

АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ
ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 543.422:546.824.31:541.128

КОВАЛЕНКО Наталья Александровна

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ
АКТИВНОЙ ФАЗЫ ПАЛЛАДИЕВЫХ И МЕДНЫХ ТИТАНОКСИДНЫХ
КАТАЛИЗАТОРОВ ОКИСЛЕНИЯ СО И ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

02.00.04 - физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Минск - 1996

Работа выполнена в лаборатории гетерогенного катализа
Института физико-органической химии Академии наук Беларуси

Научные руководители: доктор технических наук,
профессор Егиазаров Ю. Г.

кандидат химических наук,
с. н. с. Петкевич Т. С.

Официальные оппоненты: доктор химических наук,
профессор Метелица Д. И.

кандидат химических наук,
с. н. с. Кохановский В. В.

Оппонирующая организация: Белорусский государственный
университет

Защита диссертации состоится "22" июня 1996 года
в ___ час ___ мин на заседании совета по защите диссертаций
Д 01.20.01 при Институте общей и неорганической химии АН
Беларуси (220072, г. Минск, ул. Сурганова, 9).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института
общей и неорганической химии АН Беларуси.

2019

Автореферат разослан "22" мая 1996 года.

Ученый секретарь Совета
доктор химических наук



Александрович Х. †

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы диссертации. Глубокое каталитическое окисление является одним из перспективных методов очистки отходящих газов промышленных производств от вредных примесей, в частности, от монооксида углерода и органических соединений. Практическая значимость каталитического способа очистки особенно велика на территории Республики Беларусь, где объемы промышленных газовых выбросов в крупных индустриальных центрах достигают значительных величин.

В настоящее время наиболее важными каталитическими системами глубокого окисления являются платиновые металлы и оксиды переходных металлов, нанесенные на твердые носители. Однако широкое практическое применение катализаторов на основе металлов платиновой группы ограничено из-за их высокой стоимости. Промышленное использование оксидных катализаторов тормозится их относительно низкой, по сравнению с благородными металлами, активностью и химической стабильностью. В этой связи разработка каталитических систем с низким содержанием благородного металла, а также катализаторов на основе оксидов переходных металлов, обладающих достаточно высокой активностью, химической и термической стабильностью, представляется весьма актуальной задачей.

Наиболее распространенным носителем для катализаторов глубокого окисления является оксид алюминия. Однако при эксплуатации в условиях изменения температуры в широких пределах, вызванного переменным составом очищаемого газа, в катализаторах на основе оксида алюминия происходят необратимые изменения, ведущие к их дезактивации.

В последние годы для окисления CO предложены металлнанесенные каталитические системы на основе диоксида титана, обладающие более высокой активностью по сравнению с алюмооксидными и лишенные ряда перечисленных выше недостатков.

Эффективность каталитической системы зависит, главным образом, от состояния активного компонента и текстурных характеристик сформованных гранул, определяющих производительность активных центров и интенсивность протекания массообменных процессов, а совокупность - скорость химической реакции.



Состояние активного компонента зависит не только от дисперсности, но и от взаимодействия его с носителем на границе раздела фаз. Поэтому путем модифицирования носителя можно оказывать влияние на электронное состояние нанесенных металлов и их адсорбционные свойства, что проявляется в изменении активности и химической стабильности катализаторов.

В связи с вышеизложенным, актуальность темы диссертации, направленной на установление закономерностей формирования активной фазы палладиевых и медных катализаторов на основе модифицированного диоксида титана и создание на их основе эффективных и доступных каталитических систем глубокого окисления CO и органических соединений, сомнений не вызывает.

Связь работы с крупными научными программами. Работа выполнялась в соответствии с планом НИР Института физико-органической химии АН Беларуси по темам: "Синтез и исследование каталитических систем для получения мономеров, кислородсодержащих соединений и компонентов моторного топлива" (1986-1990 гг., номер государственной регистрации темы - 0188.0004057) и "Синтез и исследование эффективных каталитических систем для процессов превращения углеводородов и очистки газовых выбросов" (1991-1995 гг., номер государственной регистрации темы - 1993588).

Целью работы является установление закономерностей формирования активной фазы палладиевых и медных каталитических систем, синтезированных на основе титаноксидного носителя, модифицированного пентаоксидом ниобия, и разработка высокоэффективных, химически и термически стабильных катализаторов очистки отходящих газов промышленности от CO и органических соединений. При этом были поставлены следующие задачи:

- исследовать влияние модифицирования диоксида титана пентаоксидом ниобия на фазовые превращения и физико-химические свойства TiO_2 ;

- изучить закономерности формирования активных центров палладиевых и медных катализаторов на основе TiO_2 ;

- установить корреляционные зависимости между состоянием палладия и меди в каталитических системах на основе TiO_2 и их активностью в окислении CO;

- исследовать влияние сульфата кальция на состояние поверхности, адсорбционные и каталитические свойства палладиевых и медных титаноксидных систем;

- создать для промышленного использования палладиевые и медные катализаторы на основе титанкальциевого носителя, обладающие высокой активностью, химической и термической стабильностью в реакциях окисления CO и органических соединений.

Научная новизна. Впервые систематически исследованы физико-химические и каталитические свойства палладиевых и медных катализаторов окисления CO, синтезированных на основе модифицированного пентаоксидом ниобия диоксида титана. Показано, что модифицирование TiO_2 пентаоксидом ниобия замедляет фазовые превращения анатаза в рутил. Установлено образование электронизбыточных ионов Ti^{3+} в диоксиде титана, модифицированном пентаоксидом ниобия; в палладиевых и медных катализаторах активный компонент обладает повышенной способностью к восстановлению, что является результатом переноса электронной плотности от электронизбыточных ионов Ti^{3+} к нанесенному металлу. Последнее приводит к изменению адсорбционных и каталитических свойств палладия и меди. Для палладиевых катализаторов характерно преимущественное образование слабосвязанных форм адсорбированных CO и кислорода, взаимодействие которых обеспечивает протекание реакции окисления монооксида углерода при более низких температурах, чем в случае немодифицированных образцов. Показано, что на основе титаноксидного носителя, содержащего сульфат кальция, могут быть приготовлены палладиевые и медные катализаторы, обладающие достаточной термостабильностью и сопоставимые по каталитической активности с катализаторами на традиционных носителях при значительно меньшей концентрации активного компонента.

Практическая значимость работы. В результате проведенных исследований разработан активный и термостабильный палладиевый катализатор на основе диоксида титана, модифицированного пентаоксидом ниобия и содержащего сульфат кальция и оксиды редкоземельных элементов (ПТК-2М), приготовлена опытно-промышленная партия катализатора (4,8 т). Проведены промышленные испытания на установке обезвреживания отходящих газов производств акрилонитрила и метилакрилата Новополоцкого ПО "Полимир". Содержание палладия в разработанном катализаторе в 2,5 раза ниже по сравнению с катализатором МА-15, традиционно используемым для очистки газов на ПО "Полимир". Результаты проведенных испытаний показали, что катализатор ПТК-2М обладает достаточно высокой активностью, химической и термической стабильностью.

Разработан медно-титанкальциевый катализатор (МТК-2) окисления CO и органических соединений. На катализаторном производстве Дорогобужского ПО "Минудобрения" получена опытно-промышленная партия катализатора (6 т). По результатам промышленных испытаний, проведенных на установке очистки отходящих газов производства капролактама на Гродненском ПО "Азот", установлено, что использование катализатора МТК-2 обеспечивает высокую степень окисления CO и органических соединений в течение продолжительного времени эксплуатации (2 года).

Катализаторы ПТК-2М и МТК-2 приняты к промышленному использованию.

Положения, выносимые на зачет.

1. Образование в диоксиде титана, модифицированном пентаоксидом ниобия, электронизбыточных ионов Tl^{3+} в условиях, исключающих восстановительную обработку, и повышение при этом термической устойчивости анатазной структуры TlO_2 .

2. Результаты исследований по влиянию модифицирования диоксида титана пентаоксидом ниобия на физико-химические и каталитические свойства палладиевых и медных катализаторов, заключающиеся в усилении способности нанесенного металла к восстановлению и увеличению содержания слабосвязанных форм адсорбированного CO и кислорода.

3. Результаты исследований по влиянию сульфата кальция на состояние активного компонента и каталитические свойства палладиевых и медных катализаторов на основе модифицированного пентаоксидом ниобия диоксида титана.

4. Способ приготовления активного и термостабильного палладиевого катализатора на основе модифицированного титанкальциевого носителя с низким содержанием благородного металла (ПТК-2М) для очистки газов от CO и органических соединений, превосходящего существующие аналоги.

5. Способ приготовления активного и термостабильного медного катализатора на основе модифицированного титанкальциевого носителя (МТК-2) для очистки газов от CO и органических соединений, превосходящего существующие аналоги.

Личный вклад соискателя. Основная часть экспериментальных результатов получена лично автором. Проведено теоретическое обсуждение полученных результатов, изложенных в диссертации. Часть

экспериментальных данных (ТПВ-ТРС, ЭПР, РФА) получена при непосредственном участии автора совместно с сотрудниками Института физико-органической химии АН Беларуси. Исследование поверхности палладиевых катализаторов методами РФЭС и ИК-спектроскопии адсорбированного СО в диффузно-отраженном свете проводилось совместно с сотрудниками Института органической химии им. Н. Д. Зелинского (РАН, г. Москва), состояние поверхности титаноксидных носителей и медных катализаторов на их основе методами РФЭС и ИК-спектроскопии адсорбированного при низких температурах СО проводилось автором совместно с сотрудниками Института катализа СО РАН (г. Новосибирск). Результаты исследований опубликованы в совместных работах. Автор принимал непосредственное участие в разработке технической документации и наработке опытно-промышленных партий катализаторов МТК-2 и ПТК-2М.

Апробация результатов диссертации. Результаты работ докладывались на 10-ом Международном конгрессе по катализу (г. Будапешт, 1992), 15-ом Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (г. Минск, 1993), конференции "Европакат-2" (г. Маастрихт, 1995).

Опубликованность результатов. По результатам диссертации получено 5 авторских свидетельств на изобретение, опубликовано 4 статьи, 3 тезисов докладов.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, общей характеристики работы, пяти глав основной части - обзор литературы, экспериментальная часть, обсуждение полученных результатов (3 главы), выводов, списка используемых источников и приложения.

Диссертация изложена на 171 странице машинописного текста, включает 42 рисунка, 27 таблиц, библиографию из 184 наименований.

Первая глава основной части диссертационной работы представляет собой обзор литературы, состоящий из трех разделов. В первом разделе приведены данные о физико-химических свойствах диоксида титана, используемого в качестве носителя для металлнанесенных катализаторов. Во втором разделе описаны адсорбционные свойства металлов на основе диоксида титана и их изменение под влиянием высокотемпературного восстановления или модифицирования носителя иновалентными ионами. Рассмотрена структура, состояние и взаимодействие с носителем металлов VIII группы и оксидов, в частности, оксида меди. Обсуждаются существующие модели, объясняющие эффекты

СВМН и ДВМН. В третьем разделе рассмотрены литературные данные о каталитических свойствах металлнанесенных титаноксидных систем в различных реакциях. Особо рассмотрены данные о влиянии модифицирования диоксида титана на активность металлических катализаторов в окислении СО.

Во второй главе описаны свойства используемых реагентов, методики приготовления катализаторов, проведения термодесорбционных и кинетических измерений, методические и технические аспекты применяемых физико-химических методов исследования.

Третья глава посвящена исследованию палладиевых и медных титаноксидных катализаторов окисления СО и включает два раздела обсуждения полученных результатов. В первом разделе описаны результаты исследований по влиянию модифицирования диоксида титана пентаоксидом ниобия на физико-химические и каталитические свойства палладиевых катализаторов. Рассмотрено влияние пентаоксида ниобия на фазовые превращения диоксида титана. Во втором разделе приводятся данные по адсорбционным и каталитическим свойствам медьсодержащих катализаторов окисления СО, полученных на основе немодифицированного и модифицированного ионами ниобия TiO_2 . Проведено сопоставление данных, характеризующих состояние поверхности исследуемых катализаторов, с их каталитической активностью в окислении СО. Рассмотрены результаты исследований по влиянию условий приготовления на формирование активной фазы палладиевых и медных катализаторов на основе диоксида титана.

В четвертой главе, содержащей три раздела, описаны результаты исследования палладиевых и медных катализаторов окисления СО на основе титанкальциевого носителя. В первом разделе приведены данные по физико-химическим свойствам титанкальциевого носителя, модифицированного пентаоксидом ниобия. Во втором разделе изложены результаты исследований по влиянию сульфата кальция в модифицированном титаноксидном носителе на состояние палладия, его адсорбционные и каталитические свойства. В третьем разделе обсуждены результаты исследований адсорбционных и каталитических свойств медных катализаторов на основе модифицированного пентаоксидом ниобия диоксида титана, содержащего сульфат кальция.

Пятая глава посвящена разработке промышленных катализаторов глубокого окисления и содержит два раздела. В первом разделе рассмотрено влияние оксидов редкоземельных элементов на состояние

поверхности палладиевых катализаторов и их каталитические свойства, описаны технологические стадии приготовления палладиевого катализатора ПТК-2М, его физико-химические свойства, активность и термостабильность в реакциях глубокого окисления CO и органических соединений. Во втором разделе рассмотрены технологические стадии приготовления медно-титанкальциевого катализатора МТК-2, обсуждены его физико-химические и каталитические свойства.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Диоксид титана получали осаждением гидроксида титанила аммиаком из раствора титанил-сульфата, отмывкой осадка от сульфат-ионов, сушкой и прокаливанием. Диоксид титана, модифицированный пентаоксидом ниобия, получали совместным осаждением гидроксидов титанила и ниобила. Оксиды редкоземельных элементов в состав носителя вводили путем смешивания пасты гидроксида титанила, модифицированного пентаоксидом ниобия, и сульфата кальция, с увлажненной пастой оксидов церия и лантана.

Палладиевые и медные катализаторы готовили методом пропитки гранул носителей по влагоемкости водными растворами тетрааминпалладохлорида $[Pd(NH_3)_4]Cl_2$ и аммиачно-карбонатного комплекса меди (АККМ) соответственно с последующей сушкой и прокаливанием. Медные катализаторы с содержанием металла выше 7,0 мас. % готовили смешением пасты носителя с водной суспензией основного карбоната меди.

Физико-химическое исследование катализаторов проводили методами: рентгенофазового анализа (РФА), электронной спектроскопии диффузного отражения (ЭСДО), электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), термопрограммированного восстановления и терморазрешенной сорбции (ТПВ-ТРС), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), ИК-спектроскопии адсорбированного CO, термопрограммированной десорбции CO и кислорода с регистрацией газов масс-спектрометрически. Сорбционную емкость и эффективный радиус пор носителей определяли по адсорбции паров бензола, удельную поверхность - по тепловой десорбции аргона.

Каталитическую активность образцов определяли в реакции окисления монооксида углерода на установке проточного типа с хроматографическим анализом продуктов реакции при объемной скорости подачи 1%-ной смеси CO с воздухом, равной 20000 ч⁻¹.

Кинетические опыты на исследуемых катализаторах (размер частиц 0,5-0,6 мм) проводили в реакторе безградиентного типа с виброожиженным слоем при объемной скорости 500-1500 ч⁻¹.

ФОРМИРОВАНИЕ АКТИВНОЙ ФАЗЫ МЕТАЛЛНАНЕСЕННЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО ПЕНТАОКСИДОМ НИОБИЯ ДИОКСИДА ТИТАНА

Модифицирование диоксида титана пентаоксидом ниобия (1,0 мас.%) замедляет фазовый переход анатаза в рутил и приводит к термической стабилизации анатазной модификации TiO₂. В модифицированном диоксиде титана в условиях, исключающих применение восстановителей, доказано образование ионов Ti³⁺ ($g_{\text{I}} = 1,996$ и $g_{\text{II}} = 1,973$; ν_{CO} в комплексе Ti³⁺-CO = 2122 см⁻¹).

1. Палладиевые катализаторы

Модифицирование диоксида титана пентаоксидом ниобия не оказывает заметного влияния на текстурные характеристики TiO₂. Средний размер частиц палладия в Pd/TiO₂ (К-1) и Pd/TiO₂ (Nb₂O₅) (К-2) составляет 11 и 16 нм соответственно.

На поверхности окисленных К-1 и К-2 палладий, по данным ЭСДО, находится в виде прочносвязанных с диоксидом титана комплексов с квадратной или искаженно-квадратной координацией ионов палладия (п. п. 480 нм) и высокодисперсного PdO. Из-за низкой адсорционной емкости диоксида титана по хлору на поверхности обоих катализаторов не образуются хлорсодержащие комплексы палладия.

Модифицирование диоксида титана пентаоксидом ниобия способствует повышению содержания прочносвязанных комплексов палладия, что свидетельствует об усилении взаимодействия металл-носитель в К-2.

В результате смещения электронной плотности от TiO₂, содержащего электронизбыточные ионы титана, к нанесенному металлу, палладий в модифицированном образце обладает повышенной способностью к восстановлению. Так, по данным РФЭС, на поверхности К-2, наряду с оксидом палладия ($E_{\text{св}} = 336,5$ эВ), зафиксирован металлический палладий ($E_{\text{св}} = 335,4$ эВ), в отличие от немодифицированного образца, где присутствует только PdO.

Методом ИК-спектроскопии адсорбированного СО (рис. 1) на поверхности окисленного К-2 зарегистрированы комплексы СО с металлическим палладием в мостиковой форме (п. п. 1980 см⁻¹), в то время,

как в немодифицированном катализаторе такие комплексы зафиксированы лишь после длительного (15 ч) выдерживания в CO.

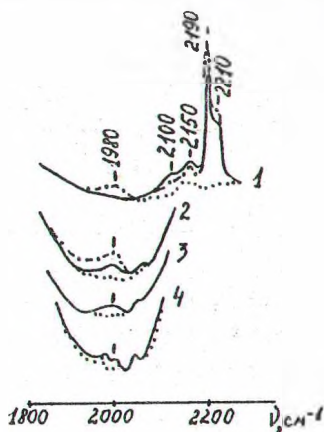


Рис. 1. ИК-спектры CO, адсорбированного при 20°С на окисленных Pd/TiO₂ (1); Pd/TiO₂(Nb₂O₅) (2); Pd/TiO₂(Nb₂O₅)·CaSO₄ (3); Pd/TiO₂(Nb₂O₅)·CaSO₄·OPЗЭ(4).

Для К-1 и К-2 характерно наличие низкотемпературных форм адсорбированного CO. Методом ТПД адсорбированного при комнатной температуре CO установлено, что модифицирование диоксида титана ионами Nb⁵⁺ приводит к повышению способности нанесенного металла адсорбировать CO примерно в 1,5-2,0 раза, причем это повышение происходит преимущественно за счет образования слабосвязанных форм CO (рис. 2). При десорбции во всех случаях выделяются значительные количества CO₂, что, вероятно, обусловлено протеканием реакции диспропорционирования и участием решеточного кислорода в окислении монооксида углерода.

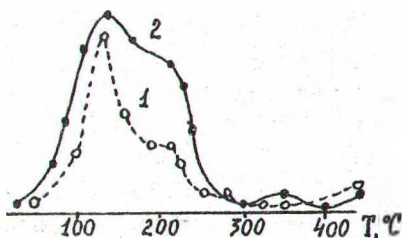


Рис. 2. Спектры ТПД CO с поверхности Pd/TiO₂ (1); Pd/TiO₂(Nb₂O₅) (2). Адсорбция при 20°С.

В спектрах ТПД кислорода исследуемых катализаторов присутствует низкотемпературная форма с $T_{max}=100^{\circ}\text{C}$, содержание которой заметно выше в К-2.

Увеличение содержания слабосвязанных форм адсорбированного CO и кислорода в модифицированном катализаторе коррелирует с повышением его удельной активности (УКА) в реакции окисления CO (табл. 1).

Таблица 1.

УКА палладиевых катализаторов (0,5 мас.% Pd) в окислении CO

Образец	$W \cdot 10^{-18}$, молекул $CO/M^2_{Pd} \cdot c$	
	60°C	70°C
К-1	1,8	3,2
К-2	4,8	7,0

2. Медные катализаторы

Методом РФА установлено, что нанесение меди на диоксид титана способствует ускорению фазового перехода анатаза в рутил при прокаливании. В присутствии пентаоксида ниобия действие меди на фазовые превращения TiO_2 нивелируется.

Методом ЭСДО установлено, что в системе Cu/TiO_2 (К-3) в процессе термообработки происходит образование ассоциатов ионов меди (связаны с TiO_2 через основные ионы кислорода) с переносом заряда от металла к носителю (п.п. 380 нм). Высокотемпературное прокалывание К-3 (выше 500°C) приводит к резкому возрастанию интенсивности полосы d-d переходов (п.п. 760 нм), что обусловлено внедрением катионов меди в решетку TiO_2 и образованием малоактивных в реакциях окисления сложных $Cu-Ti$ оксидов (рис. 3).

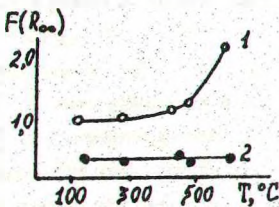


Рис. 3. Зависимость интенсивности полосы d-d перехода для Cu^{2+} в К-3 (1) и К-4 (2) от температуры прокалывания; содержание меди 1,0 мас. %.

В системе $Cu/TiO_2 (Nb_2O_5)$ (К-4) интенсивность полосы d-d переходов (п.п. 760 нм) практически не зависит от температуры прокалывания, что свидетельствует о стабилизации меди в решетке TiO_2 (рис. 3). Последнее обусловлено термической устойчивостью анатазной структуры TiO_2 в присутствии модификатора.

Модифицирование диоксида титана пентаоксидом ниобия приводит к изменению свойств нанесенной меди. За счет смещения электронной плотности от ионов Ti^{3+} к ионам Cu^{2+} в К-4 имеет место частичное

восстановление нанесенного металла. Так, после нанесения меди в ЭПР-спектре образца К-4 исчезает сигнал от ионов Ti^{3+} . В электронных спектрах ДО модифицированного катализатора присутствует п. п. з. 370-380 нм от одновалентных ионов меди.

По данным ИК-спектроскопии адсорбированного СО, на поверхности окисленного К-4 (1,0 мас. % Cu) наблюдается наличие ассоциатов, содержащих одновалентную медь: $Cu^+-O-Cu^{2+}-O-Cu^+$ (п. п. 2115-2120 cm^{-1}). Обработка К-4 водородом сопровождается появлением в спектре п. п. 2090 cm^{-1} , свидетельствующей об образовании металлической меди. Для окисленных образцов с более высоким содержанием меди (5,0 мас. %) характерно присутствие восстановленных форм меди (одновалентная в виде ассоциатов и металлическая) (п. п. 2090 cm^{-1}).

Образование одновалентной меди в модифицированной системе доказано методом РФЭ-Оже-спектроскопии ($E_{св} = 932,6$ эв; $E_{кин} = 916,0$ эв; $\alpha = 1848,6$ эв).

Повышение способности нанесенной меди к восстановлению коррелирует с ростом активности модифицированного катализатора в окислении СО (табл. 2).

Таблица 2.

УКА медных катализаторов (5,0 мас. % Cu) в окислении СО

Образец	$W \cdot 10^{-18}$, молекул СО/Г _{сu} · с	
	100°С	110°С
К-3	4.8	6.9
К-4	7.0	10.1
К-7	6.4	9.5

На основании полученных данных можно предположить, что активная фаза медно-титаноксидных катализаторов представляет собой ассоциаты меди и фазу CuO , где медь находится в частично восстановленном состоянии.

Таким образом, модифицирование диоксида титана пентаоксидом ниобия приводит к усилению взаимодействия металл-носитель в палладиевых и медных титаноксидных системах. В результате смещения электронной плотности от ионов Ti^{3+} к нанесенному металлу в модифицированных катализаторах имеет место частичное восст

палладия и меди. Повышение электронной плотности на частицах палладия и меди коррелирует с их более высокой активностью в окислении CO.

ФОРМИРОВАНИЕ АКТИВНОЙ ФАЗЫ МЕТАЛЛНАНЕСЕННЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ТИТАНКАЛЬЦИЕВОГО НОСИТЕЛЯ

Согласно данным ЭСДО, ЭПР и ИК-спектроскопии адсорбированного CO сульфат кальция несколько ослабляет модифицирующее действие пентаоксида ниобия на электронное состояние катионов титана.

В отличие от металлнанесенных систем на основе диоксида титана, в электронных спектрах катализаторов на титанкальциевом носителе интенсивность и разрешенность п.п., характеризующих взаимодействие нанесенных металлов с носителем, заметно ниже.

В палладиевых и медных катализаторах на основе титанкальциевого носителя наблюдается некоторое снижение способности нанесенных металлов к восстановлению.

Так, в ИК-спектре CO, адсорбированного на окисленном $\text{Cu/TiO}_2(\text{Nb}_2\text{O}_5) \cdot \text{CaSO}_4$ (К-7) с содержанием меди 1,0 мас.%, не наблюдается какого-либо поглощения, связанного с одновалентной медью, и лишь повышение содержания меди до 5,0 мас.% приводит к появлению п.п. от комплексов CO с одновалентной медью в виде ассоциатов (п.п. 2120 см^{-1}) и фазы CuO (п.п. 2120 см^{-1}).

В ИК-спектре CO, адсорбированного на поверхности окисленного К-5, наблюдается п.п. 1980 см^{-1} от комплексов CO с металлическим палладием, однако ее интенсивность заметно ниже, чем в спектре образца К-2.

Анализ ИК-спектров К-5, восстановленных в CO и водороде, показывает, что введение сульфата кальция снижает эффект ДВМН. Палладий в катализаторах на основе титанкальциевого носителя способен к образованию ряда мостиковых комплексов с CO, причем наблюдаемые комплексы являются слабосвязанными.

Спектральные данные сопоставлены с каталитической активностью синтезированных катализаторов в окислении CO и органических соединений. Установлено, что палладиевые и медные титанкальциевые катализаторы в окислении CO обладают активностью на уровне образцов на основе модифицированного диоксида титана (табл. 2). Показано, что введение сульфата кальция способствует повышению термостабильности синтезированных катализаторов (табл. 3).

Таблица 3

Влияние реакционной среды и термообработки на активность К-2 (0,2 мас. % Pd) и К-5 (0,2 мас. % Pd) в окислении CO (1% CO в воздухе, объемная скорость 20000 ч⁻¹)

Катализатор	Температура достижения 100%-ной конверсии CO, °C			
	Прокален на воздухе (450°C, 4 ч)	Выдержан в реакционной смеси (200°C, 5 ч)	Обработан в водороде (600°C, 5 ч)	Выдержан в реакционной смеси (200°C, 5 ч)
К-2	195	180	230	200
К-5	190	180	210	185

РАЗРАБОТКА ПЛЛАДИЕВЫХ И МЕДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ
ОЧИСТКИ ОТХОДЯЩИХ ГАЗОВ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Показано, что введение оксидов РЗЭ (лантана и церия) в состав палладий-титанкальциевого катализатора, модифицированного пентаоксидом ниобия, способствует повышению его термостабильности (рис. 4).

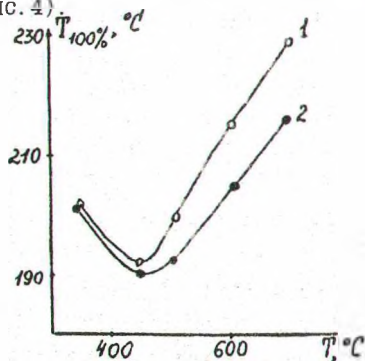


Рис. 4. Влияние температуры прокаливания на активность Pd/TiO₂(Nb₂O₅)·CaSO₄ (1); Pd/TiO₂(Nb₂O₅)·CaSO₄·OPЗЭ (2).

Стабилизирующее действие, вероятно, связано с образованием поверхностных комплексов палладия с ОРЗЭ, препятствующих агрегации металла. Введение оксидов лантана и церия в систему Pd/TiO₂(Nb₂O₅)·CaSO₄ повышает способность палладия к восстановлению (рис. 1 кр. 4), что обуславливает его высокую активность в окислении CO.

Таким образом, разработан активный и термостабильный палладиевый катализатор на основе диоксида титана, модифицированного пентаоксидом ниобия и содержащего сульфат кальция и оксиды редкоземельных элементов (ПТК-2М). Активность ПТК-2М в окислении СО находится на уровне катализатора МА-15, традиционно используемого для очистки отходящих газов на ПО "Полимир", при более низком (в 2,5 раза) содержании палладия. На катализаторном производстве Дорогобужского ПО "Минудобрения" получена опытно-промышленная партия катализатора. Результаты промышленных испытаний на установке обезвреживания отходящих газов производств акрилонитрила и метилакрилата Новополоцкого ПО "Полимир" показали, что катализатор ПТК-2М обладает достаточно высокой активностью, химической и термической стабильностью. Степень очистки отходящих газов от СО и пропана составила 98-99%, метанола - более 90%, акрилонитрила и метилакрилата - 100%.

Разработан активный и термически стабильный медно-титанкальциевый катализатор (МТК-2). На катализаторном производстве Дорогобужского ПО "Минудобрения" получена опытно-промышленная партия катализатора. Проведены промышленные испытания катализатора на установке очистки отходящих газов производства капролактама Гродненского ПО "Азот". По данным экологической лаборатории предприятия степень очистки от СО составила 96,0-97,3% и от органических соединений - более 90,0%.

ВЫВОДЫ

1. Введение пентаоксида ниобия в диоксид титана приводит к образованию электронизбыточных ионов Ti^{3+} в условиях, исключающих восстановительную обработку, и повышает термостабильность анатазной структуры TiO_2 .

2. В модифицированных катализаторах нанесенный металл проявляет повышенную способность к восстановлению в результате электронного переноса от ионов Ti^{3+} к частицам палладия и меди; установлена корреляция между способностью нанесенного металла к восстановлению и его активностью в окислении СО.

3. Модифицирование TiO_2 пентаоксидом ниобия повышает содержание слабосвязанных форм адсорбированного СО и кислорода на поверхности палладий-титаноксидного катализатора, что приводит к росту его каталитической активности.

4. Введение сульфата кальция и оксидов РЗЭ снижает эффект ДВМН в палладий-титаноксидных катализаторах и повышает их химическую и термическую стабильность.

5. Установлено, что в оптимальных условиях синтеза и термообработки медных катализаторов на основе модифицированного пентаоксидом ниобия диоксида титана активная фаза представляет собой ассоциаты меди типа $\text{Cu}^{2+}-\text{O}-\text{Cu}^{2+}$ и высокодисперсную CuO ; введение сульфата кальция в состав катализатора приводит к повышению его термостабильности.

6. Разработан способ приготовления палладий-титанкальциевого катализатора, модифицированного ОРЗЭ, (ПТК-2М), получена опытно-промышленная партия (4,8 т) и проведены промышленные испытания на установке обезвреживания отходящих газов производств акрилонитрила и метилакрилата Новополоцкого ПО "Полимир" с положительным результатом.

7. Разработан способ приготовления медно-титанкальциевого катализатора (МТК-2), получена опытно-промышленная партия (6,0 т) и проведены промышленные испытания на установке очистки отходящих газов производства капролактама Гродненского ПО "Азот" с положительным результатом.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. А. с. 1577128 СССР, МКИ В 01 D 53/36. Катализатор для очистки отходящих газов и способ его приготовления /Т. С. Петкевич, Л. П. Лосева, Ю. Г. Егиазаров, В. П. Титов, Т. С. Сенько, Н. А. Коваленко, С. В. Якубовская, Л. Я. Мостовая, В. Н. Ницкая, И. А. Юрша, В. И. Сушко, О. П. Фирсов, О. П. Хруцкий. - N 4491873/04; Заявл. 23.08.88. - Не подлежит опубликованию в открытой печати.

2. А. с. 1711380 СССР, МКИ В 01 D 53/36. Способ приготовления катализатора для очистки отходящих газов /Т. С. Петкевич, Ю. Г. Егиазаров, Л. Я. Мостовая, Т. Л. Сенько, Н. А. Коваленко, О. П. Фирсов, О. П. Хруцкий, И. А. Юрша, В. Н. Ницкая, В. И. Сушко, Л. П. Лосева, В. П. Титов. - N 4756773/04; Заявл. 9.11.89. - Не подлежит опубликованию в открытой печати.

3. А. с. 1824750 СССР, МКИ В 01 D 53/36. Способ очистки от оксида углерода и органических соединений /Т. С. Петкевич, Ю. Г. Егиазаров, А. Г. Платонов, Н. А. Коваленко, Л. Ф. Буганова, Т. А. Шамова. - N 4932258/26; Заявл. 18.03.91. - Не подлежит опубликованию в открытой печати.

4. А.с. 1824749 СССР, МКИ В 01 D 53/36. Способ очистки от оксида углерода и органических соединений /Т.С.Петкевич, Ю.Г.Егиазаров, Л.Ф.Буганова, Н.А.Коваленко.- N 4929401/26; Заявл. 18.03.91. - Не подлежит опубликованию в открытой печати.

5. Положительное решение по заявке. Способ очистки от оксида углерода и органических соединений /Т.С.Петкевич, Ю.Г.Егиазаров, А.Г.Платонов, Л.Ф.Буганова, Н.А.Коваленко, В.В.Лебедев.- N 4929534/26; Заявл. 18.03.91.- Положит.реш. от 06.08.93.

6. Мостовая Л.Я., Коваленко Н.А., Петкевич Т.С., Егиазаров Ю.Г. Изучение систем на основе диоксида титана спектральными методами // Ж.прикл.спектроскопии.- 1993.- т.58, N 5-6.- С.527-531.

7. Petkevich T.S., Mostovaya L.Ya., Yegiazarov Yu.G., Kovalenko N.A. Effect of the support on the copper-titanium oxidation catalysts // New Frontiers in Catalysis: Proc. 10th Int. Congr. on Catal. (Budapest, 1992).- Budapest, 1992.- Part B.- P. 2115-2118.

8. Коваленко Н.А., Петкевич Т.С., Егиазаров Ю.Г. Палладий-титанкальциевый катализатор очистки газовых выбросов // Химические проблемы экологии : Тез.докл. на 15-ом Менделеевском съезде по общей и прикладной химии.- Минск, 1993.- Т. 2.- С.104-105.

9. Мостовая Л.Я., Коваленко Н.А.; Петкевич Т.С., Егиазаров Ю.Г. Изучение состояния меди в системах CuO/TiO_2 и $\text{CuO/TiO}_2(\text{Nb}_2\text{O}_5)$ // Ж.прикл.спектроскопии.- 1994.- т.60, N 5-6.- С.489-493.

10. Коваленко Н.А., Боровков В.Ю., Петкевич Т.С., Егиазаров Ю.Г. Исследование состояния палладия на поверхности носителей на основе диоксида титана методом ИК-спектроскопии диффузного отражения // Кинетика и катализ.- 1995.- т.36, N 4.- С.1-6.

11. Petkevich T.S., Yegiazarov Yu.G., Kovalenko N.A., Buganova L.F. Titania-containing palladium catalysts for outgases purification from organic compounds and CO // Europa-cat II: Book of abstracts of Second Congress on Catalysis (The Netherlands, Maastricht, 1995).- Mec Maastricht, 1995.- P.294.

12. Петкевич Т.С., Коваленко Н.А., Егиазаров Ю.Г. Каталитическая очистка промышленных газовых выбросов от органических соединений и монооксида углерода // Научное обеспечение Республиканской комплексной программы охраны окружающей среды на 1991-1995 гг.: Сб.статей по РНТП 75.02р "Охрана природы".- Минск, 1995.- С.98-100.

Иди

РЭЗЮМЕ

Каваленка Наталля Аляксандраўна

"Фізіка-хімічныя заканамернасці фарміравання актыўнай фазы паладзевых і медных тытанаксідных каталізатараў акіслення CO і арганічных злучэнняў"

Ключавыя словы: аксід вуглероду, акісленне, метал, носьбіт, каталізатар, мадыфікатар, дыаксід тытану.

Аб'ект даследавання: акісленне CO ў прысутнасці паладзевых і медных каталізатараў на аснове дыаксиду тытану.

Мэта працы: устанавленне заканамернасцей фарміравання актыўнай фазы паладзевых і медных тытанаксідных каталітычных сістэм, сінтэзаваных на аснове тытанаксіднага носьбіта, мадыфікаванага пентааксідам ніобію, і распрацоўка высокаэфектыўных, хімічна і тэрмічна стабільных каталізатараў ачысткі адыходзячых газаў прамысловасці ад CO і арганічных злучэнняў.

Устаноўлена, што мадыфікаванне дыаксиду тытана пентааксідам ніобію прыводзіць да ўтварэння электронпразмерных іонаў Ti^{3+} у ўмовах, выключаючых аднаўленчую апрацоўку, і павышае термастабільнасць анатазнай структуры TiO_2 .

З выкарыстаннем шэрагу фізіка-хімічных метадаў (ЭСДА, ЭПР, РФА, РФЭС, ІЧ-спектраскапія адсарбіраванага CO) вывучана прырода актыўных цэнтраў паладзевых і медных каталізатараў на аснове дыаксиду тытану. Паказана, што ў мадыфікаваных каталізатарах нанесены метал праяўляе павышаную здольнасць да аднаўлення ў выніку электроннага пераносу ад іонаў Ti^{3+} да часцінак паладзю і медзі; устаноўлена карэляцыя паміж здольнасцю металу да аднаўлення і яго актыўнасцю ў акісленні CO. Выяўлена, што мадыфікаванне TiO_2 пентааксідам ніобію павышае ўтрыманне слабазвязаных форм адсарбіраваных CO і кіслароду на паверхні паладзій-тытанаксіднага каталізатара і прыводзіць да росту каталітычнай актыўнасці ў акісленні CO.

Паказана, што ўвядзенне сульфату кальцыю і аксідаў PЗЭ у склад мадыфікаванага пентааксідам ніобію TiO_2 зніжае эффект ДУМН у паладзій-тытанаксідных каталізатарах.

Распрацаваны спосабы прыгатавання паладзій-тытанкальцыевага (ПТК-2М) і медзь-тытанкальцыевага (МТК-2) каталізатараў ачысткі адыходзячых газаў прамысловасці ад CO і арганічных злучэнняў. На Дарагабужскім ВА "Минудобрения" прыгатаваны вопытна-прамысловыя партыі распрацаваных каталізатараў, якія прайшлі прамысловыя выпрабаванні на устаноўцы ачысткі адыходзячых газаў Наваполацкага ВА "Полимир" і Гродненскага ВА "Азот" са станоўчымі вынікамі.

РЕЗЮМЕ

Коваленко Наталья Александровна

"Физико-химические закономерности формирования активной фазы палладиевых и медных титаноксидных катализаторов окисления CO и органических соединений"

Ключевые слова: оксид углерода, окисление, металл, носитель, катализатор, модификатор, диоксид титана.

Объект исследования: окисление CO в присутствии палладиевых и медных катализаторов на основе диоксида титана.

Цель работы: установление закономерностей формирования активной фазы палладиевых и медных каталитических систем, синтезированных на основе титаноксидного носителя, модифицированного пентаоксидом ниобия, и разработка высокоэффективных, химически и термически стабильных катализаторов очистки отходящих газов промышленности от CO и органических соединений.

Установлено, что модифицирование диоксида титана пентаоксидом ниобия приводит к образованию электронизбыточных ионов Ti^{3+} в условиях, исключающих восстановительную обработку, и повышает термостабильность анатазной структуры TiO_2 .

С использованием ряда физико-химических методов (ЭСДО, ЭПР, РФА, РФЭС, ИК-спектроскопии адсорбированного CO) изучена природа активных центров палладиевых и медных катализаторов на основе диоксида титана. Показано, что в модифицированных катализаторах нанесенный металл проявляет повышенную способность к восстановлению в результате электронного переноса от ионов Ti^{3+} к частицам палладия и меди; установлена корреляция между способностью нанесенного металла к восстановлению и его активностью в окислении CO. Выяснено, что модифицирование TiO_2 пентаоксидом ниобия повышает содержание слабосвязанных форм адсорбированного CO и кислорода на поверхности палладий-титаноксидного катализатора и приводит к росту его каталитической активности в окислении CO.

Показано, что введение сульфата кальция и оксидов PЗЭ в модифицированный пентаоксидом ниобия TiO_2 снижает эффект ДВМН в палладий-титаноксидных катализаторах.

Разработаны способы приготовления палладий-титанкальциевого (ПТК-2М) и медно-титанкальциевого (МТК-2) катализаторов очистки отходящих газов промышленности от CO и органических соединений. На Дорогобужском ПО "Минудобрения" приготовлены опытные партии разработанных катализаторов, прошедшие промышленные испытания на установках очистки отходящих газов Новополицкого ПО "Полимир" и Гродненского ПО "Азот" с положительным результатом.

SUMMARY

Kovalenko Natalja Alexandrovna

"Physico-chemical regularities of active phase formation of palladium and copper titania catalysts of CO and organic compounds oxidation"

Key words: carbon oxide, oxidation, metal, support, catalyst, promoter, titania.

Subject of investigation: CO oxidation in presence of palladium and copper catalysts based on titania.

The aim of work: determination of active phase formation regularities of palladium and copper catalytic systems synthesized on titania basis promoted by niobium pentoxide and development of effective, chemically and thermally stable catalysts for industrial waste gases purification from CO and organic compounds.

It was established that titania promotion by niobium pentoxide lead to electron-excess Ti^{3+} ions formation in the conditions excluding the reduction treatment, and enhance the thermal stability of TiO_2 anatase structure.

Active sites' nature of palladium and copper catalysts based on titania has been studied using a number of physical chemical methods (ESR, XRD, XPS, VIS-UV/DR-spectroscopy, IR-spectroscopy of adsorbed CO). It was shown that the supported metal in promoted catalysts show enhanced reduction ability as a result of electron transfer from Ti^{3+} ions to palladium and copper particles. The correlation between reduction ability of supported metal and its activity in CO oxidation has been established. It was found that TiO_2 promotion by niobium pentoxide increases the content of weak-bounded forms of adsorbed CO and oxygen on surface of palladium-titania catalysts and their catalytic activity in CO oxidation.

It was shown that introduction of calcium sulfate and RE oxides into promoted by niobium pentoxide TiO_2 decreases the DIMS effect in palladium-titania catalysts.

The preparation methods of palladium-titania-calcium and copper-titania-calcium catalysts for industrial waste gas purification from CO and organic compounds has been developed. The experimental batches of developed catalysts were prepared in Dorogobuzh PO "Minudobreniya" that successfully passed industrial tests on waste gas purification plants of Novopolotsk PO "Polymir" and Grodno PO "Azot".