

На правах рукописи



Дутов Валерий Владимирович

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ АКТИВНОЙ ПОВЕРХНОСТИ
Ag/SiO₂ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО
ОКИСЛЕНИЯ СО И ЭТАНОЛА**

02.00.04 – Физическая химия

Автореферат
диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Томск – 2017

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет» на кафедре физической и коллоидной химии и в лаборатории каталитических исследований.

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Водянкина Ольга Владимировна

Официальные оппоненты:

Ростовщикова Татьяна Николаевна, доктор химических наук, старший научный сотрудник, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», кафедра химической кинетики, ведущий научный сотрудник

Пестряков Алексей Николаевич, доктор химических наук, профессор, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», кафедра физической и аналитической химии, заведующий кафедрой

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения Российской академии наук

Защита состоится 07 апреля 2017 года, в 14 ч. 00 мин. на заседании диссертационного совета Д 212.267.23, созданного на базе федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет», по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36 (корпус № 6 ТГУ, аудитория 311).

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке и на официальном сайте федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет» www.tsu.ru.

Материалы по защите диссертации размещены на официальном сайте ТГУ:
<http://www.ams.tsu.ru/TSU/QualificationDep/co-searchers.nsf/newpublicationn/DutovVV07042017.html>

Автореферат разослан « ____ » февраля 2017 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук, доцент



Кузнецова
Светлана Анатольевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследования

Благодаря своим уникальным каталитическим свойствам, серебро представляет огромный научный и практический интерес. Серебросодержащие катализаторы применяют в различных окислительных процессах: эпоксидирование олефинов C_2-C_4 , окисление спиртов в карбонильные соединения, глубокое окисление летучих органических соединений (ЛОС), низкотемпературное окисление CO (НТО CO) и др. Процессы низкотемпературного окисления ЛОС и CO ($T \leq 100$ °C) имеют большое практическое значение, связанное с очисткой воздуха в замкнутых, производственных и жилых помещениях. Наиболее активными в реакции НТО CO являются Pd-, Pt- и Au-содержащие катализаторы. Однако высокая стоимость благородных металлов ограничивает применение катализаторов на их основе. Катализаторы Ag/SiO₂ выступают реальной альтернативой каталитическим композициям на основе металлов платиновой группы и золота. С другой стороны, актуальной является задача реализации промышленных процессов парофазного селективного окисления органических соединений в мягких условиях (при умеренной температуре, атмосферном давлении, с использованием воздуха в качестве окислителя). Процесс окисления этанола на поликристаллическом серебряном катализаторе требует высоких температур (500-650 °C). В этих условиях конверсия спирта за один проход составляет 30-70 % при селективности по ацетальдегиду 90-99 % [1]. Поэтому разработка нанесенных катализаторов, позволяющих эффективно проводить процесс окисления этанола при более низкой температуре (200-250 °C), является актуальной. Предлагаемые в литературе Au-содержащие и ванадий-содержащие оксидные катализаторы, как правило, характеризуются не высокой селективностью по ацетальдегиду из-за образования побочного продукта – уксусной кислоты. Главным преимуществом нанесенных серебряных катализаторов является отсутствие уксусной кислоты в продуктах реакции, следовательно, не требуется очистка ацетальдегида от ее примесей.

Каталитические свойства и дисперсность активного компонента в нанесенных металлических катализаторах во многом определяются характером взаимодействия металл-носитель. Однако, для катализаторов Ag/SiO₂ вопрос влияния свойств поверхности носителя, а именно концентрации поверхностных OH-групп, остается открытым. Большинство работ по исследованию Ag/SiO₂ катализаторов в процессе НТО CO связано с исследованием влияния газофазных предобработок катализатора [2] и содержания активного компонента [3]. Известно, что модифицирование катализаторов Ag/SiO₂ оксидами переходных металлов может приводить к улучшению каталитических свойств в окислительных процессах [4], тем не менее, трехкомпонентные катализаторы Ag/MO_x/SiO₂ (MO_x – оксид d-металла), в частности Ag/MnO_x/SiO₂, остаются мало изученными. Высокая активность серебросодержащих катализаторов Ag-OMS-2 (где OMS-2 – оксид марганца со структурой криptomелана) в газофазном окислении спиртов хорошо известна [5], однако нанесенные на силикагель катализаторы Ag/OMS-2/SiO₂ и OMS-2/SiO₂ не описаны в литературе.

Цель работы заключалась в установлении факторов, определяющих формирование активной поверхности нанесенных на силикагель Ag-содержащих катализаторов без и в присутствии модификатора на основе оксида марганца со структурой криptomелана, проявляющих активность в НТО CO и селективном окислении этанола.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. определить влияние концентрации ОН-групп поверхности силикагеля, предварительно прокаленного при 500, 700 и 900 °С, на состояние AgNO_3 – предшественника наночастиц серебра (НЧ Ag), а также его распределения на поверхности носителя;
2. выявить связь между различными состояниями предшественника AgNO_3 и дисперсностью частиц AgO_x , формирующихся в условиях окислительной термообработки катализаторов, а также дисперсностью НЧ Ag, образующихся в результате последующего восстановления катализаторов в потоке H_2 -содержащей смеси;
3. установить зависимость между мольным соотношением ОН/Ag (мольное соотношение между количеством поверхностных ОН-групп SiO_2 и содержанием серебра в катализаторе, т.н. *соотношение ОН/Ag*) и структурой НЧ Ag, их адсорбционными свойствами по отношению к взаимодействию с газофазным O_2 и каталитическими свойствами Ag/SiO_2 в НТО СО и селективном окислении этанола в ацетальдегид;
4. методом ИКС *in-situ* определить роль активных центров поверхности Ag/SiO_2 в адсорбции и селективном окислении этанола в ацетальдегид, детализировать природу адсорбированных молекул на поверхности и пути их превращения в продукты;
5. выявить влияние модификатора – OMS-2 (диоксида марганца со структурой криптомелана) – на изменение реакционной способности активной поверхности Ag-содержащих катализаторов (Ag/OMS-2/SiO_2) к восстановлению H_2 (ТПВ H_2) и окислению O_2 (ТПО), а также каталитические свойства в селективном окислении этанола в ацетальдегид;
6. установить связь между методом приготовления модифицированных Ag/OMS-2/SiO_2 катализаторов и распределением серебра, а также ролью Ag в формировании окислительных центров поверхности с высокой реакционной способностью.

Научная новизна

Впервые установлено, что мольное соотношение ОН/Ag (соотношение между количеством поверхностных ОН-групп носителя и содержанием серебра в катализаторе, т.н. *соотношение ОН/Ag*) определяет реакционную способность поверхности материалов Ag/SiO_2 по отношению к O_2 и каталитические свойства в НТО СО. Определен оптимальный диапазон значений ОН/Ag и способов их достижения на стадии приготовления материалов для получения высокой активности катализаторов в НТО СО.

Впервые экспериментально установлено, что в зависимости от концентрации ОН-групп на поверхности носителя предшественник НЧ серебра – AgNO_3 формирует аморфное и/или кристаллическое состояние, окислительное разложение которого определяет дисперсность частиц AgO_x . Реакционная способность НЧ Ag, образующихся при восстановлении AgO_x различной дисперсности, в реакции НТО СО, в свою очередь, определяется дефектной структурой, обеспечивающей взаимодействие с O_2 при комнатной температуре.

На основании *in situ* ИКС исследований впервые установлено совместное участие Si-ОН групп поверхности SiO_2 и кислородсодержащих центров НЧ Ag, локализованных на

межфазной границе «носитель / НЧ Ag», в адсорбции этанола и его превращении в ацетальдегид.

Впервые установлено влияние способа приготовления катализаторов Ag/OMS-2/SiO₂ на распределение серебра в составе активной поверхности, реакцию способность и каталитические свойства модифицированных Ag-содержащих систем в окислении этанола. Показано, что внедрение серебра в структуру оксида марганца при соосаждении компонентов является более предпочтительным для увеличения активности в окислении этанола, чем формирование межфазных границ «серебро/оксид марганца» при использовании метода последовательной пропитки.

Практическая значимость работы

Результаты по влиянию соотношения ОН/Ag использованы при разработке высокоэффективного катализатора для очистки воздуха от примесей СО.

Приготовленные в настоящей работе катализаторы Ag/SiO₂ и Ag/OMS-2/SiO₂ обладают высокой активностью в окислении этанола и селективностью по ацетальдегиду в низкотемпературном интервале (ниже 200 °С). Основными побочными продуктами реакции являются газы (СО_x), поэтому не требуется дополнительная очистка целевого продукта (ацетальдегида) от эфиров и примесей уксусной кислоты.

Методология и методы диссертационного исследования

Методологическая основа исследований, проводимых в рамках диссертации, заключалась в следующем:

- 1) системном подходе к анализу современных исследований, выявлении проблем в области создания и изучения каталитических материалов для процессов НТО СО и селективного окисления этанола и поиске путей решения этих проблем;
- 2) реализации теоретического подхода в эксперименте (в частности, проведении термодинамических расчетов);
- 3) сопоставлении результатов экспериментов с литературными данными, сравнении каталитических свойств синтезированных материалов с известными аналогами;
- 4) разностороннем подходе к исследованию катализаторов с использованием комплекса современных физико-химических методов анализа.

Положения, выносимые на защиту

1. Ключевым фактором, определяющим дисперсность НЧ серебра на поверхности катализаторов Ag/SiO₂, является мольное соотношение между количеством ОН-групп носителя и содержанием серебра в катализаторе (отношение ОН/Ag): наличие линейной зависимости.
2. На поверхности катализаторов Ag/SiO₂ образуются два типа центров, проявляющих активность в окислении СО при комнатной температуре и при T>50 °С.
3. На основании ИКС in situ установлено совместное участие ОН-групп поверхности носителя и кислородсодержащих центров серебра в окислении этанола в ацетальдегид.
4. Внедрение серебра в структуру оксида марганца при приготовлении катализаторов Ag/OMS-2/SiO₂ методом соосаждения является более выгодным для увеличения активности в окислении этанола, чем формирование межфазных границ «серебро/оксид марганца» при использовании метода последовательной пропитки.

Степень достоверности полученных результатов обеспечена воспроизводимостью результатов для одинаковых объектов исследования, сохранением выявленных закономерностей или тенденций для разных серий объектов исследования, сравнением полученных экспериментальных результатов с литературными данными, использованием современных методов исследования и оборудования, использованием результатов исследования на практике.

Апробация работы

Материалы диссертации были представлены и обсуждены на всероссийских и международных конференциях: III и IV Международной школе конференции молодых ученых «Катализ от науки к промышленности» (Томск, 2014 и 2016), IV всероссийской научной молодёжной конференции «Химия под знаком «Сигма: Исследования, инновации, технологии» (Омск, 2014), Всероссийском конгрессе по катализу «Роскатализ» (Самара, 2014), XII European Congress on Catalysis «Catalysis: Balancing the use of fossil and renewable resources» (Казань, 2015), X International Conference «Mechanisms of Catalytic Reactions» (Светлогорск, 2016). Работа выполнялась в рамках госконтракта 14.578.21.0028, проекта госшифр 8.2.07.2015 при поддержке фонда Д.И. Менделеева.

Личный вклад автора

Автором самостоятельно проведен синтез всех каталитических систем, измерение удельной поверхности, тестирование каталитических свойств в реакции окисления СО, исследование катализаторов хемосорбционными методами, методом термического анализа, спектральными методами. Диссертант принимал участие в постановке целей и задач исследования, обработке и интерпретации полученных экспериментальных данных, написании статей и патентов.

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 14 работ, из них 4 статьи в журналах, включенных в Перечень рецензируемых научных изданий (в том числе 2 статьи в зарубежных журналах, индексируемых Web of Science, и 1 статья в российском научном журнале, переводная версия которого индексируется Scopus), 1 патент Российской Федерации, 9 публикаций в сборниках материалов зарубежных симпозиумов, международных и всероссийских научных и научно-практических конференций.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа изложена на 170 страницах, состоит из 4-х глав, содержит 73 рисунка, 14 таблиц, библиографический список из 246 источников и приложение.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цели и задачи исследования, описана научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

В первой главе представлен литературный обзор, в котором освещены вопросы НТО СО и селективного окисления этанола на нанесенных Ag-содержащих катализаторах. Проведен сравнительный анализ известных каталитических систем, в том числе Au-содержащих. Рассмотрены основные направления превращения этанола, а также влияние свойств поверхности катализаторов и условий проведения процесса на возможность

реализации соответствующего направления. В последней части литературного обзора описаны марганецсодержащие катализаторы MnO_x и Ag/MnO_x . Особое внимание уделено катализаторам на основе оксида марганца в форме октаэдрических молекулярных сит со структурой криптомелана (OMS-2), как наиболее активных в процессах селективного превращения спиртов. В конце обзора обосновываются задачи настоящей работы.

Вторая глава диссертации связана с методическими вопросами работы: приготовлением катализаторов, исследованием их структуры и свойств, тестированием каталитических свойств. В данной главе описаны методики хемосорбционных экспериментов с программированием температуры (ТПД- O_2 , ТПВ- H_2 , ТПД- H_2O и др.), H_2 - O_2 титрования, спектральные методы исследования (ИКС адсорбированного этанола, ЭСДО), методы РФА, ТГ-ДСК-МС, ПЭМ ВР, СЭМ, и низкотемпературной адсорбции N_2 (-196 °С).

Катализаторы Ag/SiO_2 , содержащие 5 и 8 масс. % серебра, готовили пропиткой по влагоемкости водным раствором нитрата серебра ($AgNO_3$). Далее проводилась сушка катализатора с последующим разложением предшественника в потоке воздуха при 500 °С и восстановлением при 200 °С в потоке H_2/Ar . В качестве носителей использовали силикагели, прошедшие предварительную термообработку при 500, 550, 700 и 900 °С для варьирования поверхностной концентрации ОН-групп. Были использованы следующие силикагели: коммерческий SiO_2 марки КСКГ (ООО «Салаватский катализаторный завод»), подвергнутый гидротермальной обработке (ГО) с последующим прокаливанием при нужной температуре в течение 5 ч (носители обозначены индексом «С»); две серии силикагелей, полученных золь-гель методом с использованием ТЭОС в качестве предшественника и прокаленных при необходимой температуре в течение 5 ч (носители обозначены индексом «SG»).

Модифицированные катализаторы $Ag/OMS-2/SiO_2$ готовили методом соосаждения (СР) и последовательной пропитки (СІ). В качестве образцов сравнения использовали массивные композиты $Ag/OMS-2$, полученные методом пропитки (Impr) и соосаждения (СР). Расчетное содержание серебра во всех катализаторах составляло 5 масс. %. Для получения катализатора $Ag/OMS-2$ методом пропитки сначала готовили диоксид марганца со структурой криптомелана (OMS-2) по реакции между водными растворами $KMnO_4$ и $Mn(NO_3)_2$ при $pH=2$ с последующей ГО при 120 °С в течение 24 ч. Затем осадок фильтровали, промывали и сушили. Далее была проведена пропитка полученного OMS-2 водным раствором $AgNO_3$, сушка и прокалывание на воздухе при 500 °С. В случае метода соосаждения $AgNO_3$ добавляли непосредственно на стадии синтеза OMS-2, далее проводили аналогичную ГО, сушку и термообработку. В качестве носителя для нанесенных систем $Ag/OMS-2/SiO_2$ использовали силикагель, прокаленный при 500 °С. Расчетное содержание марганца составляло 10 масс. %. Сначала готовили $KMnO_4/SiO_2$ методом пропитки, затем его добавляли к раствору $Mn(NO_3)_2$ при $pH=2$, при этом происходила реакция в порах носителя. Далее осадок подвергали ГО, фильтровали, промывали и сушили. Полученный материал $OMS-2/SiO_2$ пропитывали водным раствором $AgNO_3$, сушили и прокалывали при 500 °С. Полученный катализатор обозначен как « $Ag/OMS-2/SiO_2-CI$ ». В случае метода соосаждения $KMnO_4/SiO_2$ добавляли к раствору $Mn(NO_3)_2$ и $AgNO_3$ при $pH=2$. Далее проводили аналогичную ГО, сушку и термообработку. Полученный катализатор обозначен как « $Ag/OMS-2/SiO_2-CP$ ».

Концентрацию ОН-групп на поверхности силикагелей определяли методом температурно-программированной десорбции воды (ТПД-Н₂O) на хемосорбционном анализаторе AutoChem HP (Micromeritics, USA). Для этого образец силикагеля предварительно вымачивали в дистиллированной воде в течение 1 ч. Затем проводилось вакуумирование образца при 200 °С в течение 2 ч для удаления физически адсорбированной воды. Далее проводилась десорбция поверхностных ОН-групп силикагеля в интервале температур 200-900 °С [6] со скоростью нагрева 10 град/мин в потоке гелия (20 мл/мин). Концентрацию ОН-групп рассчитывали, исходя из площади пика десорбции и соответствующего калибровочного коэффициента.

Адсорбцию этанола исследовали методом инфракрасной спектроскопии *in situ* (ИКС *in situ*) в режиме диффузного отражения (ДО). Исследования образцов проводились на ИК-Фурье-спектрометре Nicolet 6700 (Thermo Scientific, USA), оснащенный высокотемпературной ячейкой (Harrick, USA) для *in situ* экспериментов. Перед адсорбцией проводилась предобработка образца в атмосфере 10% O₂/He при 500 °С (1 ч) и охлаждение до температуры адсорбции. Адсорбцию этанола проводили при 100 °С в проточном режиме с использованием смеси C₂H₅OH/He. После чего образец обдували в потоке He, и вели съемку ИК-спектров при различных температурах (спектр образца вычитался). Все газовые смеси подвергались тщательной осушке от паров воды. Спектры записывались с разрешением 4 см⁻¹ и накоплением сигнала (128 сканов).

Окисление СО исследовали при атмосферном давлении в проточном U-образном кварцевом реакторе с внутренним диаметром 8 мм в режиме программирования температуры (5 град/мин). Исходную смесь (1% СО, 1% O₂ в He) пропускали через слой катализатора (фракция 0,25-0,5 мм, m_{кат} = 100 мг) со скоростью 20 мл/мин. Анализ состава реакционной смеси проводился с помощью квадрупольного масс-спектрометра UGA-300 (Stanford Research System, USA).

Окислительное дегидрирование этанола проводилось при атмосферном давлении в трубчатом кварцевом реакторе (d_{вн} = 6 мм) в проточном режиме с неподвижным слоем катализатора (фракция 0,25-0,5 мм; m_{кат}=0,5 г). Реакционная смесь имела следующий состав: 2 об. % C₂H₅OH, 18 об. % O₂, остальное – He, скорость подачи – 60 мл/мин. Анализ продуктов реакции проводился методом газовой хроматографии.

В **третьей главе** диссертации изложены результаты исследования физико-химических и каталитических свойств Ag/SiO₂ катализаторов в НТО СО. Объектами исследования являлись катализаторы 5Ag/SiO₂ и 8Ag/SiO₂ (содержащие 5 и 8 масс. % серебра соответственно), приготовленные на носителях с различной концентрацией ОН-групп. В Таблице 1 представлены результаты исследования пористой структуры используемых носителей по данным низкотемпературной адсорбции N₂ (-196 °С) и концентрации ОН-групп, определенной методом ТПД-Н₂O в интервале температур 200-900 °С. Согласно представленным данным, все силикагели обладают выраженной мезопористой структурой (средний размер пор 12-16 нм), что исключает влияние пор носителя на размер и стабилизацию высокодисперсных НЧ Ag. Для выявления роли носителя в формировании активной поверхности катализаторов было проведено детальное исследование образцов на каждой стадии приготовления: 1) пропитка, сушка (при 70 °С); 2) окислительное разложение

предшественника (AgNO_3) в потоке воздуха при $500\text{ }^\circ\text{C}$; 3) восстановление в потоке $10\%\text{H}_2/\text{Ar}$ при $200\text{ }^\circ\text{C}$.

Таблица 1 – Пористая структура и концентрация ОН-групп на поверхности носителей

Носитель/происхождение/обработки	$S_{\text{БЭТ}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	$D_{\text{ВН}}$, нм	$V_{\text{пор}}$, $\text{см}^3/\text{г}$	$[\text{OH}]_{200-900}$, $\text{мкмоль}/\text{г}$ (групп/нм ²) *	Обозначение в тексте
КСКГ-ГО-500	177	13,4	0,7	1109 (3,8)	SiO_2 -500-С
КСКГ-ГО-700	165	13,7	0,67	640 (2,3)	SiO_2 -700-С
КСКГ-ГО-900	41	15,5	0,22	184 (2,7)	SiO_2 -900-С
SiO_2 -550 (золь-гель, №1)	144	13,6	0,57	1608 (6,7)	SiO_2 -550-SG-1
SiO_2 -900 (золь-гель, №1)	136	12,4	0,50	821 (3,6)	SiO_2 -900-SG-1
SiO_2 -500-ГО(золь-гель, №2)	175	13,7	0,62	1162 (4,0)	SiO_2 -500-SG-2
SiO_2 -900-ГО (золь-гель, №2)	163	13,3	0,55	435 (1,6)	SiO_2 -900-SG-2

* По данным ТПД- H_2O в интервале температур $200\text{--}900\text{ }^\circ\text{C}$

Влияние концентрации ОН-групп силикагеля на формирование НЧ серебра

Сравнительное исследование образцов $5\text{Ag}/\text{SiO}_2$ -500-SG-2 и $5\text{Ag}/\text{SiO}_2$ -900-SG-2 после пропитки и сушки методом ТГ-ДСК-МС показало существование двух состояний предшественника НЧ металла (нитрата серебра) на поверхности силикагелей (рис. 1). Первое из состояний, обнаруженное для обоих образцов катализаторов, разлагается при $180\text{--}380\text{ }^\circ\text{C}$ с экзо-эффектом (рис. 1 а, б), второе состояние характерно только для образца $5\text{Ag}/\text{SiO}_2$ -900-SG-2 и разлагается при $380\text{--}500\text{ }^\circ\text{C}$ с поглощением тепла (рис. 1 б).

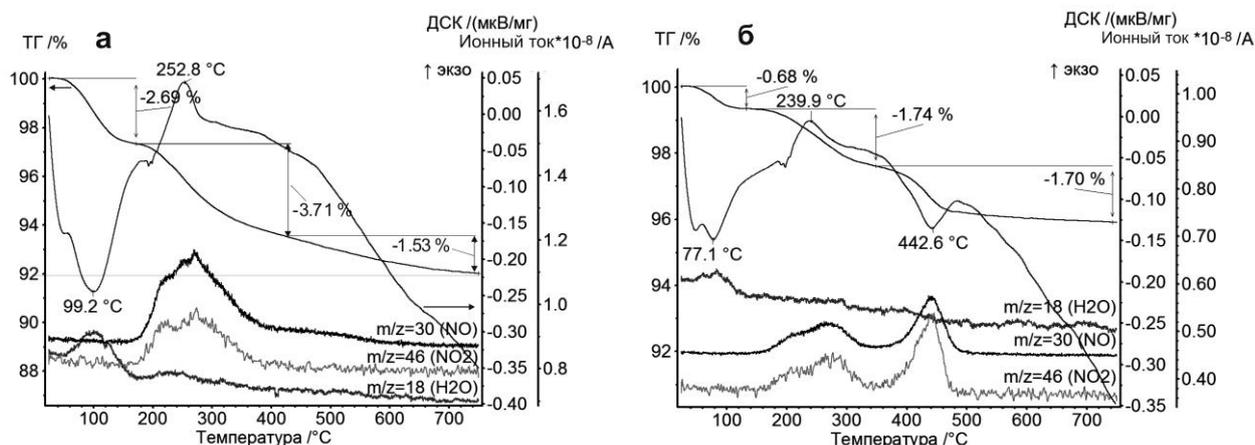


Рисунок 1 – Результаты ТГ-ДСК-МС для образцов $5\text{Ag}/\text{SiO}_2$ -500-SG-2 (а) и $5\text{Ag}/\text{SiO}_2$ -900-SG-2 (б), полученные в атмосфере $\text{Ag}/\text{N}_2+\text{O}_2$

Поскольку разложение нитрата серебра протекает с эндо-эффектом ($\Delta H^\circ_{298} = 157,5\text{ кДж}/\text{моль}$), то вторая форма нанесенного предшественника может быть отнесена к кристаллическому нитрату серебра, а первая – к аморфному состоянию. Формирование разных состояний предшественника связано с изменением концентрации поверхностных ОН-групп носителя, принимающих участие в стабилизации серебра, согласно уравнениям:





Для силикагелей с высокой концентрацией ОН-групп происходит формирование большого числа групп SiOAg при пропитке. Образующиеся группы SiOAg выступают центрами зародышеобразования при осаждении соли-предшественника на поверхности пор в процессе удаления воды, что приводит к формированию аморфного состояния нитрата серебра, связанного с поверхностью SiO₂. Для носителей с низкой концентрацией ОН-групп происходит преимущественная кристаллизация соли-предшественника в растворе, и последующее выпадение кристаллитов AgNO₃ внутри пор носителя (подтверждено данными РФА). Окислительное разложение предшественника при 500 °С в воздухе (обработка «Ox») приводит к полному окислению серебра до состояния AgO_x (x<0,5) и кластеров Ag_n^{δ+}, что подтверждается данными ЭСДО по отсутствию полосы плазмонного резонанса (ППР) металлических НЧ Ag (рис. 2). Последующее восстановление в H₂/Ag до 200 °С (обработка «Red») приводит к формированию НЧ Ag и появлению в спектрах ЭСДО широкой полосы с максимумом при 450 нм. Повторная окислительная обработка восстановленных катализаторов при 500 °С (обработка «Reox») по-разному влияет на состояние Ag в зависимости от концентрации ОН-групп носителя. Для 5Ag/SiO₂-500-С наблюдается практически полное редиспергирование и окисление НЧ Ag до состояния AgO_x, о чем свидетельствует отсутствие ППР (рис. 2 а). Для образцов 5Ag/SiO₂-700-С и 5Ag/SiO₂-900-С происходит лишь частичное редиспергирование серебра, поскольку ППР сохраняется (рис. 2 б, в).

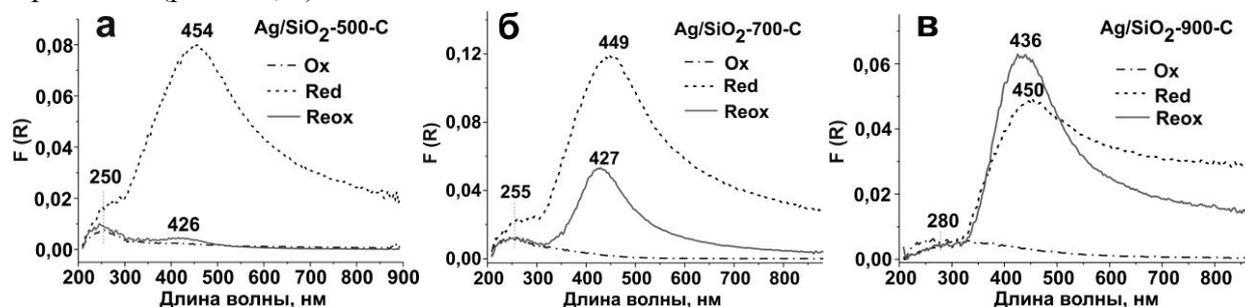


Рисунок 2 – Электронные спектры диффузного отражения для катализаторов 5Ag/SiO₂-500-С (а), 5Ag/SiO₂-700-С (б), 5Ag/SiO₂-900-С (в)

Сделанные выводы подтверждаются также данными ТПВ-H₂. После повторного окисления предварительно восстановленного катализатора 5Ag/SiO₂-500-С (обработка «Reox») количество поглощенного H₂ уменьшается на 7,5 % по сравнению с исходным образцом, в то время как для образцов 5Ag/SiO₂-700-С и 5Ag/SiO₂-900-С эта разница составляет 36,5 и 51,6 %, соответственно. Важно отметить, что согласно данным ТПВ-H₂ НЧ серебра способны легко взаимодействовать с кислородом газовой фазы уже при комнатной температуре. Таким образом, показано, что поведение НЧ серебра при окислительно-восстановительных обработках катализаторов Ag/SiO₂ зависит от концентрации ОН-групп носителя, что является следствием различного характера взаимодействия металл-носитель.

Следующим шагом исследования катализаторов Ag/SiO₂ было выявление особенностей окисленного состояния AgO_x и определение дисперсности НЧ Ag, формирующихся после стадии восстановления катализаторов. Методом ТПД-O₂ было показано, что образующееся после окислительного разложения предшественника состояние

Ag_2O_x характеризуется высокой термической стабильностью по сравнению с кристаллическим Ag_2O (рис. 3).

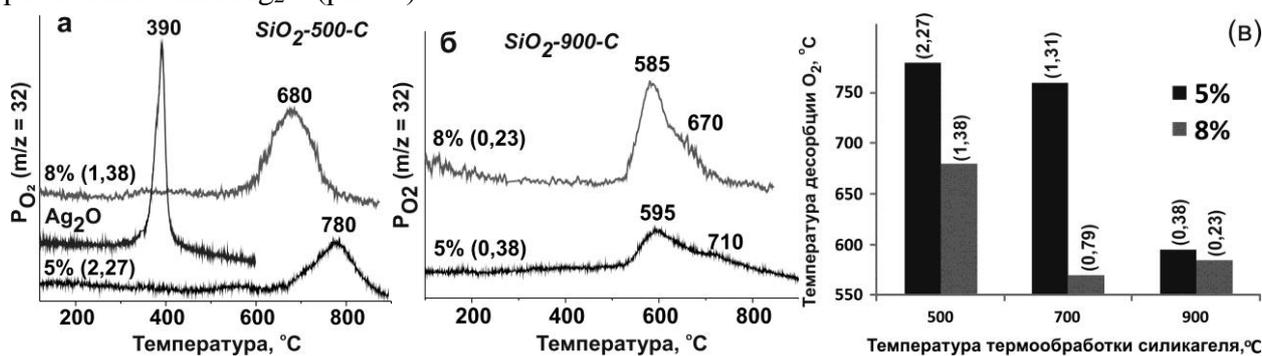
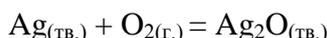


Рисунок 3 – Профили ТПД- O_2 для катализаторов Ag/SiO_2 (5 и 8 масс. %) после окислительной обработки, приготовленных на силикагелях SiO_2 -500-С (а), SiO_2 -900-С (б) и сравнение температур десорбции O_2 для разных катализаторов (в). В скобках дано мольное соотношение OH/Ag

Устойчивость окисленного состояния серебра изменяется в зависимости от размера частиц Ag_2O . Согласно термодинамическим данным изменение энергии Гиббса (ΔG°_r) для реакции окисления НЧ серебра в атмосфере воздуха:



уменьшается (становится более отрицательным) с уменьшением размера частиц Ag [7]. Таким образом, термостабильность Ag_2O возрастает при уменьшении размера его частиц.

Для катализаторов Ag/SiO_2 было обнаружено формирование 2-х различных окисленных состояний серебра. Первое состояние характеризуется пиком десорбции кислорода при 680-780 °C и представлено высокодисперсными (рентгеноаморфными) частицами AgO_x размером менее 3 нм. Второе состояние представляет собой относительно крупные частицы оксида серебра с меньшей термостабильностью и поэтому разлагается при 570-600 °C (рис. 3). Уменьшение концентрации OH -групп носителя приводит к снижению температур десорбции кислорода, что указывает на уменьшение дисперсности частиц AgO_x (рис. 3 в). Снижение дисперсности связано с ослаблением взаимодействия металл-носитель, вызванное уменьшением концентрации OH -групп, принимающих участие в стабилизации серебра.

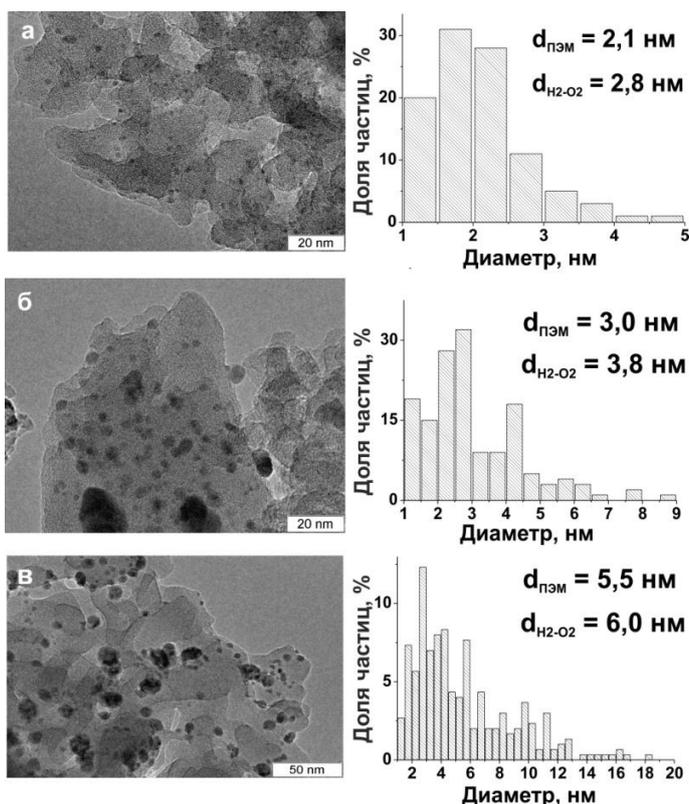


Рисунок 4 – Изображения ПЭМ для катализаторов $5\text{Ag}/\text{SiO}_2$ -500-С (а), $5\text{Ag}/\text{SiO}_2$ -700-С (б), $5\text{Ag}/\text{SiO}_2$ -900-С (в) и соответствующие распределения частиц Ag по размерам

увеличение содержания серебра с 5 до 8 масс. % также приводило к снижению температур десорбции кислорода (рис. 3 в). На

основании этих результатов можно сделать вывод, что силикагели характеризуются ограниченной способностью к стабилизации высокодисперсного состояния AgO_x . В настоящей работе введена характеристика, представляющая собой соотношение количества поверхностных ОН-групп носителя и количества серебра, вводимого в катализатор (мольное отношение ОН/Ag). Данная характеристика в полной мере отражает степень взаимодействия «серебро-силикагель» и определяет каталитические свойства Ag/SiO_2 , как будет показано ниже. При соотношении $\text{OH}/\text{Ag} < 1$ для катализаторов Ag/SiO_2 всегда появляется низкотемпературный пик десорбции при 570-600 °С, связанный с разложением частиц Ag_2O . Увеличение размера частиц AgO_x при снижении концентрации ОН-групп носителя подтверждается данными РФА. Размер ОКР для фазы Ag_2O , рассчитанный по уравнению Шерера, составляет 7,0 и 11,3 нм для $5\text{Ag}/\text{SiO}_2\text{-700-C}$ и $5\text{Ag}/\text{SiO}_2\text{-900-C}$, соответственно.

Формирование оксидных частиц различной дисперсности при изменении

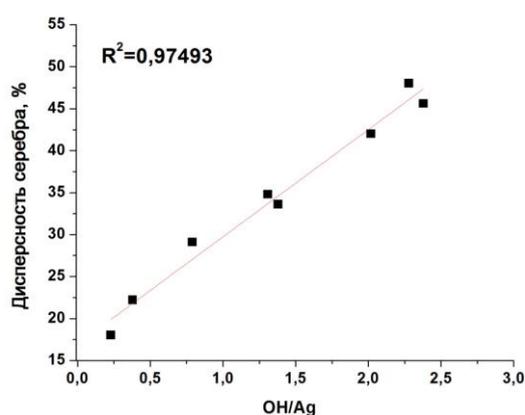


Рисунок 5 – Зависимость дисперсности НЧ Ag от мольного соотношения ОН/Ag (дисперсность серебра определена методом $\text{H}_2\text{-O}_2$ титрования)

соотношения ОН/Ag определяет размеры НЧ Ag, формирующихся при восстановлении катализатора. При уменьшении концентрации ОН-групп происходит увеличение среднего диаметра НЧ серебра, определенного методом ПЭМ (рис. 4), а также $\text{H}_2\text{-O}_2$ титрования. Подобная тенденция сохранялась для образцов серии «SG». В общем случае дисперсность зависела от соотношения ОН/Ag. Согласно данным $\text{H}_2\text{-O}_2$ титрования увеличение среднего размера НЧ происходит при уменьшении соотношения ОН/Ag (рис. 5).

Кроме того, наблюдалось изменение структуры НЧ серебра в зависимости от концентрации ОН-групп носителя, что подтверждается данными ПЭМ ВР (рис. 6). Электронная дифрактограмма от НЧ серебра на поверхности $\text{SiO}_2\text{-900-SG-2}$ представляет собой кольцо, что связано с наличием нескольких доменов в структуре одной частицы (рис. 6 б). Для НЧ Ag в образце $5\text{Ag}/\text{SiO}_2\text{-500-SG-1}$ наблюдается точечная дифракционная картина (рис. 6 а), что свидетельствует о монодоменной структуре.

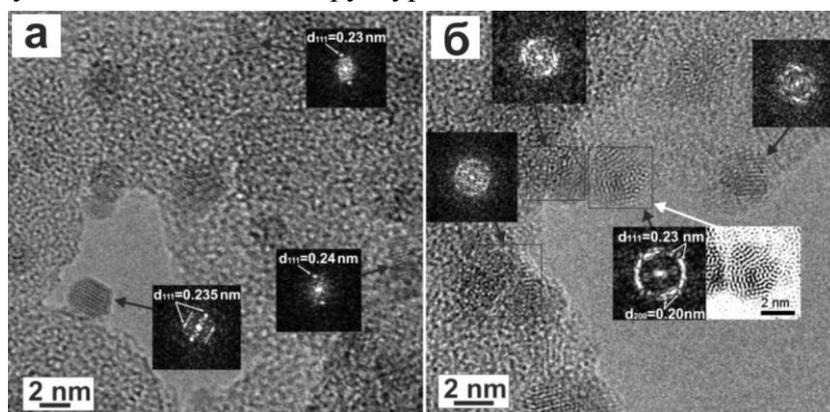


Рисунок 6 – Изображения ПЭМ ВР и электронные дифрактограммы для систем $5\text{Ag}/\text{SiO}_2\text{-500-SG-1}$ (а) и $5\text{Ag}/\text{SiO}_2\text{-900-SG-1}$ (б)

Аналогичная ситуация наблюдалась для образцов $5\text{Ag}/\text{SiO}_2\text{-500-C}$ и $5\text{Ag}/\text{SiO}_2\text{-900-C}$. Таким образом, на поверхности носителей с низкой концентрацией ОН-групп формируются дефектные частицы Ag, состоящие из нескольких кристаллических доменов.

Исследование активной поверхности и каталитических свойств Ag/SiO_2

Изменение структуры НЧ Ag при снижении соотношения ОН/Ag обуславливает формирование активных окислительных центров с различной реакционной способностью.

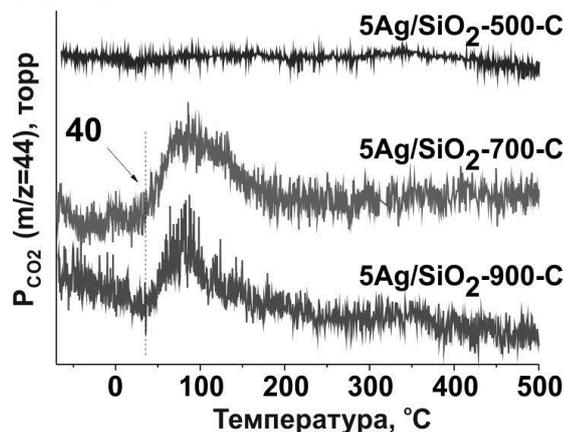


Рисунок 7 – Профили десорбции CO_2 после адсорбции CO при -70°C на реокисленных при КТ катализаторах $5\text{Ag}/\text{SiO}_2$

На поверхности катализаторов $5\text{Ag}/\text{SiO}_2\text{-700-C}$ и $5\text{Ag}/\text{SiO}_2\text{-900-C}$ молекулы CO реагируют с адсорбированным кислородом уже при -70°C с образованием карбонатов, которые начинают разлагаться при $\sim 40^\circ\text{C}$ (рис. 7). Для катализатора $5\text{Ag}/\text{SiO}_2\text{-500-C}$ выделение CO_2 не было обнаружено, поскольку реакция окисления CO не протекает при -70°C .

Эксперименты по окислению CO в импульсном режиме при комнатной температуре (КТ) с масс-спектрометрическим контролем показали, что оба катализатора $5\text{Ag}/\text{SiO}_2\text{-700-C}$ и $5\text{Ag}/\text{SiO}_2\text{-500-C}$ способны к адсорбции CO_2 . При подаче первого

импульса CO (показано стрелкой, рис. 8), наблюдается практически его полное поглощение, но при этом выделения CO_2 не происходит. Подача второго и последующих импульсов приводит также к поглощению некоторой части CO , но при этом наблюдается образование CO_2 . Таким образом, результаты хемосорбционных экспериментов однозначно указывают на различную реакционную способность адсорбированного кислорода на поверхности $5\text{Ag}/\text{SiO}_2\text{-500-C}$ и катализаторов $5\text{Ag}/\text{SiO}_2\text{-700-C}$, $5\text{Ag}/\text{SiO}_2\text{-900-C}$. Кроме того, на поверхности катализаторов есть два типа центров, способных реагировать с CO , однако каталитически активным при КТ является только один, поскольку он не блокируется образующимся CO_2 .

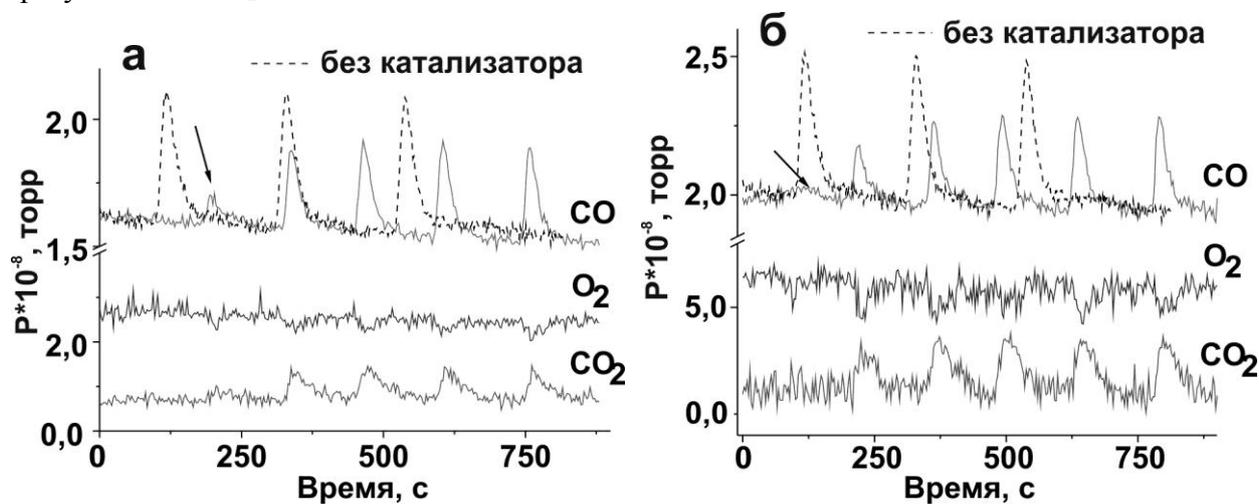


Рисунок 8 – Импульсная адсорбция CO при КТ на реокисленных при КТ катализаторах $5\text{Ag}/\text{SiO}_2\text{-500-C}$ (а) и $5\text{Ag}/\text{SiO}_2\text{-700-C}$ (б)

Повышенная реакционная способность активных центров для катализаторов $5\text{Ag}/\text{SiO}_2\text{-700-C}$ и $5\text{Ag}/\text{SiO}_2\text{-900-C}$ может быть объяснена иным характером связи адсорбированного кислорода с поверхностью серебра. Методом ТПД- O_2 (рис. 9) для катализаторов $5\text{Ag}/\text{SiO}_2\text{-700-C}$ и $5\text{Ag}/\text{SiO}_2\text{-900-C}$ было зарегистрировано наличие низкотемпературных пиков десорбции при $387\text{-}420^\circ\text{C}$ и $490\text{-}560^\circ\text{C}$.

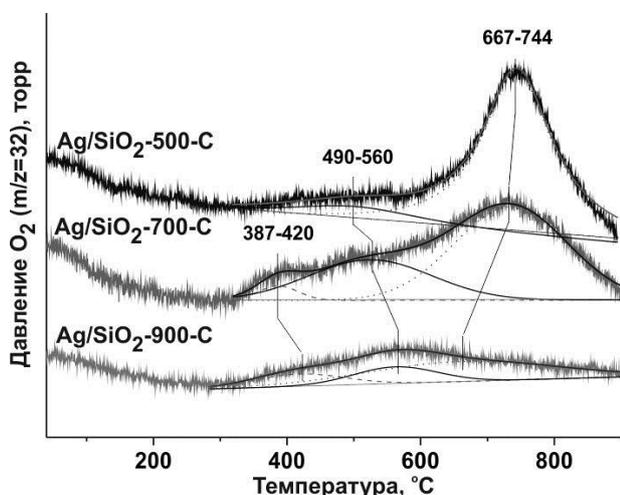


Рисунок 9 – Профили десорбции O_2 после его адсорбции при КТ на восстановленных катализаторах

при $387\text{-}420^\circ\text{C}$ и $490\text{-}560^\circ\text{C}$. В то время как для $5\text{Ag}/\text{SiO}_2\text{-500-C}$ десорбция O_2 происходит преимущественно при 740°C . Очевидно, что различная структура и дисперсность НЧ серебра для катализаторов с высоким и низким соотношением OH/Ag обуславливает формирование разных активных центров. При снижении отношения OH/Ag происходит формирование дефектных НЧ серебра, способных к адсорбции кислорода, обладающего более низкой энергией связи с поверхностью серебра и поэтому повышенной реакционной способностью.

На рис. 10 представлены каталитические свойства систем $5\text{Ag}/\text{SiO}_2\text{-500-SG-2}$ и $5\text{Ag}/\text{SiO}_2\text{-900-SG-2}$ после окислительной (Ox) и окислительно-восстановительной (Ox/Red) обработки (а), а также для систем $5\text{Ag}/\text{SiO}_2\text{-500-C}$, $5\text{Ag}/\text{SiO}_2\text{-700-C}$, $5\text{Ag}/\text{SiO}_2\text{-900-C}$ после окислительно-восстановительной обработки (б). Катализаторы, подвергнутые обработке «Ox/Red», проявляют более высокую активность по сравнению с образцами, прошедшими обработку «Ox», что хорошо согласуется с литературными данными. Катализаторы $5\text{Ag}/\text{SiO}_2$, приготовленные на силикагелях, прокаленных при 700 и 900°C , являются гораздо более активными по сравнению с системами $5\text{Ag}/\text{SiO}_2\text{-500}$. Эта тенденция наблюдалась для всех исследованных носителей, как коммерческих, так и приготовленных золь-гель методом.

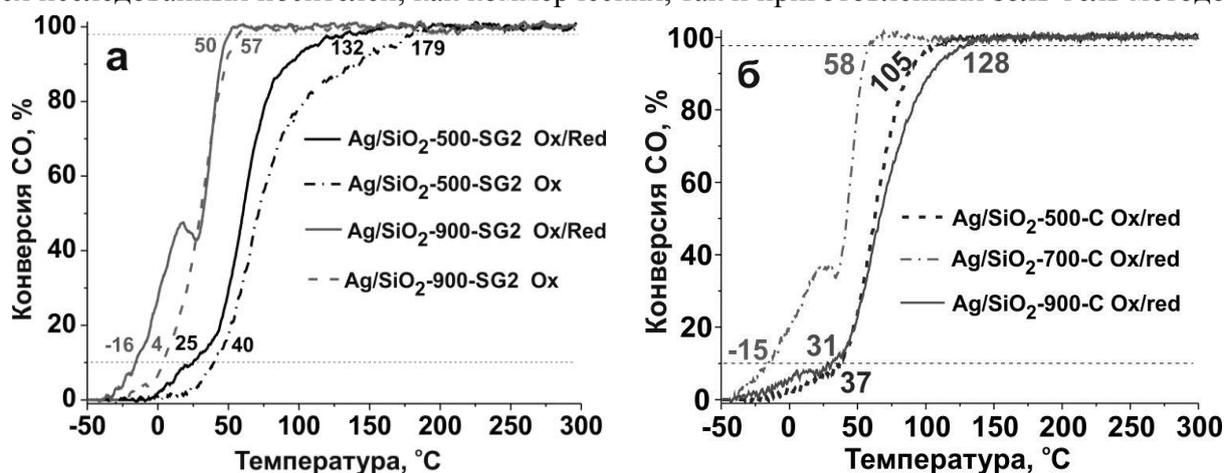


Рисунок 10 – Зависимость конверсии CO от температуры для окисленных («Ox») и восстановленных («Ox/Red») катализаторов $\text{Ag}/\text{SiO}_2\text{-500-SG-2}$, $\text{Ag}/\text{SiO}_2\text{-900-SG}$ (а) и восстановленных катализаторов $\text{Ag}/\text{SiO}_2\text{-500-C}$, $\text{Ag}/\text{SiO}_2\text{-700-C}$ и $\text{Ag}/\text{SiO}_2\text{-900-C}$ (б)

Например, из рис. 10 б можно видеть, что для восстановленного катализатора $5\text{Ag}/\text{SiO}_2\text{-700-C}$ наблюдается активность при температурах ниже комнатной (10% конверсия

СО достигается при $T_{10\%} = -15\text{ }^\circ\text{C}$), в то время как для $5\text{Ag/SiO}_2\text{-500-C}$ величина $T_{10\%}$ составляет $37\text{ }^\circ\text{C}$, что согласуется с данными о различной реакционной способности активных центров (данными ТПР-СО). Характерный перегиб на кривой зависимости конверсии от температуры может быть связан с образованием и разложением поверхностных карбонатов в ходе окисления СО на низкотемпературных центрах.

При анализе экспериментальных данных был сделан вывод о том, что каталитические свойства катализаторов Ag/SiO_2 зависят от соотношения OH/Ag (рис. 11). Область оптимальных соотношений OH/Ag для катализаторов, содержащих 5 масс. % серебра,

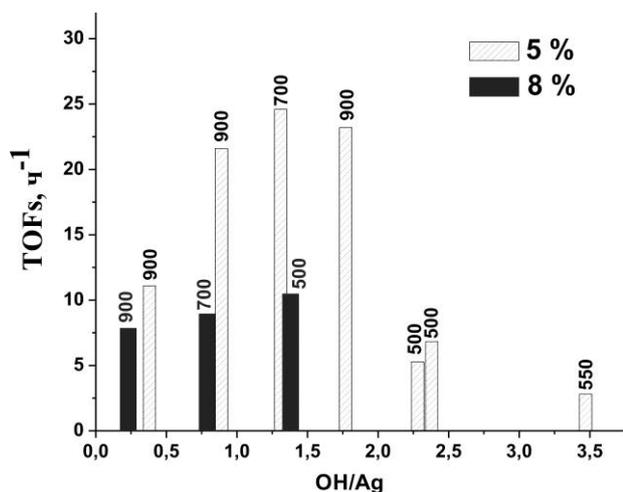


Рисунок 11 – Зависимость числа оборотов реакции на одном поверхностном центре (TOFs при $50\text{ }^\circ\text{C}$) от соотношения OH/Ag

Ag/SiO_2 , содержащих 8 масс. % серебра, наблюдалась меньшая зависимость активности от соотношения OH/Ag . Оптимальная температура прокаливания носителя для этих систем составляет $500\text{ }^\circ\text{C}$, поскольку уменьшение концентрации OH -групп приводит к снижению дисперсности НЧ серебра.

Четвертая глава диссертации посвящена исследованию каталитических свойств систем Ag/SiO_2 в селективном окислении этанола в зависимости от концентрации поверхностных OH -групп носителя. Также изложены результаты исследования катализаторов Ag/OMS-2 , OMS-2/SiO_2 и Ag/OMS-2/SiO_2 комплексом физико-химических методов, проведено сравнение их каталитических свойств в окислении этанола.

Селективное окисление этанола на катализаторах Ag/SiO_2

Вторым этапом работы было исследование влияния концентрации OH -групп на активность Ag/SiO_2 в окислении этанола и выявлении роли носителя в формировании активных центров. Методом ИКC *in situ* в режиме ДО была исследована адсорбция этанола на силикагелях $\text{SiO}_2\text{-550-SG-1}$ и $\text{SiO}_2\text{-900-SG-1}$, а также катализаторах на их основе. После адсорбции этанола на силикагеле $\text{SiO}_2\text{-900-SG-1}$ при $100\text{ }^\circ\text{C}$ в спектре появляются полосы валентных колебаний CH_2 - и CH_3 -групп в области $2900\text{--}3000\text{ см}^{-1}$, а также широкая полоса поглощения (ПП) водородосвязанных OH -групп при 3400 см^{-1} и «отрицательная» полоса изолированных SiOH -групп при 3745 см^{-1} , что свидетельствует о физической адсорбции молекул этанола на силанольных группах (рис. 12 а). Увеличение температуры приводит к уменьшению интенсивности всех ПП, что свидетельствует о десорбции этанола с

поверхности. Однако, ПП CH_2 - и CH_3 -групп сохраняются после полного исчезновения ПП OH -групп, что связано с формированием устойчивого прочносвязанного состояния SiOC_2H_5 . Подобная ситуация наблюдалась для силикагеля SiO_2 -550-SG-1. После адсорбции этанола на катализаторе $5\text{Ag}/\text{SiO}_2$ -900-SG-1 при 100°C в спектре так же появляются ПП CH_2 -, CH_3 -групп и водородносвязанных OH -групп (рис. 12 б).

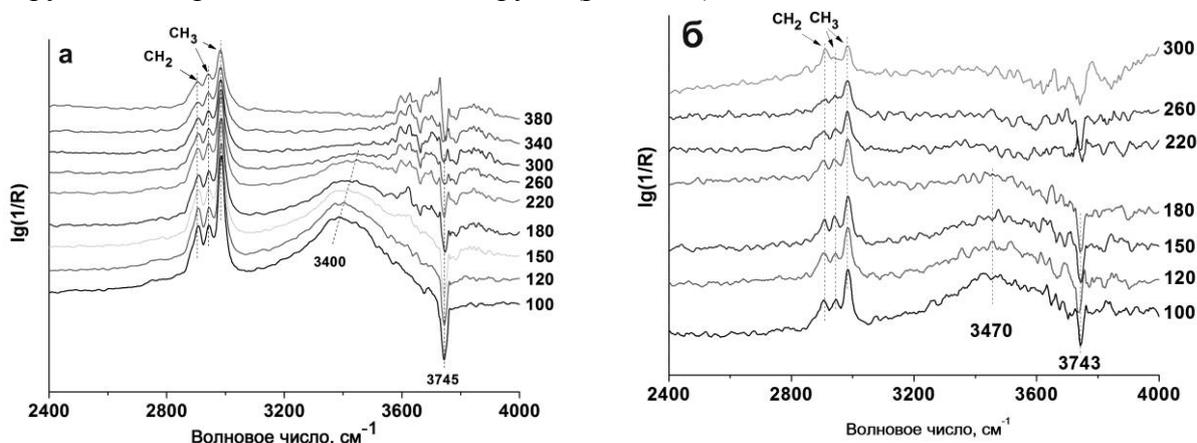


Рисунок 12 – ИК-спектры адсорбированного этанола при различных температурах для образцов SiO_2 -900-SG-1 (а) и $5\text{Ag}/\text{SiO}_2$ -900-SG-1 (б). ИК-спектр образца вычтен

Однако, полное исчезновение ПП OH -групп происходит уже при 220°C (для соответствующего SiO_2 при 340°C), что связано с протеканием реакции окисления этанола на серебряных центрах. При этом хемосорбированное состояние SiOC_2H_5 является устойчивым в этих условиях, поскольку ПП CH_2 - и CH_3 -групп сохраняются. Обнаружение

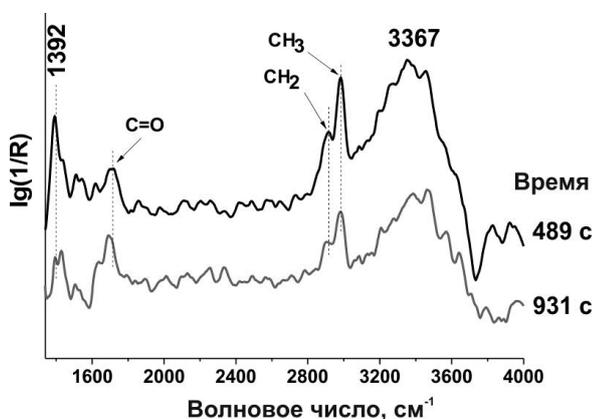


Рисунок 13 – ИК-спектры адсорбированного этанола при $T=100^\circ\text{C}$ для образца $5\text{Ag}/\text{SiO}_2$ -550-SG-1, разбавленного фторидом кальция

ПП карбонильной группы ($\text{C}=\text{O}$) адсорбированного ацетальдегида при $\sim 1720\text{ cm}^{-1}$ не представляется возможным в силу низкой спектральной прозрачности в области волновых чисел $< 2100\text{ cm}^{-1}$ (для силикатных материалов) при съемке в режиме ДО, поэтому была предпринята попытка разбавить образец фторидом кальция, прозрачным в ИК-области. Полученные спектры адсорбированного этанола при $T=100^\circ\text{C}$ для образца $5\text{Ag}/\text{SiO}_2$ -550-SG-1 представлены на рис. 13. После адсорбции этанола можно видеть наличие ПП CH_2 -, CH_3 -групп, водородносвязанных OH -групп и карбонильной группы в адсорбированном ацетальдегиде при 1703 – 1714 cm^{-1} . С течением времени происходит уменьшение интенсивности ПП CH_2 -, CH_3 -групп, водородносвязанных OH -групп и рост ПП карбонильной группы, что указывает на протекание реакции окисления этанола. Можно сделать вывод, что превращение этанола протекает на межфазной границе серебро-силикагель. При этом OH -группы носителя принимают участие в адсорбции молекул этанола, а центры, локализованные на поверхности НЧ Ag , в разрыве связей $\text{C}-\text{H}$ и $\text{O}-\text{H}$. Исследование каталитических свойств образцов $5\text{Ag}/\text{SiO}_2$ -550-SG-1 и $5\text{Ag}/\text{SiO}_2$ -900-SG-1 в

окислении этанола показало, что активность и селективность практически не зависят от концентрации ОН-групп носителя (рис. 14), несмотря на то, что ОН-группы принимают непосредственное участие в адсорбции этанола. Расчетные значения удельной каталитической активности составляют $7,7 \cdot 10^{-5}$ и $7,3 \cdot 10^{-5}$ моль/(м²·ч) при 220 °С для 5Ag/SiO₂-550-SG-1 и 5Ag/SiO₂-900-SG-1, соответственно, однако число оборотов реакции в расчете на один поверхностный атом серебра (TOFs) составляет 43,3 и 64,6 ч⁻¹ для 5Ag/SiO₂-550-SG-1 и 5Ag/SiO₂-900-SG-1 соответственно, что связано с более низкой дисперсностью НЧ Ag в катализаторе 5Ag/SiO₂-900-SG-2. Поскольку активность в окислении этанола почти не зависела от температуры предварительной предобработки носителя, в дальнейшем для приготовления модифицированных диоксидом марганца Ag-содержащих катализаторов использовали носитель, прокаленный при 500 °С (силикагель SiO₂-500-С).

Третьим этапом работы было модифицирование систем Ag/SiO₂ диоксидом марганца со структурой криptomелана (OMS-2) с целью улучшения их каталитических свойств в окислении этанола. Для приготовления катализаторов Ag/OMS-2/SiO₂ использовали два подхода: последовательное введение марганца и серебра (CI) и соосаждение (CP). В качестве модельных образцов использовали массивные катализаторы Ag/OMS-2, полученные методом пропитки (Impr) и соосаждения (CP). Независимо от способа приготовления введение серебра в OMS-2 и OMS-2/SiO₂ приводит к росту конверсии этанола (рис. 15 а, рис. 16 а), что связано с увеличением числа кислородных центров, способных принимать участие в окислительном процессе.

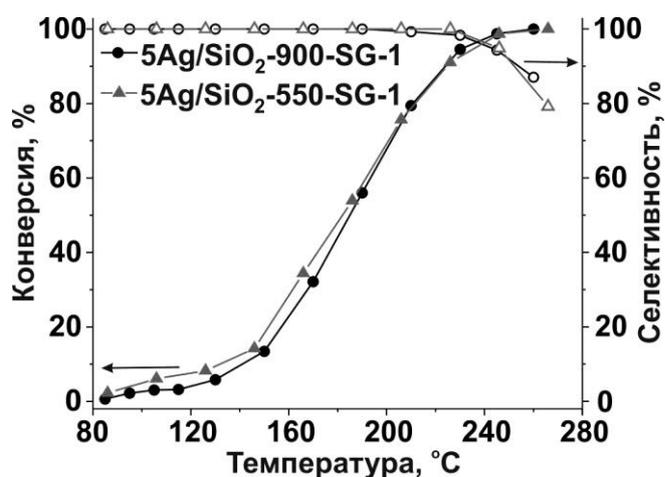


Рисунок 14 – Зависимость конверсии этанола и селективности по ацетальдегиду от температуры для Ag/SiO₂-550-SG-1 и Ag/SiO₂-900-SG-1

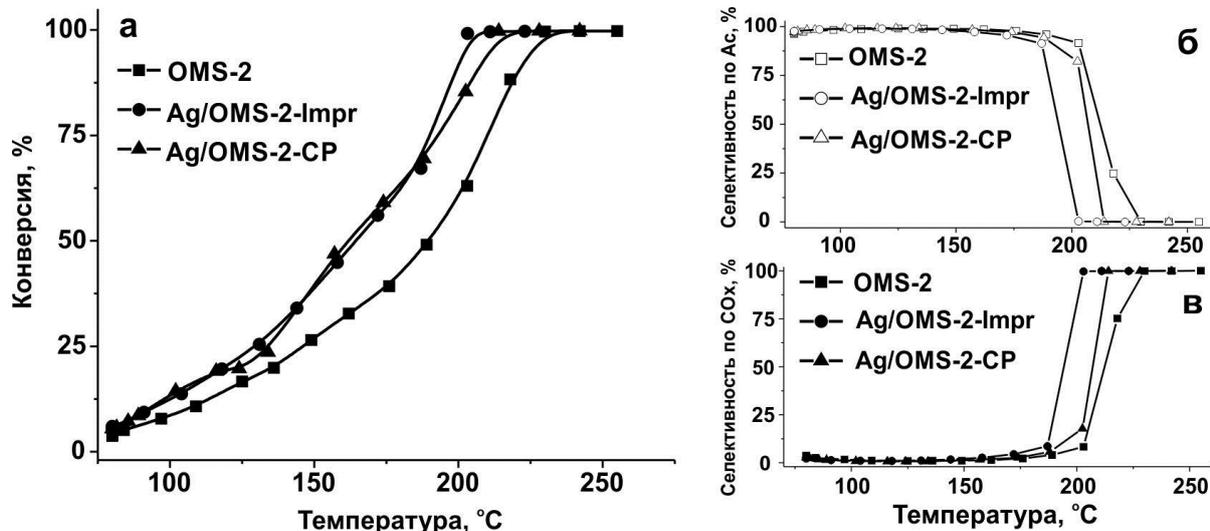


Рисунок 15 – Зависимости конверсии этанола от температуры (а), селективности по ацетальдегиду (б) и CO_x (в) для образцов OMS-2, Ag/OMS-2-Impr и Ag/OMS-2-CP

Согласно данным ТПВ- H_2 происходит снижение температуры восстановления оксида марганца в присутствии серебра как для нанесенных, так и массивных катализаторов (рис. 17), что приводит к увеличению числа центров, восстанавливающихся при низкой температуре ($<200\text{ }^\circ\text{C}$).

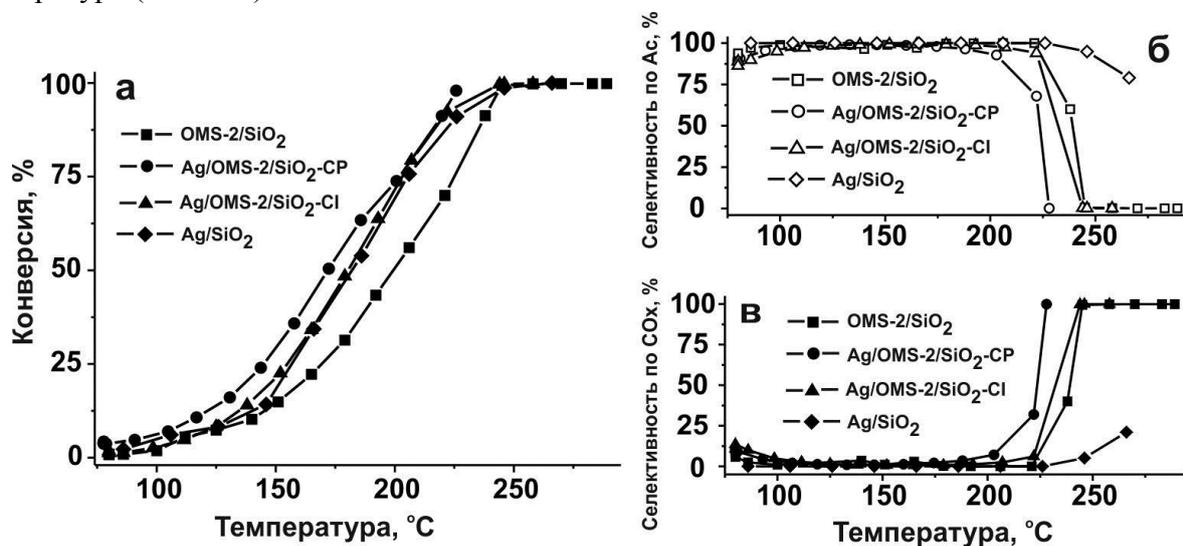


Рисунок 16 - Зависимости конверсии этанола от температуры (а), селективности по ацетальдегиду (б) и CO_x (в) для образцов OMS-2/SiO₂, Ag/OMS-2/SiO₂-Cl и Ag/OMS-2/SiO₂-CP

Катализаторы OMS-2, Ag/OMS-2-CP и Ag/OMS-2-Imprg позволяют проводить процесс окисления с селективностью по ацетальдегиду более 95 % в низкотемпературном интервале ($\leq 170\text{ }^\circ\text{C}$, рис. 15 б). Увеличение температуры реакции приводит к интенсификации процессов глубокого окисления (рис. 15 в) и резкому снижению селективности. Нанесение активной фазы OMS-2 на поверхность носителя позволяет расширить температурный диапазон проведения реакции с сохранением высокой селективности по ацетальдегиду (рис. 16 б). Использование разных методов приготовления позволяет влиять на локализацию

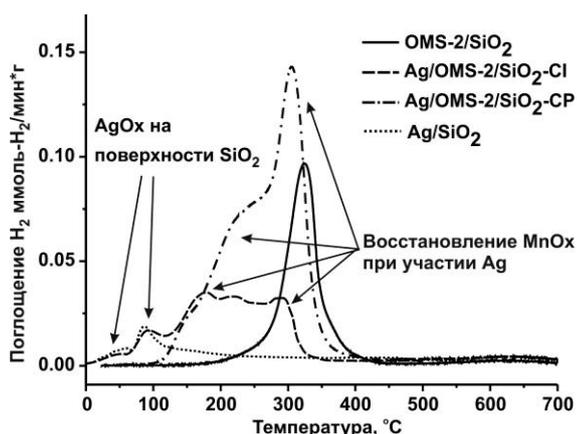


Рисунок 17 – ТПВ-профили для образцов Ag/OMS-2/SiO₂, OMS-2/SiO₂ и Ag/SiO₂

серебра на поверхности катализаторов. При использовании метода соосаждения для получения массивных композитов происходит частичное замещение ионов калия в структуре OMS-2 на ионы серебра, тогда как в случае метода пропитки происходит преимущественная локализация серебра на внешней поверхности. Однако факт внедрения ионов серебра в структуру OMS-2 не может быть доказан методом РФА из-за близости кристаллических структур криптомелана и сереброзамещенного криптомелана. На рис. 18 представлены данные ТГ-ДСК для образцов OMS-2, Ag/OMS-2-Imprg и Ag/OMS-2-CP. Видно, что для образца, полученного соосаждением наблюдается сильное уменьшение величины эндотермического теплового эффекта при $\sim 520\text{--}560\text{ }^\circ\text{C}$, связанного с разложением криптомелана до Mn₂O₃. Более того, потеря массы для Ag-содержащих образцов, соответствующая процессу разложения, наблюдается в более широком

диапазоне температур. При использовании метода пропитки происходит преимущественная локализация серебра на внешней поверхности. Однако факт внедрения ионов серебра в структуру OMS-2 не может быть доказан методом РФА из-за близости кристаллических структур криптомелана и сереброзамещенного криптомелана. На рис. 18 представлены данные ТГ-ДСК для образцов OMS-2, Ag/OMS-2-Imprg и Ag/OMS-2-CP. Видно, что для образца, полученного соосаждением наблюдается сильное уменьшение величины эндотермического теплового эффекта при $\sim 520\text{--}560\text{ }^\circ\text{C}$, связанного с разложением криптомелана до Mn₂O₃. Более того, потеря массы для Ag-содержащих образцов, соответствующая процессу разложения, наблюдается в более широком

температурном интервале, что может быть связано с увеличением термической стабильности при внедрении серебра в структуру OMS-2. В случае приготовления нанесенных систем Ag/OMS-2/SiO₂ методом последовательной пропитки (CI) происходит распределение Ag по поверхности модификатора (OMS-2) и носителя (SiO₂) с формированием межфазных границ Ag/MnO_x и серебро/силикагель соответственно, что подтверждается данными ТПВ-Н₂ (рис. 17). Поскольку внедрение серебра в структуру OMS-2 не происходит, то мольное соотношение Mn/K в катализаторе Ag/OMS-2/SiO₂-CI сохраняется согласно данным элементного анализа (табл. 2).

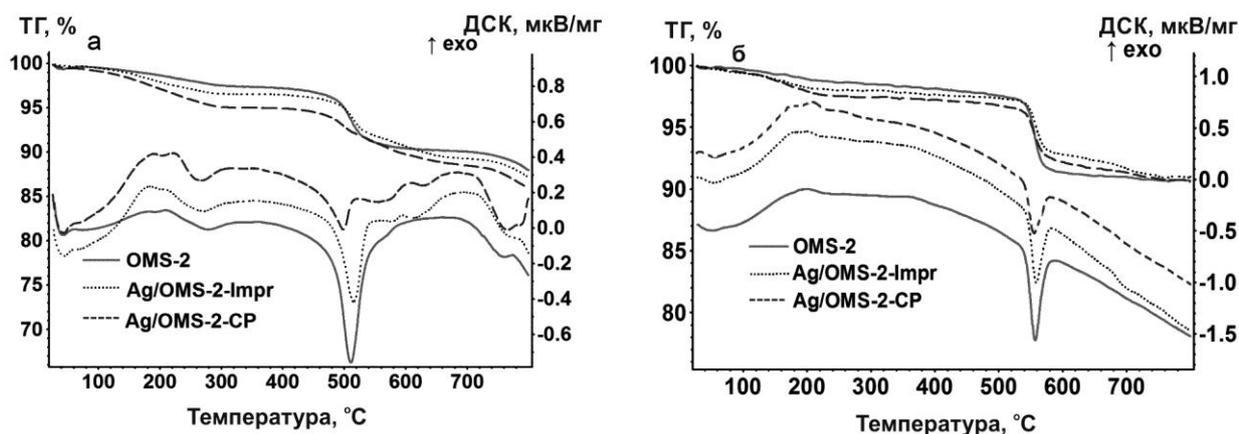


Рисунок 18 – Данные ТГ-ДСК для образцов OMS-2, Ag/OMS-2-Impr и Ag/OMS-2-CP, полученные в атмосфере Ar (а) и Ar/N₂+O₂ (б)

Такой способ модифицирования не приводит к увеличению активности катализатора Ag/OMS-2/SiO₂-CI по сравнению с Ag/SiO₂. Кроме того, для Ag/OMS-2/SiO₂-CI наблюдается более резкое снижение селективности по сравнению с Ag/SiO₂ при T > 220 °C (рис. 16 б) за счет протекания реакции глубокого окисления на межфазной границе Ag/MnO_x и центрах MnO_x.

Таблица 2 – Физико-химические и каталитические свойства Ag/SiO₂, OMS-2/SiO₂, Ag/OMS-2/SiO₂, OMS-2 и Ag/OMS-2

Образец	S _{уд} , м ² /г	DВН, нм	V _р , см ³ /г	Ag, масс. %	Mn/K ^a	T _{50%} , °C ^б	S _{Ac} , % ^в	TOF ^г , ч ⁻¹
OMS-2	30	15,7	0,14	-	13,1	189	95,5	-
Ag/OMS-2-CP	38	13,7	0,14	3,7	16,8	162	98	17,2
Ag/OMS-2-Impr	27	17,0	0,12	5,0	17,4	165	96,5	12,7
Ag/SiO ₂	148	15,3	0,67	5,0	-	182	99,9	6,4
OMS-2/SiO ₂	161	14,8	0,68	-	14,2	200	98,3	-
Ag/OMS-2/SiO ₂ -CI	155	15,1	0,67	5,4	14,6	180	97,5	5,9
Ag/OMS-2/SiO ₂ -CP	150	15,4	0,67	1,0	56,7	172	98,2	31,8

^a Мольное отношение Mn/K в катализаторах, согласно элементному анализу (ИСП АЭС)

^б Температура достижения 50% конверсии этанола

^в Селективность по ацетальдегиду при конверсии этанола 50%

^г Число оборотов реакции (моль-Et · моль-Ag⁻¹ · ч⁻¹) в указанных условиях

При синтезе нанесенных катализаторов Ag/OMS-2/SiO₂ методом соосаждения ионы серебра локализируются в каналах фазы OMS-2, замещая ионы калия, что подтверждается данными элементного анализа по увеличению мольного соотношения Mn/K для катализатора Ag/OMS-2/SiO₂-CP (табл. 2). При этом локализация серебра на поверхности SiO₂ невозможна в силу очень слабого взаимодействия серебро-силикагель при pH=2 (величина pH изоэлектрической точки для силикагеля составляет 2). Отсутствие взаимодействия серебро-силикагель подтверждается данными ТПВ-H₂ (рис. 17) по отсутствию пиков восстановления окисленного состояния серебра – AgO_x на поверхности SiO₂. Для образца Ag/OMS-2/SiO₂-CP наблюдается увеличение скорости реакции (TOFs) по сравнению с катализаторами Ag/OMS-2/SiO₂-CI и Ag/SiO₂, а также снижение температуры достижения 50% конверсии этанола (табл. 2). Однако селективность по ацетальдегиду резко снижается с ростом температуры выше 200 °C (рис. 16 б). Таким образом, с точки зрения увеличения активности в окислении этанола внедрение серебра в структуру оксида марганца при соосаждении компонентов является более предпочтительным, чем формирование межфазных границ «серебро/оксид марганца» при использовании метода пропитки.

Выводы

1. На основании систематического исследования состояния активной поверхности катализаторов Ag/SiO₂, приготовленных на носителях с различной концентрацией OH-групп, на всех стадиях приготовления обоснован ключевой параметр (соотношение между количеством OH-групп носителя и содержанием серебра в катализаторе – мольное соотношение OH/Ag), определяющий адсорбционные, окислительно-восстановительные и каталитические свойства поверхности Ag/SiO₂ катализаторов.

2. Показано формирование двух различных состояний предшественника металла (AgNO₃) для носителей с высокой и низкой концентрацией OH-групп: увеличение концентрации OH-групп на поверхности силикагеля приводит к формированию преимущественно аморфного состояния нитрата серебра; для носителей с низкой концентрацией поверхностных OH-групп наблюдается образование как аморфного, так и кристаллического состояния предшественника.

3. Наличие разных состояний предшественника на поверхности SiO₂ приводит к формированию частиц AgO_x различной дисперсности в ходе окислительного разложения нитрата серебра, что в свою очередь приводит к изменению дисперсности НЧ серебра, формирующихся при последующем восстановлении катализаторов. Установлена линейная зависимость дисперсности НЧ серебра от соотношения OH/Ag. При уменьшении отношения OH/Ag снижение дисперсности НЧ Ag приводит к образованию дефектной структуры из нескольких доменов, что обеспечивает адсорбцию кислорода, обладающего высокой реакционной способностью по отношению к СО, и увеличивает активность в НТО СО.

4. Зависимость каталитической активности в окислении СО от соотношения OH/Ag носит экстремальный характер, что связано не только с изменением дисперсности НЧ Ag, но и их структуры. Оптимальное значение соотношения OH/Ag приходится на диапазон 0.89-1.77, при этом температура предобработки носителя составляет 700-900 °C для катализаторов, содержащих 5 масс. % Ag и 500 °C – для катализаторов, содержащих

8 масс. % серебра. Катализаторы Ag/SiO₂ с оптимальным соотношением OH/Ag обеспечивают конверсию CO на уровне 80-98 % при 50 °С.

5. На основании результатов ИКС *in situ* установлено, что окисление этанола на катализаторах Ag/SiO₂ протекает на межфазной границе «носитель / НЧ Ag»: показано участие Si-OH групп носителя в физической адсорбции молекул этанола, при этом разрыв связей C-H и O-H с образованием адсорбированного ацетальдегида при 100-200 °С реализуется на кислородсодержащих центрах серебра, в то время как прочносвязанное с носителем хемосорбированное состояние Si-O-C₂H₅ является инертным в изученных условиях. Выявлено, что активность Ag/SiO₂ в окислении этанола не зависит от концентрации OH-групп носителя. На катализаторах 5Ag/SiO₂ при 220 °С достигнута селективность по ацетальдегиду более 99 % при 90 % конверсия этанола.

6. Установлено взаимное влияние компонентов (Ag и оксида марганца) на каталитические свойства нанесенных Ag/OMS-2/SiO₂ и кристаллических Ag/OMS-2 катализаторов: добавление серебра к OMS-2/SiO₂, независимо от способа приготовления нанесенных катализаторов Ag/OMS-2/SiO₂ (или Ag/OMS-2), приводит к увеличению количества кислородных центров с высокой реакционной способностью в окислении H₂ в ТПВ при температуре <200 °С, что приводит к увеличению активности Ag-марганец-содержащих материалов по сравнению с образцами, не содержащими серебро.

7. Впервые установлено влияние способа приготовления катализаторов Ag/OMS-2/SiO₂ на распределение серебра на поверхности, реакционную способность и каталитические свойства модифицированных Ag-содержащих систем в окислении этанола. Показано, что метод последовательной пропитки обеспечивает распределение серебра как по поверхности SiO₂, так и по поверхности частиц фазы OMS-2, в то время как при соосаждении компонентов происходит внедрение серебра в структуру оксида марганца с частичным замещением ионов калия, что, в целом, приводит к формированию на поверхности окислительных центров, обеспечивающих более высокую активность катализатора Ag/OMS-2/SiO₂-CP по сравнению с Ag/SiO₂ и Ag/OMS-2/SiO₂-CI в окислении этанола.

Список цитируемой литературы

1. J.V. Ochoa, F. Cavani. Gas-Phase Oxidation of Alcohols: Innovation in Industrial Technologies and Recent Developments // RSC Green Chemistry. – 2014. – №. 28. – P. 203.
2. X. Zhang, Z. Qu, F. Yu, Y. Wang. High-temperature diffusion induced high activity of SBA-15 supported Ag particles for low temperature CO oxidation at room temperature // Journal of Catalysis. – 2013. – V. 297. – P. 264-271.
3. X. Zhang, Z. Qu, X. Li, M. Wen, X. Quan, D. Ma, J. Wu. Studies of silver species for low-temperature CO oxidation on Ag/SiO₂ catalysts // Separation and Purification Technology. – 2010. – V. 72. – P. 395-400.
4. G.V. Mamontov, M.V. Grabchenko, V.I. Sobolev, V.I. Zaikovskii, O.V. Vodyankina. Ethanol dehydrogenation over Ag-CeO₂/SiO₂ catalyst: Role of Ag-CeO₂ interface // Applied Catalysis A: General. – 2016. – V. 528. – pp. 161-167.

5. G. D. Yadav, R.K. Mewada. Selectivity engineering in the synthesis of value added chemicals: Oxidation of 1-octanol to 1-octanal over nano-fibrous Ag-OMS-2 catalysts // Chemical engineering research and design. – 2012. – V. 90. – pp. 86-97.

6. L.T. Zhuravlev. The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model. // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2000. – V. 173. – pp. 1-38.

7. H. Bi, W. Cai, L. Zhang, D. Martin, F. Träger. Annealing-induced reversible change in optical absorption of Ag nanoparticles // Appl. Phys. Lett. – 2002. – V. 81. – № 27. – P. 5222-5224.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

Статьи в журналах, включенных в Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук:

1. Dutov V. V. The effect of support pretreatment on activity of Ag/SiO₂ catalysts in low-temperature CO oxidation / V. V. Dutov, G. V. Mamontov, V. I. Zaikovskii, O. V. Vodyankina // Catalysis Today. – 2016. – Vol. 278. – P. 150–156. – DOI: 10.1016/j.cattod.2016.05.033. – 0,44 / 0,25 п.л.

2. Dutov V. V. Silica-supported silver-containing OMS-2 catalysts for ethanol oxidative dehydrogenation / V. V. Dutov, G. V. Mamontov, V. I. Sobolev, O. V. Vodyankina // Catalysis Today. – 2016. – Vol. 278. – P. 164–173. – DOI: 10.1016/j.cattod.2016.05.058. – 0,63 / 0,4 п.л.

3. Мамонтов Г. В. Влияние добавок оксидов переходных металлов на активность катализатора Ag/SiO₂ в реакции окисления CO / Г. В. Мамонтов, В. В. Дутов, В. И. Соболев, О. В. Водянкина // Кинетика и катализ. – 2013. – Т. 54, № 4. – С. 513–518. – DOI: 10.7868/S0453881113040138. – 0,38 / 0,2 п.л.

в переводной версии журнала:

Mamontov G. V. Effect of transition metal oxide additives on the activity of an Ag/SiO₂ catalyst in carbon monoxide oxidation / G. V. Mamontov, V. V. Dutov, V. I. Sobolev, O. V. Vodyankina // Kinetics and Catalysis. – 2013. – Vol. 54, is. 4. – P. 487–491. – DOI: 10.1134/S0023158413040137

4. Дутов В. В. Влияние гидротермальной обработки на структуру силикагеля / В. В. Дутов, Г. В. Мамонтов, О. В. Водянкина // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2011. – Т. 54, № 12/2. – С. 21–26. – 0,38 / 0,25 п.л.

Патент Российской Федерации:

5. Патент 2557229. Российская Федерация, МПК В01J 23/50, В01J 21/08, В82В 3/00, С1. Катализатор низкотемпературного окисления монооксида углерода и способ его применения / Г. В. Мамонтов, В. В. Дутов, О. В. Водянкина; заявитель и патентообладатель: федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет» (ТГУ, НИ ТГУ) (RU). – Заявка № 2014114878; заявлено 16.04.2014, опубл. 20.07.2015. Бюл. № 20. – 11 с.

Публикации в других научных изданиях:

6. Dutov V. V. Ethanol and CO oxidation over Ag/SiO₂ catalysts: effect of hydroxyl coverage of the support / V. V. Dutov, G. V. Mamontov, V. I. Zaikovskii, O. V. Vodyankina // Mechanisms of Catalytic Reactions : abstracts of X International Conference. Svetlogorsk, October 02–06, 2016. – Novosibirsk, 2016. – P. 86. – 0,06 / 0,03 п.л.

7. Mamontov G. V. Ethanol dehydrogenation over ceria-modified Ag/SiO₂ catalyst / G. V. Mamontov, M. V. Grabchenko, V. V. Dutov, V. I. Zaikovskii, V. I. Sobolev, O. V. Vodyankina // *Fundamentals and Applications of Cerium Dioxide in Catalysis : abstracts of 16th ICC Satellite Symposium – FACC 2016. China, Beijing, 30 June – 02 July 2016. – China, Beijing, 2016. – P. 30. – 0,06 / 0,03 п.л.*
8. Dutov V. V. Improvement of catalytic activity of Ag/SiO₂ catalysts in CO oxidation through optimization of metal-support interaction / V. V. Dutov, G. V. Mamontov, V. I. Zaikovskii, O. V. Vodyankina // *Catalysis: from science to industry : proceedings of IV International scientific school-conference for young scientists in memory of Professor L. N. Kurina. Tomsk, October 23–27, 2016. – Tomsk, 2016. – P. 83. – 0,06 / 0,03 п.л.*
9. Mamontov G. V. Ethanol dehydrogenation over silver catalysts: cooperation of active component and support / G. V. Mamontov, A. S. Savel'eva, V. V. Dutov, M. V. Grabchenko, V. I. Zaikovskii, V. I. Sobolev, O. V. Vodyankina // *17th International Symposium on Relations between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis : Book of abstracts. Utrecht, The Netherlands, July 12–15, 2015. – Utrecht, The Netherlands, 2015. – P. 268. – 0,06 / 0,03 п.л.*
10. Dutov V. V. Silica-Supported Silver-Containing OMS-2 Catalysts for Ethanol Oxidative Dehydrogenation / V. V. Dutov, G. V. Mamontov, V. I. Sobolev, O. V. Vodyankina // *Catalysis : Balancing the use of fossil and renewable resources : abstracts of XII European Congress on Catalysis. Kazan, August 30 – September 04, 2015. – Novosibirsk, 2015. – P. 2111–2112. – 0,13 / 0,07 п.л.*
11. Dutov V. V. Low-temperature CO oxidation over silica-supported Ag catalysts / V. V. Dutov, G. V. Mamontov, V. I. Zaikovskii, O. V. Vodyankina // *Catalysis : from science to industry : proceedings of III International scientific school-conference for young scientists. Tomsk, October 26–30, 2014. – Tomsk, 2014. – P. 35. – 0,06 / 0,03 п.л.*
12. Dutov V. Low temperature CO oxidation over supported silver catalysts / V. Dutov, T. Kharlamova, G. Mamontov, O. Vodyankina // *Seventh Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT7) : Book of abstracts. Kyoto, Japan, June 01–06, 2014. – Kyoto, 2014. – GP2069. – 0,13 / 0,07 п.л.*
13. Дутов В. В. Влияние условий предобработки носителя на активность Ag/SiO₂ в низкотемпературном окислении СО / В. В. Дутов, Г. В. Мамонтов, О. В. Водянкина // *Химия под знаком Сигма : исследования, инновации, технологии : труды IV Всероссийской научной молодёжной школы-конференции. Омск, 12–18 мая 2014 г. – Новосибирск, 2014. – С. 168–169. – 0,13 / 0,07 п.л.*
14. Дутов В. В. Влияние взаимодействия металл-носитель на каталитическую активность Ag/SiO₂ в низкотемпературном окислении СО / В. В. Дутов, Г. В. Мамонтов, О. В. Водянкина // *II Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ» : сборник тезисов. Самара, 02–05 октября 2014 г. – Новосибирск, 2014. – Т. I. – С. 123. – 0,06 / 0,03 п.л.*

Издание подготовлено в авторской редакции

Отпечатано на участке цифровой печати
Издательского Дома Томского государственного университета

Заказ № 2352 от «30» января 2017 г. Тираж 100 экз.