

3. *Картель Н.Т.* // Адсорбция, адсорбенты и адсорбционные процессы в нанопористых материалах. РАН: Москва, 2011. С. 381.
4. Пат. 2026813 (РФ). Способ получения сферического углеродного адсорбента / В.В. Гурьянов, З.А. Мушаров, В.М. Мухин и др. 1993.
5. Пат. 2257343 (РФ). Способ получения сферического углеродного адсорбента / В.В. Гурьянов, В.М. Мухин, В.В. Чебыкин, Г.В. Дворецкий. 2003.
6. Пат. 2301701 (РФ). Способ получения сферического углеродного адсорбента / В.В. Гурьянов, А.В. Осипова и др. 2006.
7. *Дубинин М.М., Заверина Е.Д., Иванова Л.С., Каверов А.Т., Касаточкин В.И.* // Изв. АН СССР. ОХН. 1961. № 1. С. 17.
8. *Усенбаев К., Жумалиева К.* // Рентгенографическое исследование структуры и термических преобразований аморфных углеродов. Фрунзе: Мектеп, 1976.
9. *Гурьянова Л.Н., Гурьянов В.В.* // Журнал физической химии. 1984. Т. 58. № 6. С. 1459; 1989. Т. 63. № 1. С. 161. № 2. С. 426. № 3. С. 683.
10. *Гурьянов В.В., Петухова Г.А., Дубинина Л.А.* // Физикохимия поверхностей и защита материалов. 2010. Т. 46. № 2. С. 158.
11. *Гурьянов В.В., Дубинин М.М., Мисин М.С.* // Журнал физической химии. 1975. Т. 49. № 9. С. 2374.
12. *Гурьянов В.В., Петухова Г.А., Поляков Н.С.* // Изв. АН. Сер. хим. 2001. № 6. С. 933.
13. *Dubinin M.M.* // Carbon. 1989. V. 27. № 3. P. 457.
14. *Беляев Н.М.* // Сопротивление материалов. М.: Наука, 1976.
15. *Темкин И.В.* // Производство электроугольных изделий. М.: Высшая школа, 1980.

УДК 66.094.373 :
: 661.865.5 : 661.856

РАЗРАБОТКА СПОСОБА СИНТЕЗА НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ОКИСЛЕНИЯ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГИДРОЗОЛЕЙ $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$

© 2012 г. **Н.Н. Гаврилова,
Е.Ю. Либерман, О.В. Яровая,
А.Г. Кошкин, В.В. Назаров,
А.И. Михайличенко**

Российский химико-технологический университет
им. Д.И. Менделеева, Москва

Введение

Промышленными катализаторами окисления СО являются системы на основе металлов платиновой группы и оксидов переходных металлов, в основ-

ном оксидов хрома, меди или никеля [1]. Ограниченность ресурсов благородных металлов и их высокая стоимость вынуждают к поиску новых каталитических систем. Перспективными альтернативными катализаторами являются многокомпонентные системы на основе твердых растворов $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ и оксидов переходных металлов, в частности оксида меди. Благодаря уникальным окислительно-восстановительным свойствам и кислородонакопительной способности, использование смешанных оксидов $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ значительно повышает термическую устойчивость катализатора и улучшает работу ката-

Гаврилова Н.Н. – канд. хим. наук, ассистент. Тел.: (499) 978-56-70. E-mail: gavrilovann@yahoo.com

Либерман Е.Ю. – канд. хим. наук, доцент. E-mail: el-liberman@yandex.ru

Яровая О.В. – канд. хим. наук, доцент. Тел. тот же. E-mail: Y_O_V@yahoo.com

Кошкин А.Г. – ассистент. E-mail: tijbfpbb@gmail.com

Назаров В.В. – д-р хим. наук, зав. кафедрой коллоидной химии.

Тел.: (499) 978-60-10. E-mail: nazarov@tiustr.ru

Михайличенко А.И. – д-р хим. наук, зав. кафедрой технологии неорганических веществ. Тел.: (499) 978-78-73. E-mail: mikhayli7@gmail.com

лизатора в нестационарных условиях (при горении топлива температура процесса изменяется от 200 до 1000 °С, а состав газовой смеси – от окислительной до восстановительной) [2].

В настоящее время для получения нанесенных катализаторов на основе $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ широко используется метод пропитки носителя растворами солей с их последующим термическим разложением. Перспективным направлением является применение золь-гель метода и использование для пропитки вместо растворов солей золей, содержащих уже сформированные частицы $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$, размеры которых не превышают 10 нм. Известно, что при столь малых размерах частиц начинают проявляться так называемые размерные эффекты, приводящие к изменению физико-химических свойств материала, поскольку увеличивается доля «поверхностных» атомов и возрастает роль поверхностной энергии частиц [3]. В частности, при создании материалов на основе наночастиц CeO_2 увеличивалась подвижность кислорода кристаллической решетки и кислородной емкости. При этом подвижность кислорода у наноразмерных образцов обнаруживалась при значительно более низких температурах (350–475 °С), чем в случае объемных кристаллитов размером несколько микрон (1000 °С). Поскольку вышеперечисленные факторы в основном и определяют каталитические свойства церийсодержащих материалов в реакциях окисления, можно прогнозировать увеличение активности систем на основе наночастиц $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$.

Для отработки способа синтеза высокоактивных каталитических систем на основе наночастиц $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ в данной работе золь-гель методом приготовлена серия нанесенных катализаторов на

основе гидрозолей $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$. Изучены морфология, фазовый состав, удельная поверхность приготовленных образцов, определена их каталитическая активность в реакции окисления оксида углерода.

Экспериментальная часть

Получение золей. Золи $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ получали описанным в [4] методом, заключающимся в пептизации осадка, полученного гидролизом растворов неорганических солей. В качестве исходных реагентов использовали нитрат церия (III) и оксинитрат циркония. Смеси растворов солей готовили таким образом, чтобы мольное соотношение $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ в конечных продуктах составляло 9/1, 4/1, 1/1, 1/4. Данные соотношения выбраны на основании литературных данных как наиболее часто используемые в составе катализаторов [5–8]. Осаждение проводили раствором аммиака; полученный осадок промывали дистиллированной водой, после чего пептизировали в присутствии азотной кислоты. Основные характеристики золей $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ и CuO из работ [6, 7] приведены в табл. 1.

Разработанный способ синтеза позволяет получать гидрозолы различного состава с исходной концентрацией дисперсной фазы около 6 мас.% (в пересчете на сумму оксидов $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$), которые в случае необходимости могут быть сконцентрированы до более высоких показателей дисперсной фазы. При повышении концентрации увеличивается вязкость золей, и при максимальном значении концентрации, указанном в табл. 1, золи в свобододисперсном состоянии переходят в гели. Использование золей с высокими концентрациями позволит сократить число стадий пропитка–

Таблица 1

Коллоидно-химические характеристики золей смешанных оксидов церия и циркония (CeO_2ZrO_2) и оксида меди (CuO) [9, 10]

Свойство	$\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$				CuO
	9/1	4/1	1/1	1/4	
Исходная концентрация, мас.% [в пересчете на MeO_x]	6				0,182
Максимальная концентрация, мас.% [в пересчете на MeO_x]	30	35	42	42	0,182
Содержание Me в растворимой форме по MeO_x от общего содержания, мас.%	4–6				30
Интервал pH сохранения агрегативной устойчивости	1,5–5,0	1,0–5,0	0,5–5,5	0,5–5,7	6,6–7,3
Диаметр частиц, нм	1–6	1–4	1–3	1–2	80
Электрокинетический потенциал частиц, мВ	+ 25				+ 35

прокаливание при получении нанесенных катализаторов.

Дисперсная фаза зольей представлена слабо кристаллизованными оксидами $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$, размер которых зависит от состава и не превышает 6 нм. Синтезированные гидрозоли устойчивы в кислой среде (при pH менее 5). Электрокинетический потенциал, определенный методом макроэлектрофореза, составляет +25 мВ, что свидетельствует о положительном заряде частиц в указанном интервале pH.

Аналогичные характеристики приведены и для зольей CuO, которые также использовались для получения нанесенных катализаторов. Частицы CuO имеют размер в пределах 80 нм. Золи устойчивы в нейтральной области, что исключает возможность использования смеси зольей $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ и CuO из-за растворения частиц оксида меди. Поэтому при синтезе многокомпонентных нанесенных катализаторов вначале наносили золи $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ с последующим прокаливанием, а затем наносили частицы CuO.

Вязкость зольей определяли капиллярным вискозиметром, относительная погрешность измерений составляла 4 %.

Приготовление катализаторов. Нанесенные катализаторы на основе $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ получали, пропитывая носитель золями активного компонента катализатора с их последующей термообработкой. В качестве носителя использовали $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ фракции 2–3 мм ($S_{\text{уд}} = 1 \text{ м}^2/\text{г}$). Перед нанесением проводилось вакуумирование носителя для более равномерного распределения активного компонента, так как находящийся в порах воздух препятствует проникновению золя.

Температуру прокаливания катализатора определяли на основании данных термического и рентгенофазового анализа. Термический анализ образцов проводили на дериватографе Q-1500D MOM. Фазовый состав определяли методом рентгенофазового анализа на дифрактометре Rigaku D/MAX 2500 с $\text{CuK}\alpha$ -излучением.

Массовое содержание активного компонента на носителе (%) оценивали термогравиметрическим методом по изменению массы образца. После нанесения зольей носитель сушили и прокаливали. По приросту массы образца определяли содержание катализатора.

Удельную поверхность образцов устанавливали методом тепловой десорбции азота на установке

ГХ-1. Морфологию и элементный анализ нанесенных катализаторов исследовали на сканирующем микроскопе JSM-6480LV фирмы «Jeol» (Япония) с системой рентгеноспектрального микроанализа, включающей энергодисперсионный INCA-Energy 350 и волновой дифракционный INCA-Wave 500 спектрометры.

Каталитическую активность образцов в реакции окисления CO исследовали на установке проточного типа в интервале температур 20–450 °C при атмосферном давлении и объемной скорости 7200 ч⁻¹ на газовой смеси состава (об.%): CO – 4,1; O₂ – 9,6; N₂ – 86,3. Температуру контролировали с помощью термодпары, помещенной в слой катализатора. Реакция проводилась в стационарных условиях. Исходные компоненты газовых смесей и продуктов реакции анализировали на хроматографе Chrom 5, снабженном катарометром и хроматографическими колонками (длина колонок – 1,5 м, внутренний диаметр 4 мм), заполненными сорбентом – молекулярными ситами 13X.

Пренебрегая изменением объема газа в ходе реакции и предполагая, что имеем реактор идеального вытеснения, а реакция CO является реакцией 1-го порядка, константу скорости реакции окисления CO рассчитывали по уравнению [1]:

$$k = \frac{v_0}{V_{\text{кат}}} \ln \left(\frac{1}{1-x} \right), \quad (1)$$

где v_0 – объемный расход газовой смеси, см³/с; $V_{\text{кат}}$ – объем катализатора, см³; x – степень превращения.

Удельную каталитическую активность, выраженную константами, отнесенными к единице массы или поверхности катализатора, рассчитывали следующим образом:

$$k_m = \frac{k}{m_{\text{кат}}}, \quad (2)$$

$$k_S = \frac{k}{m_{\text{кат}} S_{\text{кат}}}, \quad (3)$$

где $m_{\text{кат}}$ – масса катализатора, г; $S_{\text{кат}}$ – площадь удельной поверхности катализатора, м²/г.

Обсуждение результатов

Условия синтеза нанесенных катализаторов. Носитель обрабатывали активным компонентом (золь) в избытке жидкой фазы. В этом случае необходимо определить время достижения «адсорбционного» равновесия между зольем и носителем. Необходимое

время пропитки устанавливали, погружая носитель в золь (концентрация его составляла 4 мас.% в пересчете на $[\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2]$) и выдерживая различное время (от 10 мин до 4 ч) при температуре 20 °С. Затем избыток золя удаляли, носитель подвергали сушке и последующему прокаливанию при температуре 600 °С в течение 2 ч.

На рис. 1, а представлена зависимость содержания нанесенного $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ от времени пропитки. На основании представленных данных установлено, что 1 ч пропитки достаточно для достижения равновесия в данной системе.

Требуемое содержание $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ можно обеспечить использованием золь с различной концентрацией дисперсной фазы. На рис. 1, б приведена зависимость содержания $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ от концентрации золя (время достижения равновесия, в зависимости от концентрации золь, составляло от 1 до 1,5 ч). Здесь и далее содержание $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ оценивалось



Рис. 1. Зависимость содержания $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ в катализаторе: а – от времени пропитки (концентрация золя $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2 = 1/1$ составляла 4 мас.%); б – от концентрации золя ($\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2 = 1/1$)

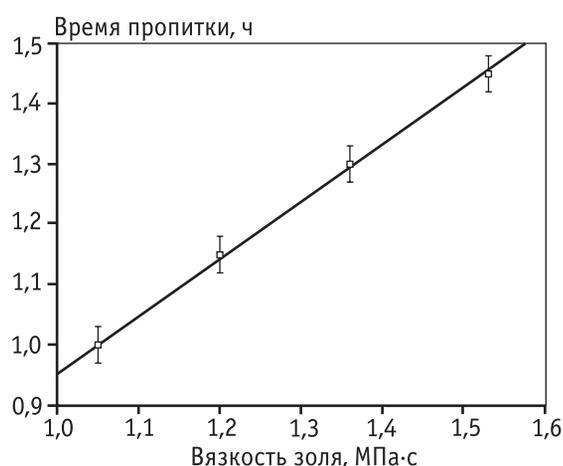


Рис. 2. Зависимость времени достижения равновесия от вязкости золь ($\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2 = 1/1$)

термогравиметрическим методом, что соответствует содержанию оксидов после пропитки, сушки и прокаливанию образцов.

Из приведенных данных видно, что содержание нанесенного активного компонента в исследуемом диапазоне концентраций линейно зависит от концентрации золя, используемого для пропитки. Таким образом, можно создавать требуемое содержание катализатора, применяя только одну операцию пропитки, варьируя концентрацию используемого золя (не осуществляя многократно цикл пропитка–сушка–прокаливание), что существенно сокращает затраты на получение катализатора.

Необходимо отметить, что поскольку пропитка осуществляется в основном за счет капиллярных сил, то ее скорость в первую очередь определяется вязкостью золя, что подтверждают данные, приведенные на рис. 2. На этом рисунке показана зависимость времени пропитки от вязкости золь при изменении их концентрации от 6 до 12 мас.%. Измерения проведены при температуре 20 °С. Как видно из представленных данных, между количеством $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ и вязкостью золя наблюдается линейная взаимосвязь, что хорошо согласуется с уравнением Уошборна [11], которое используется для расчетов времени заполнения пор катализаторов.

Основные характеристики нанесенных катализаторов

Идентификация фазового состава нанесенного компонента на поверхности Al_2O_3 затруднена из-за небольшого количества $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$. Поскольку из литературных данных известно, что $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ и

Таблица 2
Основные характеристики нанесенных катализаторов

Катализатор	Содержание активной фазы, мас. %	Фазовый состав	Удельная поверхность, $S_{уд}$, м ² /г	Удельная поверхность катализатора, $S_{уд\ кат}$, м ² /г
Al ₂ O ₃ (носитель)	–	α-Al ₂ O ₃	1,0	–
CeO ₂ -ZrO ₂ (9/1)/Al ₂ O ₃	1,2	Кубический твердый раствор CeO ₂ -ZrO ₂ , α-Al ₂ O ₃	1,9	158
CeO ₂ -ZrO ₂ (4/1)/Al ₂ O ₃	1,4	Кубический твердый раствор CeO ₂ -ZrO ₂ , α-Al ₂ O ₃	2,1	150
CeO ₂ -ZrO ₂ (1/1)/Al ₂ O ₃	1,2	Кубический твердый раствор CeO ₂ -ZrO ₂ , α-Al ₂ O ₃	1,8	150
CeO ₂ -ZrO ₂ (1/4)/Al ₂ O ₃	1,4	Тетрагональный твердый раствор CeO ₂ -ZrO ₂ , α-Al ₂ O ₃	1,4	100

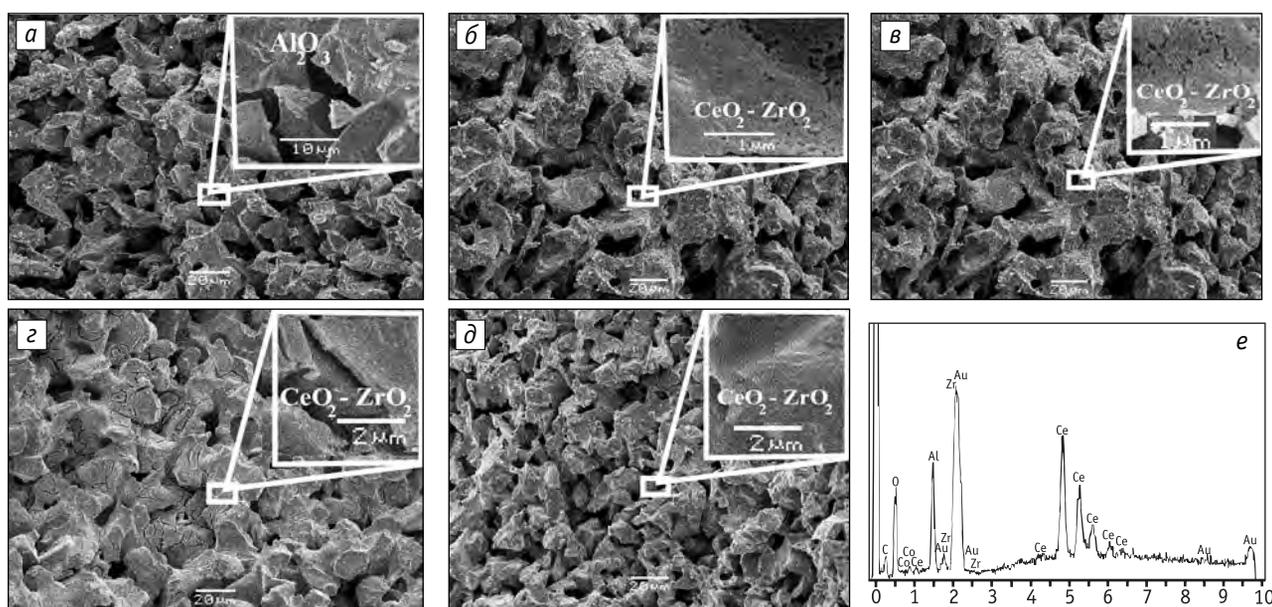


Рис. 3. Микрофотографии носителя (а) и нанесенных катализаторов с различным мольным соотношением CeO₂/ZrO₂: 9/1 (б), 4/1 (в), 1/1 (г), 1/4 (д) и результаты энергодисперсионного анализа (е)

Al₂O₃ не взаимодействуют при выбранном режиме термообработки (прокаливание в воздушной среде при температуре 600 °С) [12, 13], данные о фазовом составе смешанных оксидов CeO₂/ZrO₂ получали на основании анализа рентгенограмм ксерогелей, прокаленных в тех же условиях, что и нанесенные катализаторы. Удельную поверхность активной фазы ($S_{уд\ кат}$) рассчитывали из суммарной удельной поверхности нанесенного катализатора ($S_{уд}$), предполагая, что оксиды CeO₂-ZrO₂ равномерно распределены на поверхности носителя. Основные характеристики полученных катализаторов приведены в табл. 2.

Микрофотографии полученных катализаторов приведены на рис. 3. Как видно из представленных

данных, поверхность носителя равномерно покрыта слоем нанесенного материала. Толщина покрытия составляет 1–2 мкм. Для оценки равномерности нанесенного материала на нескольких участках поверхности был проведен энергодисперсионный анализ, который позволяет получить информацию об элементном составе исследуемой поверхности. В качестве примера на рис. 3, е приведены результаты энергодисперсионного анализа образца CeO₂-ZrO₂(1/1)/Al₂O₃.

Из данных рис. 3, е следует, что в спектре имеются характерные линии, соответствующие элементам Ce, O, Zr, Al, C и Au (присутствие золота и углерода обусловлено тем, что все образцы исследовались

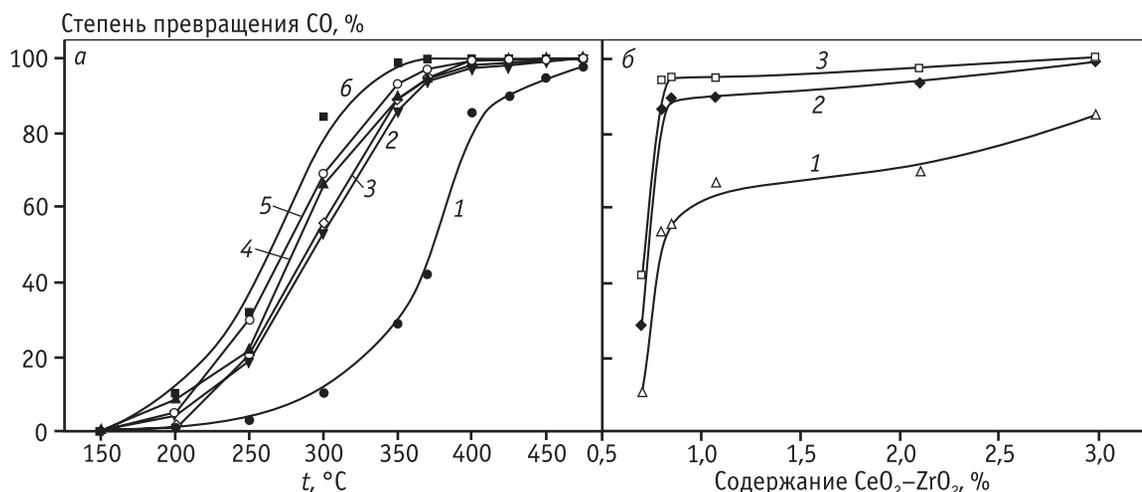


Рис. 4. Зависимость степени превращения CO от температуры (а) (содержание активного компонента, мас. %: 1 – 0,7; 2 – 0,8; 3 – 0,85; 4 – 1,1; 5 – 2,1; 6 – 3,0) и от содержания $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ (б) (температура, °C: 1 – 300; 2 – 350; 3 – 370) на катализаторах $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

под напылением золотом и углеродом). Подобный анализ проводился на различных участках поверхности каждого образца и постоянство отношений интенсивности линий Ce, Zr и Al свидетельствовало о равномерности нанесения материала. Наличие в спектрах линий Al может быть обусловлено как небольшой толщиной нанесенного слоя катализатора, так и присутствием в нем небольших дефектов.

Активность нанесенных катализаторов на основе $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$

Для определения необходимого количества $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$, обеспечивающего высокую конверсию, проведено каталитическое окисление CO на образцах с различным содержанием катализатора на носителе. Полученные результаты представлены на рис. 4, а.

Как видно из приведенных зависимостей, окисление CO на катализаторах $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ происходит в интервале температур 150–400 °C. Степень превращения CO возрастает при увеличении количества нанесенного активного компонента. При этом полная конверсия CO при температуре 400 °C достигается на катализаторах, содержащих более 0,8 мас. % $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ (при прочих равных условиях).

По полученным данным была построена зависимость степени превращения CO от содержания активной фазы при нескольких постоянных температурах (рис. 4, б). Степень превращения CO возрастает при увеличении содержания активного компонента, а при содержании свыше 1 мас. % степень превращения изменяется незначительно. Анализ полученных

данных показал, что в исследуемом диапазоне температур целесообразно использовать катализаторы с содержанием $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ в пределах 1 мас. %.

На рис. 5 приведены зависимости степени превращения CO от температуры на катализаторах $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ с разным мольным соотношением $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$. Как видно из представленных зависимостей, полное окисление CO наблюдается при температуре 400 °C на всех образцах катализатора. При более низких температурах активность полученных катализаторов в значительной мере зависит от состава. Наибольшей каталитической активностью обладает образец с соотношением $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2 = 9/1$, для которого температура 50 %-ной конверсии CO

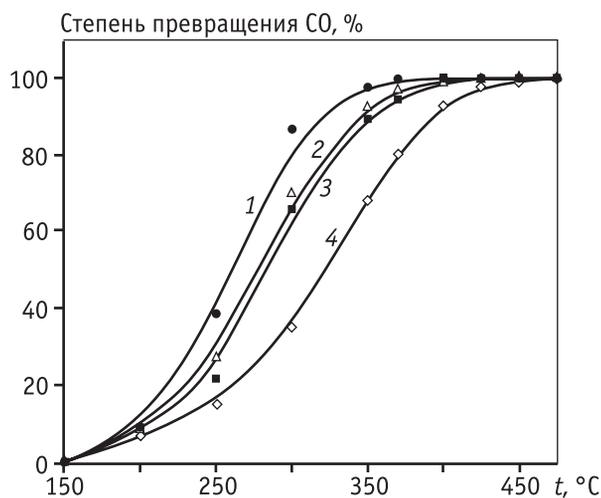


Рис. 5. Зависимость степени превращения CO от температуры на катализаторах $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ с мольным соотношением $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$: 1 – 9/1, 2 – 4/1, 3 – 1/1, 4 – 1/4

составляет 260 °С. С увеличением доли ZrO_2 активность снижается и на образце с $CeO_2/ZrO_2 = 1/4$ 50 %-ная конверсия достигается уже при температуре 320 °С. Вероятно, столь значительное уменьшение активности для катализатора с $CeO_2/ZrO_2 = 1/4$ связано с тем, что фазовый состав данного катализатора представлен твердым раствором тетрагональной модификации, активность которого, согласно литературным данным [14–17], значительно ниже активности образцов с кубической модификацией.

На основании полученных данных были рассчитаны константы скорости реакции. Их дальнейшая обработка в координатах уравнения Аррениуса (рис. 6) позволила оценить кажущуюся энергию активации, которая составила от 50 до 61 кДж/моль. Энергия активации для гомогенной реакции в газовой фазе между CO и O_2 составляет 500 кДж/моль, лимитирующей стадией в данном случае является диссоциация O_2 . При использовании катализатора диссоциация O_2 облегчается, и лимитирующей стадией становится реакция между O и CO . Энергия активации для этой стадии составляет менее 100 кДж/моль и, согласно литературным данным, определяется составом катализатора [18].

Пересчет полученных данных на удельную каталитическую активность не изменяет характер полученных зависимостей, – чем больше содержание CeO_2 , тем выше удельная каталитическая активность.

Следует отметить, что температурные интервалы полного окисления CO и характер полученных зависимостей хорошо согласуются с литературными данными о каталитических свойствах смешанных оксидов CeO_2-ZrO_2 [2, 19–24].

Активность нанесенных катализаторов CuO/CeO_2-ZrO_2

Из литературных данных известно [23], что оксидные системы $CuO-CeO_2-ZrO_2$ проявляют каталитическую активность в реакции окисления CO на уровне Pt-катализаторов. При этом оптимальное содержание CuO/CeO_2 составляет 0,25 мас.%. Поэтому образцы, показавшие в настоящей работе наибольшую каталитическую активность (с мольным соотношением $CeO_2/ZrO_2 = 9/1$ и $4/1$), были использованы для последующего нанесения CuO .

Нанесение осуществлялось пропиткой с использованием золь оксида меди, полученных по методике [9]. После нанесения образцы сушились с последующим прокаливанием при температуре 600 °С.

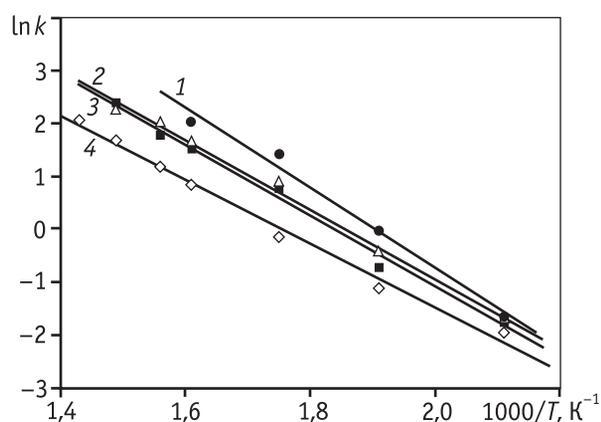


Рис. 6. Температурная зависимость константы скорости реакции окисления CO на катализаторах CeO_2-ZrO_2/Al_2O_3 с мольным соотношением CeO_2/ZrO_2 : 1 – 9/1, 2 – 4/1, 3 – 1/1, 4 – 1/4

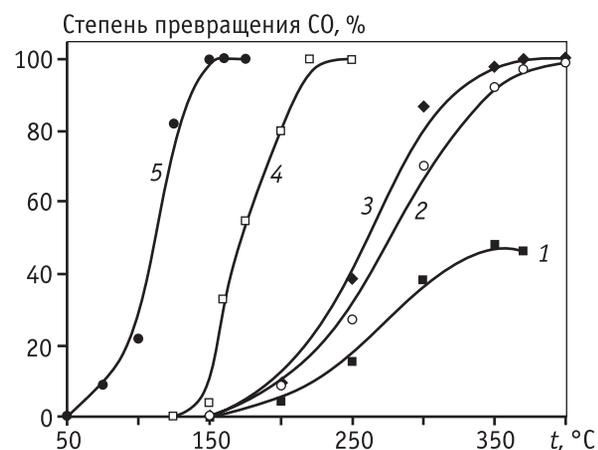


Рис. 7. Температурная зависимость степени превращения CO на катализаторах
1 – 0,25% CuO/Al_2O_3 , 2 – 1% $CeO_2-ZrO_2(4/1)/Al_2O_3$,
3 – 1% $CeO_2-ZrO_2(9/1)/Al_2O_3$, 4 – 0,25% $CuO/1%CeO_2-ZrO_2(4/1)/Al_2O_3$,
5 – 0,25% $CuO/1%CeO_2-ZrO_2(9/1)/Al_2O_3$

Зависимости степени превращения CO от температуры на катализаторах $CuO-CeO_2-ZrO_2/Al_2O_3$ представлены на рис. 7.

Из приведенных данных следует, что многокомпонентные оксидные катализаторы проявляют значительно большую каталитическую активность, чем индивидуальные оксиды CuO и CeO_2-ZrO_2 . Температура, при которой наблюдается полное окисление CO , для катализатора $CuO-CeO_2-ZrO_2(9/1)/Al_2O_3$ составляет 150 °С, а для образца $CuO-CeO_2-ZrO_2(4/1)/Al_2O_3$ – 200 °С. Согласно литературным данным [2, 23], подобный синергетический эффект обусловлен образованием пары Cu^{2+}/Cu^{+1} , что увеличивает каталитическую активность. В соответс-

твии с полученными данными, энергия активации для Cu-содержащих катализаторов составила 58–66 кДж/моль, что согласуется с литературными данными, полученными с использованием катализатора CuO/CeO₂ [25].

Выводы

Отработаны основные стадии золь-гель метода получения нанесенных катализаторов на основе CeO₂-ZrO₂. Приготовлены образцы катализаторов CeO₂-ZrO₂/Al₂O₃ и CuO/CeO₂-ZrO₂/Al₂O₃ различного состава. Изучены их морфология, текстура, фазовый состав и каталитические свойства в реакции окисления СО.

Показано, что полученные образцы проявляют каталитическую активность в реакции окисления СО в интервале температур 150–400 °С. В газовой смеси, содержащей 4,2 % СО и 9,6 % О₂, полное окисление СО наблюдается уже при содержании нанесенного активного компонента около 1 мас.%

Введение оксида меди в состав катализатора снижает температуру полного окисления на 200 °С. При этом активность нанесенных катализаторов CuO/CeO₂-ZrO₂/Al₂O₃ сопоставима с активностью катализаторов на основе металлов платиновой группы. Полное окисление СО на данных образцах происходит при 150–200 °С и содержании активных компонентов: CuO – 0,25 мас.%, CeO₂-ZrO₂ – 1 мас.%.

Результаты данной работы могут служить основой для технологии нанесенных катализаторов с использованием золь-гель оксидов различных металлов.

Литература

1. Крылов О.В. Гетерогенный катализ. М.: ИКЦ «Академкнига», 2004.
2. Trovarelli A. // Catal. Review. 1996. Vol. 38. № 4. P. 439.
3. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: Физматлит, 2007.
4. Гаврилова Н.Н., Жилина О.В., Назаров В.В. // Журн. прикл. химии. 2007. Т. 80. № 9. С. 1468.
5. Крылова А.В., Михайличенко А.И. // Хим. технология. 2000. № 9. С. 2–16.
6. Wang J.A., Valenzuela M.A Castillo S., Salmones J., Moran-Pineda M. // J. of Sol-Gel Sci. and Tech. 2003. с. 26. P. 879–882.
7. Thammachart M., Meeyoo V., Riskomboon T., Osuwan S. // Cat. Today. 2001. Vol. 68. P. 53.
8. Roh Hyun-Seog, Potdar H.S., Jun Ki-Won, Sang Yun Han, Jae-Woo Kim // Catalysis Letters. 2004. Vol. 93, P. 203–207.
9. Яровая О.В. Дис. ... канд. хим. наук. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2007.
10. Гаврилова Н.Н. Дис. ... канд. хим. наук. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2009.
11. Дзисько В.А. Основы методов приготовления катализаторов. Новосибирск: Наука, 1983.
12. Killbourn B.T. Cerium: a guide to its role in chemical technology. N.-Y.: Molycorp, 1992.
13. Fornasiero P., Balducci G., Di Monte R., Kaspar J., Sergio V., Gubitossa G., Ferrero A., Graziani M. // J. Catal. 1996. Vol. 164. № 1. P. 173.
14. Trovarelli A., de Leitenburg C., Boaro M., Dolcetti G. // Catal. Today 1999. Vol. 50. № 2. P. 353.
15. Rao G.R., Mishra B.G. // Bulletin of the Catalysis Society of India. 2003. Vol. 2. P. 122.
16. Liotta L.F., Pantaleo G., Macaluso A., Marci G., Gialanella S., Deganello G. // J. Sol-gel Sci. and Tech. 2003. Vol. 28. P. 119.
17. Izu N., Kishimoto H., Omata T., Ono K., Otsuka-Yao-Matsuo S. // Sci. and Tech. of Adv. Mat. 2001. Vol. 2. P. 397.
18. Чоркендорф И., Наймантсведрайт Х. Современный катализ и химическая кинетика. М: Интеллект, 2010.
19. Trovarelli A., Boaro M., Rocchini E., de Leitenburg C., Dolcetti G. // J. Alloys and Compounds. 2001. Vol. 323–324. P. 584.
20. Deshmukh S.S., Zhang M., Kovalchuk V.I., d'Hri J.L. // App. Catal. B. 2003. Vol. 45. P. 135.
21. Iglesias Juez A., Martines Arias A., Fernandez Garcia M. // J. Catal. 2004. Vol. 221. P. 148.
22. Wang J.A., Chen L.F., Valenzuela M.A., Moutoya A., Salmones J., Pas Del Angel // Appl. Surf. Sci. 2004. Vol. 230. P. 34.
23. Cao J.-L., Wang Y., Zhang T.-Y., Wu S.-H., Yuan Z.-Y. // Apl. Catal. B. 2008. Vol. 78. P. 120.
24. Moreno M., Bergamini L., Baronetti G.T., Laborde M.A., Marino F.J. // Int. J. of hydrogen energy. 2010. Vol. 25. P. 5918–5924.
25. Ильичев А.Н., Фирсова А.А., Корчак В.Н. // Кинетика и катализ. 2006. Т. 47. № 4. С. 602–609.