

распылительной сушкой обеспечивает требуемые физико-химические характеристики катализатора (удельную поверхность и фазовый состав), определяющие высокие активность и селективность в реакции селективного превращения пропана.

Работа выполнена при поддержке Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009–2013 гг.».

Литература

1. Pat. 5049692 (US) assigned to Mitsubishi chemical Co. / M. Hatano, A. Kayou. 1991.
2. Ushikubo T., Oshima K., Kayou A. et al. // J. Catal. 1997. Vol. 169, P. 394–396.
3. Graselly R.K., Burrington J.D., Buttrey D.J. et al. // Top. Catal. 2003. Vol. 23. P. 5–22.
4. Holmberg J., Grasselli R.K., Andersson A. // Appl. Catal. A: Gen. 2004. Vol. 270. P. 121–134.
5. Pat. 962 253 A2 (EP) assigned to Rohm & Haas / M. Lin, L.M. Linsen 1999.
6. Botella P., Lopez-Nieto J.M., Solsona B., Martinez-Arias A. // Catalysis Letters. 2001. Vol. 74. P. 3–4.
7. Watanabe H., Koyasu Y. // Appl. Catal. A: Gen. 2000. Vol. 194–195. P. 479–485.
8. Malakhov V.V., Vasilyeva I.G. // Russ. Chem. Rev. 2008. Vol. 77, P. 350–372..
9. Evans Jr. H.T. // Acta. cryst. Sec. B 1974. Vol. 30. P. 2095.
10. Botto I.L., Cabello C.I., Thomas H.J. // Materials Chemistry and Physics 1997. Vol. 47. P. 37–45
11. Ushikubo T., Oshima K., Kayo A., Hatano M. // Stud. Surf. Sci. Catal. 1997. Vol. 112. P. 473–480.
12. Garcia-Gonzalez E., Lopez-Nieto J.M., Botella P., Gonzalez-Calbet J.M. // Chem. Mater. 2002. Vol. 14. P. 4416–4421.
13. Плясова Л.М., Соловьева Л.П., Крюкова Г.Н. и др. // Журнал структурной химии. 1991. Т. 32. С. 110–115.
14. Myrayama H., Vitry D., Ueda W. et al. // Appl. Catal. A: Gen. 2007. Vol. 318. P. 137–142.
15. De Santo P. Jr., Buttrey D.J., Graselli R.K. et al. // Top. Catal. 2003. Vol. 23. P. 23–38.
16. Popova G.Ya., Andrushkevich T.V., Chesalov Yu.A. et al. // Catalysis Today 2009. Vol. 144. P. 312–317.

УДК 544.478.13:41

РАЗРАБОТКА СТРУКТУРИРОВАННОГО КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ O₂ ВОДОРОДОМ В ПРИСУТСТВИИ NO

© 2010 г. **С.А.Соловьев,**
П.И.Кириенко

Институт физической химии им. Л.В. Писаржевского НАН Украины, Киев

Введение

В технологическом процессе синтеза гидроксил-аминсульфата используют NO, получаемый каталитическим окислением NH₃ кислородом на Pt-катализаторе [1]. При снижении температуры газовой смеси после катализатора непрореагировавший кислород участвует в побочной реакции $\text{NO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \leftrightarrow \text{NO}_2$, уменьшающей выход целевого продукта. По-

этому для удаления остаточного кислорода проводят его каталитическое гидрирование, позволяющее снизить концентрацию O₂ на 70–75 %, при 280–350 °C на гранулированном Ag–Mn-катализаторе, содержащем 5–6 мас.% AgO [2]. Такой катализатор обладает достаточной активностью и селективностью в реакции восстановления кислорода водородом в присутствии NO, но он термически нестабилен и не пригоден для гидрирования кислорода при повышенных температурах (400–530 °C), что позволяет уменьшить вклад реакции взаимодействия NO с O₂ и снизить потери NO в усовершенствованных технологических схемах

Соловьев С.А. – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник.
Тел.: 8(044) 525-66-70. E-mail: soloviev@inphyschem-nas.kiev.ua.

Кириенко П.И. – аспирант. Тел.: 8(044)525-67-75.
E-mail: Pavlo_Kirienko@ukr.net.

синтеза гидроксиламинсульфата. Этот катализатор вследствие высокого содержания AgO дорогостоящ, а кроме того, он гранулирован и создает значительное газодинамическое сопротивление.

Активность катализаторов в реакции окисления водорода кислородом коррелирует с энергией связи кислорода поверхности [3]. Среди оксидов переходных металлов для этого процесса оптимальны MnO_2 и Co_3O_4 . Однако термическая устойчивость оксидов марганца сравнительно невысока, а $\beta\text{-MnO}_2$ — наиболее активная модификация при $t \geq 375^\circ\text{C}$ переходит в низшие оксиды марганца, что сопровождается уменьшением активности в окислительно-восстановительных процессах [4]. Поэтому следует ожидать, что наиболее перспективен в качестве активного компонента катализатора восстановления кислорода водородом среди оксидов переходных металлов будет Co_3O_4 , который сочетает высокую активность в реакциях окисления монооксида углерода [5] и углеводородов [6], а также необходимую термическую устойчивость.

Увеличить активность оксидных катализаторов в окислительно-восстановительных реакциях можно промотированием их металлами Pt-группы [3]. Регулировать свойства низкопроцентных катализаторов на основе этих металлов можно также, вводя в их состав модифицирующие добавки некоторых оксидов редкоземельных элементов (ОРЗЭ), в первую очередь — La_2O_3 и CeO_2 . Смешанные оксидные системы на основе Co_3O_4 и CeO_2 не только высоко активны в окислительно-восстановительных реакциях с участием кислорода [7], но и повышено стойки в парах воды [5], это — необходимое свойство катализаторов для удаления кислорода в производстве гидроксиламинсульфата, поскольку пары воды являются разбавителем реакционной газовой смеси. При введении Pd в состав катализаторов, содержащих сложные оксиды кобальта и лантана в виде перовскитов, на стадии термической обработки Pd внедряется в структуру перовскита ABO_3 в В-позициях [8, 9]. Преимущество подобных систем в том, что Pd может быть обратимо включен в решетку перовскита в окисленном состоянии и выделен из решетки в виде Pd^0 . Такое поведение палладия является проявлением механизма саморегенерации катализатора и предотвращает спекание активного компонента [8].

Известно, что ОРЗЭ способствуют повышению активности и термической стабильности Pd-катализаторов [10]. При добавлении La_2O_3 палладий в

окисленном состоянии стабилизируется [8], в результате увеличивается концентрация активных центров (Pd^+) и повышается удельная активность катализатора [11].

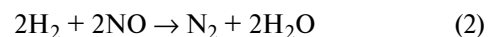
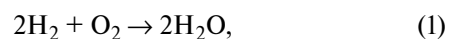
Реакция окисления водорода на катализаторах, содержащих благородные металлы, идет, как правило, в переходной или внешнEDIффузионной области. Оптимальная форма катализатора этого процесса — блоки сотовой структуры с 0,15—0,20-мм стенкой, сопоставимой с глубиной проникновения реакции в зерно катализатора при диффузионном режиме. Можно ожидать, что такие катализаторы будут характеризоваться высокой степенью использования активной поверхности, что очень важно для контактов, содержащих благородные металлы.

В настоящем сообщении приведены результаты исследований, направленных на разработку блочно-го катализатора сотовой структуры, который может быть использован для селективного восстановления O_2 водородом в присутствии NO, характеризующегося высокой производительностью, активностью и селективностью, термической устойчивостью, небольшим содержанием благородных металлов.

Экспериментальная часть

В качестве носителя катализаторов использовали керамические блоки сотовой структуры из синтетического кордиерита ($2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{MgO} \cdot 5\text{SiO}_2$), основные характеристики которых приведены в [12]. Катализаторы готовили нанесением на носитель компонентов в последовательности: Co_3O_4 или смеси оксидов переходных металлов (NiO , CuO), ОРЗЭ, Pd пропиткой носителя водными растворами соответствующих нитратов с последующими сушкой на воздухе при 120°C и прокаливанием при 350°C для образования на поверхности блока необходимых фаз нанесенных компонентов. Содержания, мас. %: оксид переходного металла 3,0, оксиды РЗМ (La_2O_3 , CeO_2) 0,4—0,8, Pd 0,02—0,1.

Активность катализатора характеризовали степенью превращения водорода в реакциях



при концентрациях реактантов, об. %: O_2 — 1,0; H_2 — 2,0; Ar — ост. (1); NO — 2,0; H_2 — 2,0; Ar — ост. (2). При исследовании селективности катализаторов в реакции гидрировании кислорода в присутст-

вии NO применяли газовую смесь состава, об. %: O_2 — 1,0; H_2 — 2,0; NO — 3,75; Ar — ост. Использовали фрагмент каталитического блока диаметром 8 и высотой 10 мм массой 0,33 г или 0,5-г навеску гранулированного Ag—Mn-катализатора с размером зерен 1–2 мм. Опыты проводили в установке проточного типа при объемной скорости газового потока 15000 ч^{-1} для блочных Pd—Co-катализаторов и 10000 ч^{-1} для гранулированного Ag—Mn-катализатора. Компоненты и продукты реакции подвергали хроматографическому анализу в колонках СаА — для определения H_2 , O_2 , NO, N_2 и «Полисорб-1» — для выявления N_2O .

Окислительно-восстановительные свойства катализаторов исследовали методом ТПВВ — температурно-программированного восстановления водородом в установке проточного типа с U-образным реактором, системой ловушек для удаления следов кислорода и воды из газовой смеси, непрерывным хроматографическим контролем количества водорода, расходуемого на восстановление. Использовали газовую смесь, содержащую 10,0 об. % H_2 в аргоне; навеска катализатора — 0,5 г, температурный интервал — от 20 до 650°C , скорость повышения температуры — $17^\circ\text{C}/\text{мин}$. Перед исследованиями образцы выдерживали 2 ч в токе аргона при 200°C для удаления физически адсорбированного кислорода, после чего охлаждали также в токе аргона до комнатной температуры.

Удельную поверхность определяли хроматографическим методом по тепловой десорбции аргона на приборе ГХ-1. Использовали газовую смесь 5 об. % Ar + He.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на приборе «Bruker axs» фирмы «GmbH D8 Advance» с использованием $\text{CuK}\beta$ ($\lambda = 0,15\text{ нм}$).

Катализаторы исследовали методом ПЭМ на приборе «SELM1» ПЭМ 125-к, методом СЭМ — на приборе «JEOL JSM-6490» с энергодисперсионным рентгеновским спектрометром «JED-2300».

Для РФА и ПЭМ образцы готовили упариванием растворов нитратов кобальта и РЗЭ, сушки (при 110°C) и прокаливания (при 350 или 600°C) на воздухе.

Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведены температурные зависимости степени окисления водорода кислородом и оксидом азота (II), по которым можно оценить активность и селективность разных катализаторов. Активность катализаторов характеризовали температурной зависимостью конверсии водорода $X = f(t)$, а селективность в процессе восстановления O_2 водородом в присутствии NO оценивали по разности в температурных интервалах реакций (1) и (2). Сопоставление зависимостей на рис. 1, а и 1, б, в, г показывает, что добавка Pd увеличивает активность оксиднокобальтового катализатора при взаимодействиях H_2 как с O_2 , так и с NO. Промотированные катализаторы отличаются более высокой селективностью в реакции восстановления кислорода: если на оксиднокобальтовом катализаторе при температуре начала реакции водорода с оксидом азота (II) конверсия водорода в процессе взаимодействия водорода с кислородом составляла 60 % (рис. 1, а), то на Pd—Co-катализаторах, в зависимости от содержания палладия — 78 и 83 % (рис. 1, в, г).

Установлено, что при восстановлении NO водородом на непромотированном катализаторе Co_3O_4 /кордиерит в определенном интервале $220\text{--}320^\circ\text{C}$ образовался N_2O с селективностью 17–23 %, а в диа-

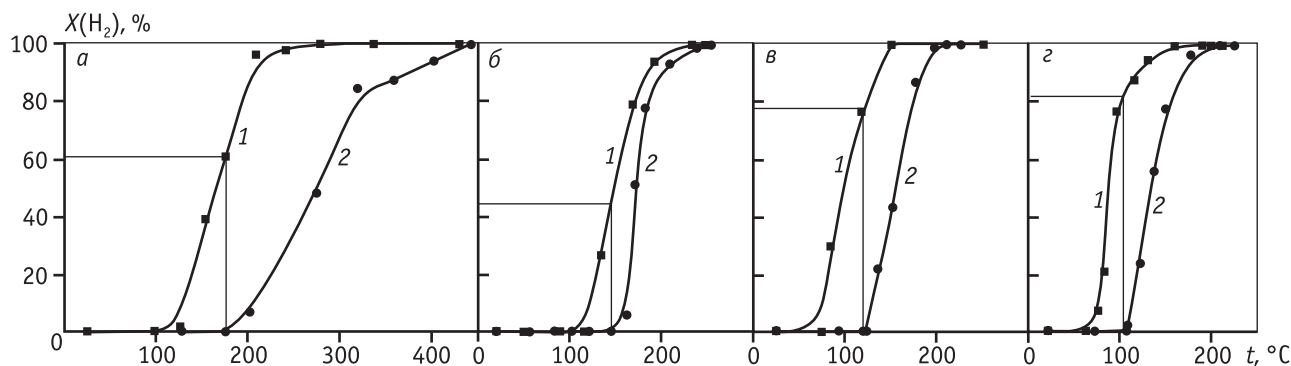


Рис. 1. Температурная зависимости конверсии водорода в реакциях восстановления O_2 (1) и NO (2) в присутствии катализаторов: а — Co_3O_4 /кордиерит, б — 0,02 % Pd/ Co_3O_4 /кордиерит, в — 0,05 % Pd/ Co_3O_4 /кордиерит, г — 0,1 % Pd/ Co_3O_4 /кордиерит

пазоне 320–400 °С — NH_3 , селективность по которому достигала до 40 %. На катализаторе, промотированном палладием, образование монооксида азота и аммиака не наблюдалось.

На рис. 2 приведены результаты исследования окислительно-восстановительных свойств этих катализаторов методом ТПВВ. В спектре ТПВВ оксиднокобальтового катализатора (кривая 1) присутствует один пик ($t_{\text{max}} = 390$ °С). Для промотированного палладием катализатора (кривая 2) наблюдается снижение интенсивности и сдвиг высокотемпературного пика в область более низких температур ($t_{\text{max}} = 350$ °С), а также появление нового низкотемпературного пика ($t_{\text{max}} = 240$ °С). При повышении содержания палладия от 0,02 до 0,1 мас.% снижаются температуры начала восстановления катализатора (рис. 2, кривые 2–4) и максимума низкотемпературного пика.

Известно, что смеси оксидов переходных металлов (NiO , CuO , Co_3O_4), взятые в определенных соотношениях, могут образовывать композиции, каталитическая активность которых в окислительно-восстановительных процессах выше, чем у индивидуальных оксидов [13]. Нами установлено, что использование Co_3O_4 в смеси с NiO или CuO приводит к изменению каталитической активности композиций: NiO способствует некоторому повышению активности катализаторов, а CuO — снижению в отношении обеих реакций. Аналогично изменяется активность Pd -содержащих катализаторов, приготовленных на основе указанных оксидов (рис. 3). Методом ТПВВ установлено, что Co_3O_4 — CuO —

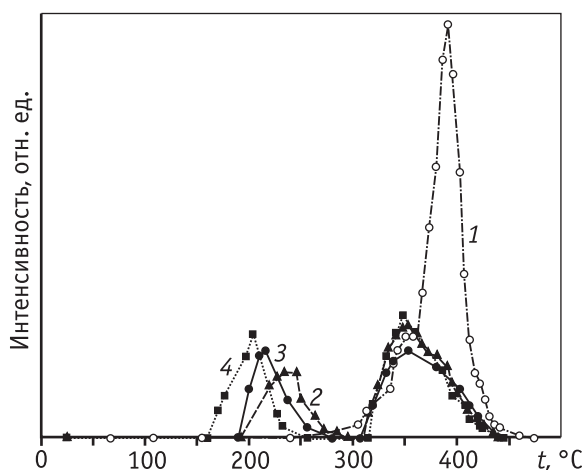


Рис. 2. Профили кривых температурной зависимости восстановления водородом катализаторов: 1 — Co_3O_4 /кордиерит, 2 — 0,02 % $\text{Pd}/\text{Co}_3\text{O}_4$ /кордиерит, 3 — 0,05 % $\text{Pd}/\text{Co}_3\text{O}_4$ /кордиерит, 4 — 0,1 % $\text{Pd}/\text{Co}_3\text{O}_4$ /кордиерит

композиция восстанавливается при более высоких температурах, чем индивидуальный Co_3O_4 , следовательно, кислород с поверхностью смешанного катализатора связан более прочно. Увеличение активности Pd — Co_3O_4 -катализатора при введении NiO (см. рис. 3, а) может быть обусловлено тем, что NiO легче, по сравнению с другими оксидами, восстанавливается до металлического состояния, а это увеличивает скорость диссоциативной адсорбции водорода, контролирующей стадии реакции (1).

Модифицирование Pd — Co_3O_4 -катализатора оксидами РЗЭ (La_2O_3 , CeO_2) увеличивает активность в реакции (1) и несколько снижает ее в реакции (2), в результате повышается селективность в процессе восстановления кислорода (рис. 4, а и б). В ходе процессов на модифицированных катализаторах появляется интервал между температурами достижения 100 %-ной конверсии в реакции (1) и начала реакции (2) (Δt). Для Pd — Co_3O_4 -катализатора, модифициро-

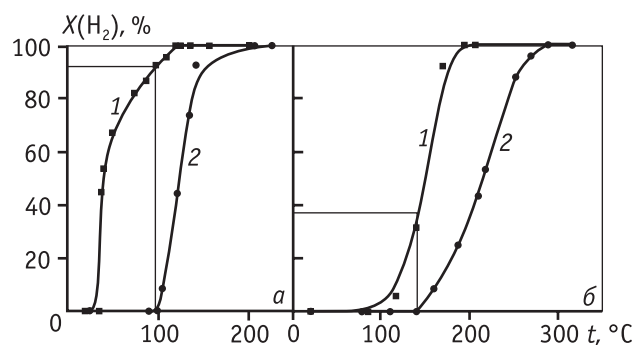


Рис. 3. Температурная зависимости конверсии водорода в реакциях восстановления O_2 (1) и NO (2) в присутствии катализаторов: а — 0,1 % $\text{Pd}/(\text{NiO} \cdot \text{Co}_3\text{O}_4)$ /кордиерит, б — 0,1 % $\text{Pd}/(\text{CuO} \cdot \text{Co}_3\text{O}_4)$ /кордиерит

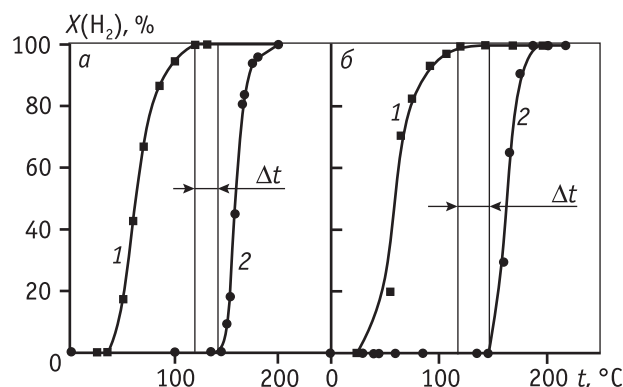


Рис. 4. Температурная зависимости конверсии водорода в реакциях восстановления O_2 (1) и NO (2) в присутствии катализаторов: а — $\text{Pd}/\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{CeO}_2$ /кордиерит, б — $\text{Pd}/\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{La}_2\text{O}_3$ /кордиерит

ванного CeO_2 , $\Delta t = 20^\circ\text{C}$ (рис. 4, а), а модифицированного La_2O_3 $\Delta t = 28^\circ\text{C}$ (рис. 4, б).

Модифицирование катализатора $\text{Pd}-\text{Co}_3\text{O}_4-\text{NiO}$ оксидом лантана заметно не влияет на его активность по сравнению с образцами без La_2O_3 вследствие, возможно, того, что ОРЗЭ способствуют стабилизации Ni-составляющей катализатора в окисленном виде, и это снижает количество центров диссоциации водорода по сравнению с исходной $\text{NiO}-\text{Co}_3\text{O}_4$ -композицией.

При увеличении концентрации La_2O_3 от 0,4 до 0,8 мас.% в составе катализатора $\text{Pd}-\text{Co}_3\text{O}_4-\text{La}_2\text{O}_3$ снижается интервал Δt , поскольку активность катализатора в отношении реакции (2) возрастает при практически неизменной активности в отношении реакции (1).

На рис. 5 приведены результаты исследования окислительно-восстановительных свойств катализаторов, модифицированных ОРЗЭ, методом ТПВВ. В спектрах ТПВВ $\text{Pd}-\text{Co}$ -катализатора, модифицированного ОРЗЭ (La_2O_3 , CeO_2) (кривые 3, 4) отмечается увеличение интенсивности низкотемпературных пиков и сдвиг их в область более низких температур ($t_{\text{max}} = 175\div 180^\circ\text{C}$). Сопоставление зависимостей на рис. 1, 4 и 5 показывает, что скорость восстановления исследованных катализаторов и их активность в реакции H_2 с O_2 изменяется симбатно.

Введение в состав катализаторов на основе оксидов переходных металлов промотирующих добавок Pt-металлов, как известно, способствует увеличению подвижности кислорода поверхности [3, 13, 14]. Это наблюдалось нами как сдвиг t_{max} на кривых

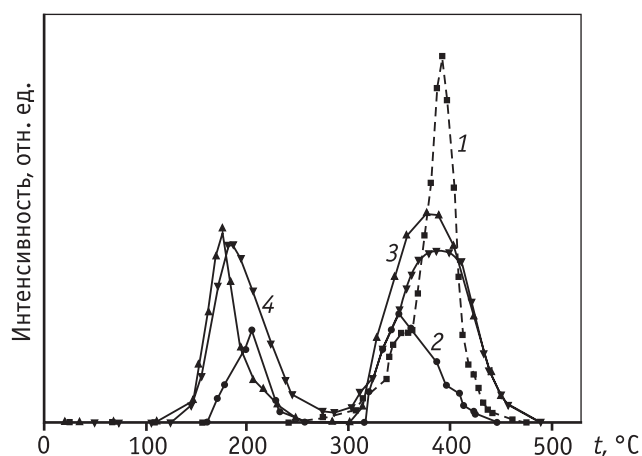


Рис. 5. Профили кривых температурной зависимости восстановления водородом катализаторов: 1 — Co_3O_4 /кордиерит, 2 — $\text{Pd}/\text{Co}_3\text{O}_4$ /кордиерит, 3 — $\text{Pd}/\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{La}_2\text{O}_3$ /кордиерит, 4 — $\text{Pd}/\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{CeO}_2$ /кордиерит

ТПВВ в область более низких температур (см. рис. 2, 5). Увеличение интенсивности низкотемпературных пиков в спектрах ТПВВ после модифицирования их ОРЗЭ может быть объяснено так: в случае близкого контакта металла с высоким значением работы выхода электрона (4,99 эВ для Pd) и оксида-полупроводника с большой шириной запрещенной зоны, (5,4 эВ для La_2O_3 , 3,6 эВ для CeO_2) может быть установлено равновесие, при котором электроны металла ионизируют вакансии кислорода, вследствие чего кислород оксида становится более подвижным [14].

Методом РФА показано (рис. 6), что оксид кобальта в составе катализаторов находится в виде Co_3O_4 , а при введении La_2O_3 в малоугловой области дифрактограммы наблюдается появление пиков, отвечающих образованию смешанного сложного оксида $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10}$ (рис. 6, кривая 2). Следовательно, влияние La_2O_3 на активность $\text{Pd}-\text{Co}$ -катализатора может быть связано с образованием указанного соединения и обусловлено увеличением концентрации активных кислородных вакансий. Кислород в смешанных оксидах кобальта и лантана, согласно [15, 16], более реакционноспособен, чем в индивидуальном оксиде кобальта. По результатам РФА при температуре приготовления катализаторов, модифицированных CeO_2 , образуются не сложные оксиды, а только фазы мелкодисперсных Co_3O_4 и CeO_2 (см. рис. 6, кривая 3). Следовательно, повышенная активность катализаторов на основе оксидов кобальта и церия обусловлена не образованием новых композиций, а взаимодействием компонентов на границе раздела их фаз. В пользу этого предположения свидетельствуют результаты исследований [7], в ходе которых обнаружено увеличение длины связи $\text{Co}-\text{O}$ на границе фаз Co_3O_4 и CeO_2 в нанесенных оксидных кобальт-цериевых композициях, в результате чего кислород становился более подвижным, чем в индивидуальных оксидах.

Как отмечалось, важной характеристикой катализатора селективного восстановления кислорода водородом в производстве гидросиламинсульфата является термическая стабильность. На рис. 7 приведены микрофотографии ПЭМ оксидной кобальт-лантановой композиции, прокаленной при 350 и 600 $^\circ\text{C}$. Как видно из рис. 7, размер кристалла композиции после прокалики при 350 и 600 $^\circ\text{C}$ практически не отличаются. Это свидетельствует о большей термической устойчивости данного катализатора по сравнению с гранулированным $\text{Ag}-\text{Mn}$ -катализатором промышленного изготовления, что также

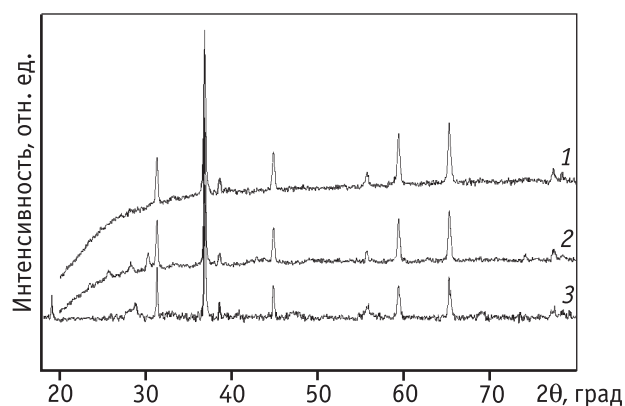


Рис. 6. Дифрактограммы катализаторов:
1 – Co_3O_4 , 2 – $\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{La}_2\text{O}_3$, 3 – $\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{CeO}_2$

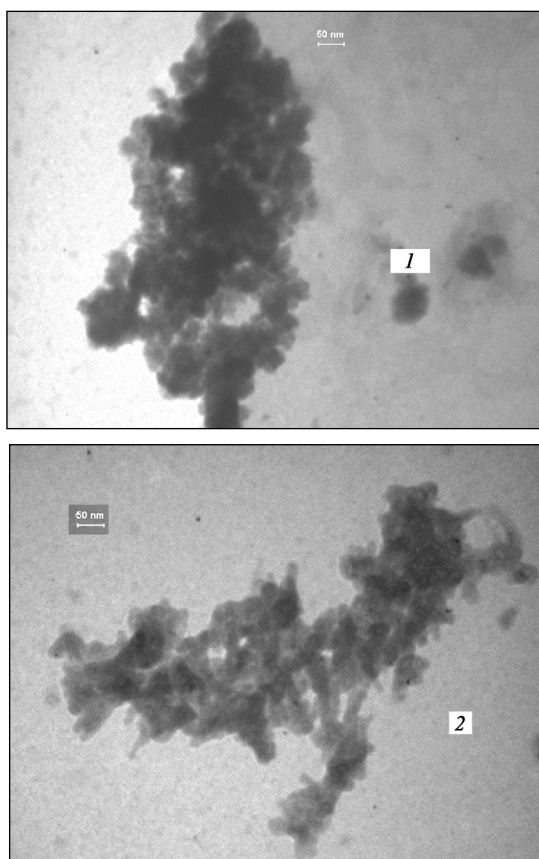


Рис. 7. Микрофотографии (ПЭМ) композиции $\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{La}_2\text{O}_3$, прокаленной при 350 °C (1) и 600 °C (2)

подтверждено результатами измерения каталитической активности.

Известно, что реакция восстановления оксида азота (II) на металлах Pt-группы содержит стадию диссоциативной адсорбции NO [17]. Образующийся атомарный кислород уменьшает доступную для NO поверхность катализатора, что снижает конверсию оксидов азота. Модифицирование Pd–Co-катали-

затора ОРЗЭ приводит к увеличению концентрации окисленных центров поверхности. В результате этого снижается скорость диссоциации NO, т.е. происходит кислородная пассивация катализатора кислородом [18]. Следствием этого является возрастание скорости реакции (1) и некоторое снижение скорости реакции (2), что обеспечивает повышение селективности катализатора в целевом процессе восстановления кислорода водородом в присутствии NO.

Ниже приведены величины, $\text{м}^2/\text{г}$, удельной поверхности катализаторов:

- кордиерита — 0,5
- 3 % Co_3O_4 /кордиерита — 0,9
- 0,05 % Pd + 3 % Co_3O_4 /кордиерита — 1,4
- 0,1 % Pd + 3 % Co_3O_4 /кордиерита — 1,9
- 0,1 % Pd + 3 % Co_3O_4 + 0,4 % La_2O_3 /кордиерита — 2,0
- Co_3O_4 (массивного) — 7,3
- 0,1 % Pd + Co_3O_4 (массивного) — 8,3

При сопоставлении величин удельной поверхности массивных и нанесенных оксиднокобальтовых и палладийкобальтовых катализаторов можно сделать вывод, что в нанесенных системах дисперсность активной фазы (Co_3O_4 и Pd/ Co_3O_4) выше, чем в массивных, что является необходимой предпосылкой для достижения высоких эксплуатационных характеристик катализатора. На микрофотографиях СЭМ катализаторов 0,1 % Pd/3 % Co_3O_4 /кордиерит и 0,1 % Pd/3 % Co_3O_4 + 0,4 % La_2O_3 /кордиерит (рис. 8) видно, что активный компонент находится в мелкодисперсном состоянии и равномерно распределен по поверхности носителя, не образуя агломератов.

Из приведенных данных также следует, что после нанесения Pd на Co_3O_4 -катализатор поверхность образца увеличивается от 0,9 до 1,4 $\text{м}^2/\text{г}$ (0,05 мас.% Pd) и до 1,9 $\text{м}^2/\text{г}$ (0,1 мас.% Pd). Расчеты показывают, что при монокатомном распределении палладия на поверхности носителя площадь, занимаемая 0,1 мас.% Pd, составит примерно 0,5 $\text{м}^2/\text{г}$ [19]. Изменение удельной поверхности катализатора при нанесении Pd пропорционально его концентрации свидетельствует о высокой степени дисперсности нанесенного компонента.

Результаты полукачественного анализа разных участков поверхности катализатора энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией с глубиной сканирования 0,5 мкм показали, что в приповерхностном слое концентрация Co_3O_4 17–25 мас.%, а палладия 0,4–0,65 мас.%. Следовательно, основное количество активного компонента находится на внешней поверхности катализатора, в зоне, макси-

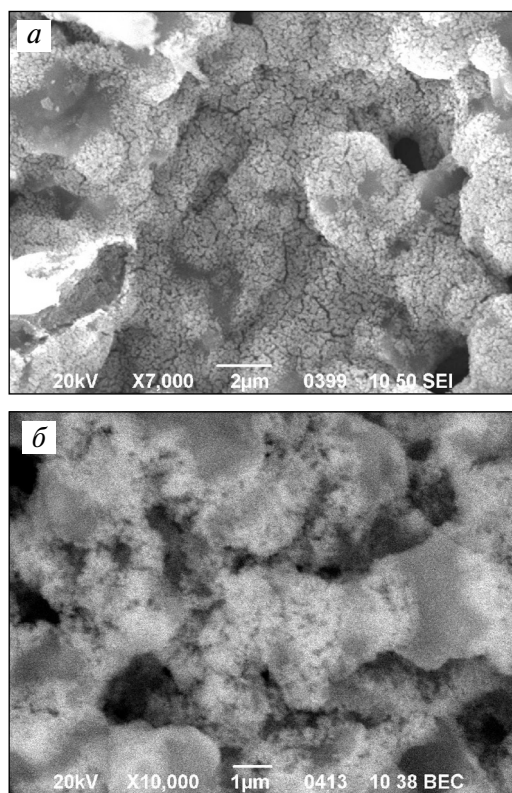


Рис. 8. Микрофотографии СЭМ поверхности катализаторов: *а* – 0,1 % Pd/3 % Co_3O_4 /кордиерит, *б* – 0,1 % Pd/3 % Co_3O_4 /0,4 % La_2O_3 /кордиерит

мально доступной для реакции. Такая локализация активных компонентов катализатора достигается в результате использования (как носителей) катализатора керамических блочных матриц сотовой структуры из материала с низкой пористостью — синтетического кордиерита.

На рис. 9 приведены зависимости, которые позволяют сопоставить активность и селективность разработанного нами блочного катализатора (кри-

вые 1) и гранулированного Ag—Mn-контакта, используемого в промышленности (кривые 2). Из рис. 9 видно, что в присутствии разработанного Co—Pd-катализатора $\Delta t = 30^\circ\text{C}$, а на гранулированном катализаторе при температуре начала реакции (2) достигаемая степень конверсии кислорода в реакции (1) составляет лишь 60 %. Из этих данных можно сделать вывод, что селективность разработанного структурированного катализатора в целевой реакции выше, чем гранулированного Ag—Mn-контакта, используемого в промышленности.

Результаты исследований процесса восстановления кислорода водородом в присутствии оксида азота (II) на наиболее активных (из разработанных) катализаторах приведены в таблице. Установлено, что единственным азотсодержащим продуктом восстановления оксида азота (II) водородом являлся N_2 . Конверсия водорода во всех опытах составляла 100 %. В диапазоне $320\text{--}530^\circ\text{C}$ селективность процесса в отношении целевой реакции (1) (соот-

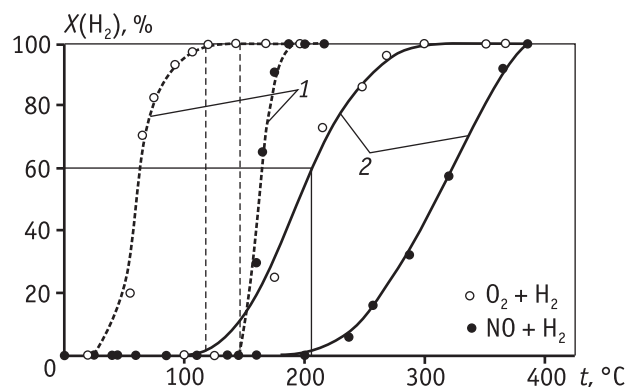


Рис. 9. Сравнительная характеристика катализаторов: 1 – разработанного 0,1 % Pd/3 % Co_3O_4 + 0,4 % La_2O_3 /кордиерит, 2 – аналога промышленного 5,5 % Ag_2O –5 % MnO_2 –5 % Cr_2O_3 –17,2 % Fe_2O_3 /γ Al_2O_3

Селективность, %, катализаторов в реакциях (1), (2) при разных температурах

Катализатор	Реакция	Температура, °C					
		320	350	400	420	500	530
0,1 % Pd/(3 % Co_3O_4 + 0,4 % CeO_2)/кордиерит	(1)	73,0	78,9	86,3	87,4	90,7	89,5
	(2)	17,0	21,1	13,7	12,6	9,3	10,5
0,1 % Pd/3 % NiCo_2O_4 /кордиерит	(1)	83,4	86,8	89,4	90,0	86,7	89,5
	(2)	16,4	13,2	10,6	10,0	13,3	10,5
0,1 % Pd/(3 % Co_3O_4 + 0,4 % La_2O_3)/кордиерит	(1)	84,5	87,0	89,4	90,3	90,3	88,6
	(2)	15,5	13,0	10,6	9,7	9,7	11,4
Примечание. 1. Состав газовой смеси, %: O_2 – 1, H_2 – 2, NO – 3, 75, Ar – ост. 2. Конверсия H_2 во всех опытах 100 %.							

ветствует конверсии кислорода в данной реакции) на катализаторе 0,1 % Pd/(3 % Co_3O_4 + 0,4 % La_2O_3)/кордиерит составляет 83—90 %, что превышает показатель селективности гранулированного Ag—Mn-катализатора промышленного производства, составляющий 70—75 %.

Заключение

Показано, что введение промотора (Pd) и модифицирующих добавок (La_2O_3 , CeO_2) в состав оксиднокобальтового катализатора приводит к повышению его активности в окислительно-восстановительных реакциях и увеличению селективности в процессе восстановления кислорода водородом в присутствии оксида азота (II). Это может быть обусловлено уменьшением прочности связи кислорода с катализатором и образованием новой низкотемпературной формы кислорода поверхности, которая отсутствует у непромоторированных оксидных катализаторов, увеличением концентрации окисленных центров. Разработан структурированный Pd— Co_3O_4 — La_2O_3 /кордиерит-катализатор, который по активности и селективности в процессе восстановления кислорода в присутствии оксида азота (II) превосходит гранулированный серебряно-марганцевый контакт, используемый в промышленности для очистки технологических газов производства гидроксиламинсульфата от примеси кислорода.

Литература

1. Герасименко В. И., Огарков А. А., Ардамаков С. В. и др. Технологические аспекты синтеза гидроксиламинсульфата // Российский химический журнал. 2006, Т. 50, № 3. С. 64.
2. Пат. 2161533 (РФ) // B01J 23/58. Р. 2000.
3. Голодец Г. И. Гетерогенно-каталитические реакции с участием молекулярного кислорода. Киев: Наукова думка, 1977.
4. Роде Е. Я. Кислородные соединения марганца. М.: Издательство АН СССР, 1952.
5. Jansson J., Skoglundh M., Fridell E., Thormahlen P. A mechanistic study of low temperature CO oxidation over cobalt oxide // Top. Catal. 2001. Vol. 16/17. P. 385.
6. Solsona B., Davies Th. E., Garcia T. et al. Total oxidation of propane using nanocrystalline cobalt oxide and supported cobalt oxide catalysts // Appl. Catal. B. 2008. Vol. 84. P. 176.
7. Luo J. Y., Meng M., Li X. et al. Mesoporous Co_3O_4 — CeO_2 and Pd/ Co_3O_4 — CeO_2 catalysts: Synthesis, characterization and mechanistic study of their catalytic properties for low-temperature CO oxidation // J. Catal., 2008. Vol. 254. P. 310.
8. Twagirashema, Engelmann-Pirez M., Frere M. et al. An in situ study of the $\text{NO} + \text{H}_2 + \text{O}_2$ reaction on Pd/ LaCoO_3 based catalysts // Catalysis Today. 2007. Vol. 119. P. 100.
9. Chiarello G. L., Grunwaldt J. D., Ferri D. et al. Flame synthesised LaCoO_3 -supported Pd: 1. Structure, thermal stability and reducibility // J. Catal. 2007. Vol. 252. P. 127.
10. Kim D. H., Woo S. I., Lee J. M. The role of lanthanum oxide on Pd-only three-way catalysts prepared by co-impregnation and sequential impregnation methods // Catal. Lett. 2000. Vol. 70, № 1/2. P. 35.
11. Mokhnachuk O. V., Soloviev S. O., Kapran A. Yu. Effect of rare-earth element oxides (La_2O_3 , Ce_2O_3) on the structural and physico-chemical characteristics of Pd/ Al_2O_3 monolithic catalysts of nitrogen oxide reduction by methane // Catal. Today. 2007. Vol. 119. № 1—4. P. 145.
12. Соловьев С. А., Курилец Я. П., Орлик С. Н. Влияние вторичного носителя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ на физико-химические характеристики катализаторов трехмаршрутных превращений $\text{CO}/\text{NO}/\text{C}_n\text{H}_m$. // Теорет. и эксперим. химия. 2003. Т. 39. № 1. С. 50.
13. Bianchi C. L. TPR and XPS investigations of Co/ Al_2O_3 catalysts promoted with Ru, Ir and Pt // Catalysis Letters 2001. Vol. 76. № 3—4. P. 155.
14. Acerbi N., Tsang Sh. Ch., Golunski S., Collier P. A practical demonstration of electronic promotion in the reduction of ceria coated PGM catalysts // Chem. Commun., 2008. Vol. 13. P. 1578.
15. Макшина Е. В., Сиротин С. В., Ющенко В. В. и др. Наноккомпозиты на основе кобальтатов лантана LaCoO_3 и мезопористых молекулярных сит: получение, физико-химические и каталитические свойства // Кинетика и катализ. 2006. Т. 47. № 1. С. 54.
16. Duprez D., Descorme C., Birchem T., Rohart E. Oxygen Storage and Mobility on Model Three-Way Catalysts // Topics in catalysis. 2001. Vol. 16/17. P. 49.
17. Banholzer W. F., Wesel R. I. Nitric oxide decomposition on Pt (410) // J. Catal. Vol. 1984. Vol. 85. № 1. P. 127.
18. Lim K. J., Loffler D. J., Boudart M. Nitrogen desorption in the reaction of nitric oxide on Carbon-supported platinum catalysts // J. Catal. 1986. Vol. 100. № 1. P. 158.
19. Цырульников П. Г., Афонасенко Т. Н., Кошечев С. В., Боронин А. И. Исследование методом РФЭС состояния палладия в палладийалюмосиликатных катализаторах и их каталитическая активность в глубоком окислении метана // Кинетика и катализ. 2007. Т. 48. № 3. С. 778.