

Pd и Pt катализаторы с пониженным содержанием металлов для полного и селективного окисления CO

Ростовщикова Т.Н.¹, Шилина М.И.¹, Кротова И.Н.¹, Гуревич С.А.², Явсин Д.А.²,
Удалова О.В.³, Веселов Г.Б.⁴, Ведягин А.А.⁴

1 – *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Россия*

2 – *Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия*

3 – *Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова
РАН, Москва, Россия*

4 – *Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия
rtn@kinet.chem.msu.ru*

Катализаторы на основе Pd и Pt обладают высокой активностью в окислении CO, углеводородов и целого ряда опасных загрязнителей окружающей среды. Решение задачи снижения содержания благородных металлов в катализаторах требует разработки специальных методов синтеза низкопроцентных каталитических систем и контроля их состояния в условиях длительного высокотемпературного воздействия. Целью настоящей работы является сравнительный анализ строения и каталитического поведения Pd и Pt катализаторов с содержанием металлов от 0.01 до 0.2 вес. %, полученных химическим синтезом и с использованием лазерного электродиспергирования (ЛЭД). Важным достоинством метода ЛЭД является возможность формирования плотных «корочковых» покрытий, состоящих из отдельных монодисперсных наночастиц даже при многослойном заполнении поверхности носителя [1]. Такие катализаторы обладают повышенной активностью во многих окислительно-восстановительных процессах, включая окисление CO и CH₄ [2,3].

Строение Pd и Pt катализаторов на основе оксида алюминия и цеолитов изучено методами низкотемпературной адсорбции азота, ПЭМ, РФЭС и ИК спектроскопии. Катализаторы ЛЭД включают монодисперсные частицы металлов размером 2 нм, однако глубина их проникновения в объем носителя и электронное состояние металла сильно зависит и природы носителя (Табл. 1). Наночастицы Pd и Pt, нанесенные методом ЛЭД на Al₂O₃, находятся на внешней поверхности носителя и сохраняют преимущественно металлическое состояние. На цеолитах наночастицы в значительной степени проникают в поровое пространство и включают дополнительно высокодисперсные оксиды металлов. Катализаторы, полученные методом пропитки с последующим восстановлением, содержат металлические наночастицы (< 4 нм), равномерно распределенные по всему объему носителя.

Окисление CO проводили в трех различных режимах: в инертной атмосфере (1 % CO, 1 % O₂, 98 % He), в реакционных смесях (CO, CH₄, C₃H₄, C₆H₅CH₃, NO, O₂, N₂) в высокотемпературных условиях, моделирующих работу трехмаршрутных катализаторов, и в селективном окислении CO в избытке водорода (1 % CO, 1 % O₂, 49 % H₂, 49 % He). Данные табл. 1 показывают, что в инертной атмосфере лучшим носителем для наночастиц Pd и Pt оказался цеолит ZSM-5. Увеличение содержания металла и соотношения Si/Al по-разному отражается на каталитических свойствах, что связано с

УД-1-27

различиями в характере распределения частиц Pd и Pt на поверхности цеолита и электронном состоянии металлов. Наилучшая активность наблюдается для образцов с оптимальным соотношением $Me/MeO_x \approx 1.6$. Наличие преимущественно только металлической или окисленной формы менее благоприятно для процесса окисления.

*Таблица 1. Состав катализаторов, электронное состояние металла по данным РФЭС и температура 10% конверсии CO в инертной атмосфере для образцов ЛЭД и химически синтезированного 0.1Pd**

% Me	Носитель	$S_{\text{ВЕТ}}$, м ² /г	T_{10} , °С	Me^0	MeO_x	Me/Al(Si)
0.01Pd	BEA (19)	670	195	3	97	0.1
0.01Pd	Al ₂ O ₃	160	170	95	5	2.5
0.1Pd*	Al ₂ O ₃	133	130	100	-	<0.01
0.01Pd	ZSM-5 (15)	422	108	62	38	0.7
0.03Pd	ZSM-5 (28)	490	180	95	5	0.8
0.02Pt	Al ₂ O ₃	150	237	91	9	1.8
0.01Pt	ZSM-5 (15)	428	200	36	64	0.04
0.05Pt	ZSM-5 (28)	480	155	61	39	0.22

Однако в реакционных условиях в режиме форсированного термического старения образцы на цеолите ZSM-5 по стабильности уступают катализаторам на оксиде алюминия. Для катализатора 0.03Pd/Al₂O₃ (ЛЭД) при термообработке до 1000°С падение температуры 50% конверсии составило всего 17°С, в то время как для химически синтезированного аналога и образца ЛЭД на ZSM-5 эти величины достигли 120 и 160°С [4,5]. Наличие сорбционных эффектов на кривых конверсии CO для катализаторов на ZSM-5 свидетельствует о повышении адсорбционной емкости материала по отношению к углеводородам при миграции палладия в каналы цеолита при 600°С.

Pt катализаторы, приготовленные методом ЛЭД, по эффективности удаления CO из смеси с H₂ значительно превосходят химически синтезированные аналоги. Использование 0.05Pt/ZSM-5 позволяет селективно окислять CO при температуре 130°С, а введение небольших добавок наночастиц Pt на поверхность цеолита, предварительно модифицированного Co, расширяет диапазон селективного окисления CO от 50 до 130°С [6]. Совокупность приведенных данных демонстрирует преимущества техники ЛЭД для синтеза катализаторов с низким содержанием благородных металлов.

Благодарности: Работа выполнена при поддержке Программы развития МГУ.

Литература:

- [1] Ростовщикова Т.Н., Локтева Е.С., Шилина М.И. и др. // Журн. Физ. Хим. 2021. Т.95. С. 348-373.
- [2] Ростовщикова Т.Н., Николаев С.А., Кротова И.Н. и др. // Известия АН. Серия хим. 2022. Т. 71. С. 1179-1193.
- [3] Шилина М.И., Кротова И.Н., Максимов С.В. и др. // Известия АН. Серия химическая. 2023. Т.72, С. 1518-1532.
- [4] Rostovshchikova T.N., Shilina M.I., Gurevich S.A. et al.//Materials. 2023. V. 16, 3501.
- [5] Rostovshchikova T.N., Shilina M.I., Maslakov K.I. et al. Materials. 2023. V.16, 4423.
- [6] Shilina M.I., Krotova I.N., Nikolaev S.A. et al. // Hydrogen. 2023. V.4.P. 154-173.