

МНОГОКОМПОНЕНТНЫЕ ЦЕРИЙСОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Диоксид церия и материалы на его основе, выступающие в качестве катализаторов или носителей активных частиц, представляют особый интерес для решения проблем экологического катализа.

Многокомпонентные твердые растворы на основе кристаллической решетки диоксида церия широко применяются в процессах каталитического окисления метана, оксидов азота, сажи, монооксида углерода и т.д.

Наиболее распространенным методом получения нанодисперсного диоксида церия является метод осаждения, в котором осадителями выступают гидроксид аммония, карбонат аммония и мочевины. В зависимости от природы осадителя физико-химические свойства синтезируемого материала могут существенно отличаться.

Носитель диоксид церия получали осаждением гидроксида церия с последующим термолизом. В качестве осадителей применялись гидроксид аммония и карбонат аммония. Осаждение проводили до $\text{pH} = 6-7$ и $\text{pH} = 10-11$, соответственно, для карбонатного и гидроксидного осадительных агентов. Осадки фильтровали, тщательно отмывали, сушили при 100°C в течение 20 часов, прокаливании при 550°C в течение 2 ч.

Синтез многокомпонентных катализаторов, в которых дополнительным компонентом являлись ионы Mn^{2+} , Sn^{2+} , Zr^{4+} , Bi^{3+} , проводили методом соосаждения гидроксидов выбранных металлов. Разбавленные растворы гидроксидов металлов смешивали в соотношении, выбранном условиями эксперимента. Осаждение проводили раствором гидроксида аммония и карбонатом аммония. Полученный осадок отстаивали в течение 1 ч, фильтровали, промывали дистиллированной водой. Образовавшейся золь сушили при температуре 100°C в течение 20 часов и прокаливали при температуре 550°C в течение 2 часов (скорость подъема температуры составляла $5^\circ\text{C}/\text{мин}$).[1]

Согласно данным просвечивающей микроскопии, синтезированные образцы диоксида церия представляют собой нанодисперсные порошки, состоящие из наночастиц и их агломератов, средний размер которых составляет 7-10 нм. Частицы обладают формой близкой к пластинчатой. Многокомпонентные катализаторы состоят также из наночастиц, со средним размером от 7 до 20 нм.

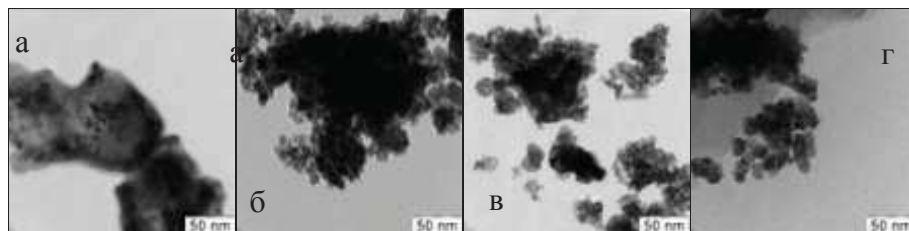


Рисунок 1. ПЭМ-снимки, синтезированных твердых растворов на основе кристаллической решетки CeO_2

(а – $\text{CeO}_2\text{-MnO}_x\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ($l_{\text{cp}}=10\text{-}12$ нм); б – $\text{CeO}_2\text{-MnO}_x$ ($l_{\text{cp}}=7\text{-}10$ нм); в – $\text{CeO}_2\text{-MnO}_x\text{-ZrO}_2\text{-SnO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ($l_{\text{cp}}=10\text{-}15$ нм); г – $\text{CeO}_2\text{-MnO}_x\text{-ZrO}_2$ ($l_{\text{cp}}=10\text{-}12$ нм))

Элементный состав (мас.%) определяли методом энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) на приборе X-MAXINCA ENERGY (Oxford Instruments, Великобритания). По результатам элементного анализа, проведенного методом ЭДС, соотношение металлов в полученных катализаторах соответствует заданному условиям эксперимента. Методом низкотемпературной адсорбции азота на приборе NOVA 1200e (Quantachrome, США) определяли пористую структуру образцов (удельная поверхность, общий объем пор). Непосредственно перед измерением образцы массой 0.2 – 0.3 г дегазировали в вакууме при остаточном давлении $P < 10$ мм рт. Ст. при температуре 200 °С в течение 4 ч. Удельную поверхность образцов рассчитывали по уравнению БЭТ, общий объем пор определяли при $P/P_s = 0.95$. Синтезированные катализаторы обладают мезопористой структурой с удельной площадью поверхности 50-95 м²/г.

По данным рентгенофазового анализа, синтезированные материалы образуют твердые растворы на основе кристаллической решетки диоксида церия (Рисунок 2). Стоит отметить, что на рентгене присутствуют пики, характерные только для CeO_2 .

Многокомпонентные катализаторы на основе кристаллической решетки диоксида церия, а также нанодисперсный диоксид церия проявляют высокую каталитическую активность в реакции окисления СО и CH_4 . Температуры 90%-ной конверсии метана на полученных катализаторах составила 520-630°С, а в процессе окисления монооксида углерода – 380-460°С. [2]

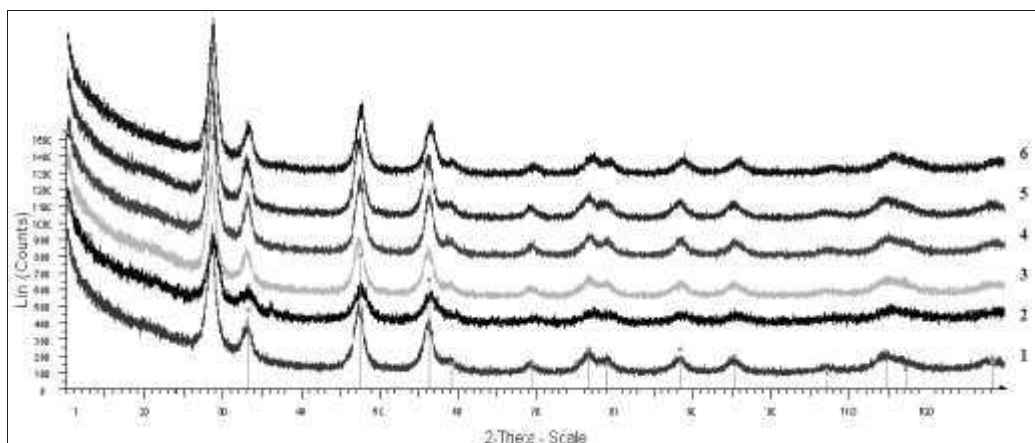


Рисунок 2. Рентгенограммы полученных твердых растворов (1 – $\text{CeO}_2\text{-MnO}_x\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (Ce – 80%); 2 – $\text{CeO}_2\text{-MnO}_x$; 3 – $\text{CeO}_2\text{-MnO}_x\text{-SnO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$; 4 – $\text{CeO}_2\text{-MnO}_x\text{-ZrO}_2\text{-SnO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$; 5 – $\text{CeO}_2\text{-MnO}_x\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (Ce – 70%); 6 – $\text{CeO}_2\text{-MnO}_x\text{-ZrO}_2$)

Синтезированные катализаторы могут применяться в качестве катализаторов окисления СО и метана или носителей активных частиц благородных металлов.

ЛИТЕРАТУРА

1.Либерман Е.Ю., Клеусов Б.С., Конькова Т.В., Михайличенко А.И. Каталитическая активность наноструктурированного MnO_x - CeO_2 в реакции окисления монооксида углерода - Химическая промышленность сегодня, 2011, № 6, с. 6 – 13.

2.Либерман Е.Ю., Клеусов Б.С., Наумкин А.В., Загайнов И.В., Конькова Т.В., Симакина Е.А., Изотова А.О., Термическая стабильность и каталитическая активность высокодисперсных материалов MnO_x – CeO_2 и MnO_x – ZrO_2 – CeO_2 в реакции окисления монооксида углерода. Перспективные материалы, 2020, № 9, с. 75-87