные характеристики, а также термическую и механическую прочности. В тоже время как оксид церия выступает в роли вторичного носителя, обеспечивающего необходимые для увеличения активности нанесенного катализатора окислительно-восстановительные свойства поверхности. Ключевым в эффективной работе является наличие эффективного межфазного взаимодействия наночастиц серебра и наночастиц CeO₂ на поверхности силикагеля [8]. Целью данной работы явилось исследование влияния условий нанесения серебра и CeO₂ на их распределение на поверхности оксида кремния (SBA-15) и активность в реакции окисления VOCs.

В качестве первичного носителя в данной работе был использован носитель SBA-15, полученный по методике, описанной в [9], с использованием триблоксополимера PEO-PPO-PEO в качестве темплата. Методом пропитки по влагоемкости из водного раствора Ce(NO₃)₃ на поверхность данного носителя был нанесен оксид церия (20 мас.%). Было получено два CeO₂/SBA носителя: со стабилизацией нитрата церия в растворе лимонной кислотой и без стабилизации. Носители были просушены при 120°C в течение 12 ч и прокалены при 400°C в течение 4 ч. Нанесение серебра проводилось методом пропитки по влагоемкости с использованием водного раствора нитрата серебра. После пропитки образцы были просушены при температуре 80°C в течение 12 ч.

Исследование текстурных характеристик образцов проводилось методом низкотемпературной адсорбции азота на анализаторе 3Flex (Micromeritics). Методами

ТПВ H_2 и РФА было исследовано состояние нанесенных компонентов, характер их взаимодействия. Каталитические свойства образцов были протестированы в реакции низкотемпературного окисления CO .

На рисунке 1 (а) представлены изотермы адсорбции-десорбции азота и распределения пор по размерам для полученных носителей. Как видно из распределения пор по размерам, при введении предшественника оксида церия без стабилизации лимонной кислотой наблюдаются сильные изменения в распределении пор по размерам, свидетельствующие о формировании относительно крупных частиц оксида церия. Эти данные подтверждены данными РФА: так для размер частиц (ОКР) оксида церия для образца, синтезированного без лимонной кислоты составляет 6 нм, с лимонной – менее 3 нм. Таким образом, использование лимонной кислоты позволяет получать более мелкие частицы оксида церия, стабилизированные на поверхности SBA.

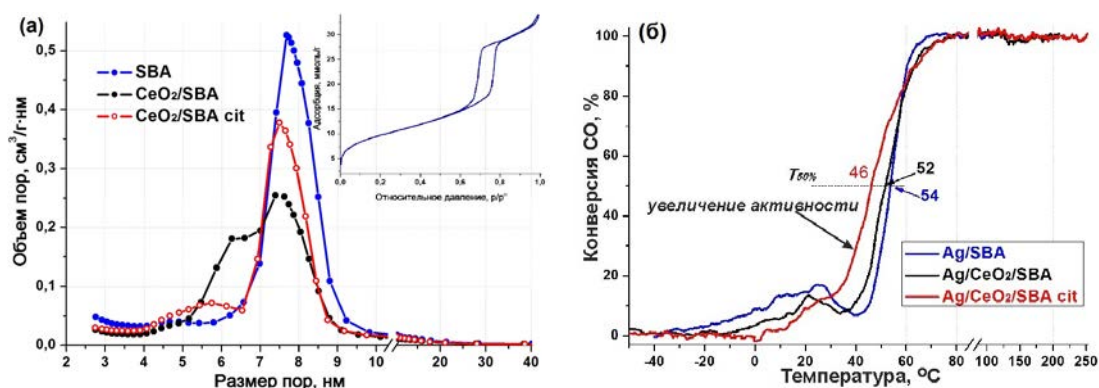


Рисунок 1. (а) Изотермы адсорбции-десорбции и распределения пор по размерам для носителей; (б) каталитические свойства катализаторов в реакции окисления CO

На рисунке 1 (б) представлены зависимости конверсии CO от температуры для катализаторов на основе полученных носителей. Показано, что модифицирование композиции Ag/SBA оксидом церия приводит к увеличению низкотемпературной активности. Согласно данным ТПВ H_2 , это связано с увеличением количества окислительных центров, восстановление которых наблюдается в области температур 0-150 °C. Следует отметить, что в случае образца приготовленного с использованием лимонной кислоты данный эффект более выражен, что указывает на более эффективное взаимодействие частиц серебра и CeO_2 на поверхности силикагеля.

Таким образом, показано, что использование лимонной кислоты на стадии введения оксида церия приводит к образованию мелких частиц оксида церия на поверхности SBA. Данное распределение положительно сказывается на каталитических свойствах серебряного катализатора, полученного на основе данного носителя.

Работы выполнены при поддержке проекта РФФИ (грант 16-33-50132 mol_nr)

Литература:

- [1] Huang H., Xu Y., Feng Q., Leung D. Y.C.// Catalysis Science & Technology.2015.
- [2] Ousmane M., et. al.// Applied Catalysis B: Environmental. 2011. V. 101. P. 629-637.
- [3] Ihm S-K., et. al.// Catalysis Today. 2004. V. 93-95. P. 149-154.
- [4] Galarneau A., et. al.// New J. Chem. 2003. V. 27. P. 73-79.
- [5] Мамонтов Г.В., Дутов В.В., Соболев В.И., Водянкина О.В.// Кинетика и катализ. 2013. Т. 54. № 4. С. 487–491.
- [6] Kharlamova T., et. al.// Applied Catalysis A: General. 2013. V. 467. P. 519-529.
- [7] Cargnello M., et. al.// Science. 2013. V. 341. P. 771-773.
- [8] Mamontov G.V., Grabchenko M.V., et. al.//Applied Catalysis A: General. 2016. V.528 P.161–167.
- [9] Zhao D., et. al.//J. Am. Chem. Soc. 1998. V.120. P. 6024-6036.