

П.И.Кириенко, О.В.Ларина, С.А.Соловьев

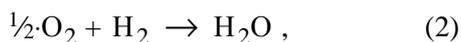
## ВЛИЯНИЕ ДОПАНТОВ ( $\text{Na}^+$ , $\text{La}^{3+}$ ) И ВТОРИЧНОГО НОСИТЕЛЯ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{ZrO}_2$ ) В СОСТАВЕ СТРУКТУРИРОВАННЫХ ПАЛЛАДИЙ-ОКСИДНОКОБАЛЬТОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ИХ АКТИВНОСТЬ В ПРОЦЕССЕ ИЗБИРАТЕЛЬНОГО ГИДРИРОВАНИЯ $\text{O}_2$ В ПРИСУТСТВИИ $\text{NO}$

Допирование катионами натрия и лантана катализатора Pd–Co/кордиерит приводит к повышению его активности в реакции гидрирования кислорода в присутствии  $\text{NO}$ . Это может быть обусловлено образованием активных центров, характеризующихся большей реакционной способностью в окислительно-восстановительных процессах вследствие образования фаз совместных оксидов кобальта и натрия или лантана, а также дополнительных кислородных вакансий. Показано, что использование вторичного носителя ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ) способствует повышению активности катализатора Pd–Co–La/кордиерит.

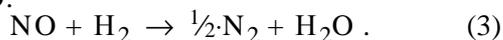
**ВВЕДЕНИЕ.** В промышленном процессе синтеза гидроксиламинсульфата используют оксид азота (II), который получают путем окисления аммиака кислородом на платиновом катализаторе [1]. Непрореагировавший кислород участвует в побочной реакции



которая уменьшает выход целевого продукта. Поэтому удаление остаточного кислорода осуществляют путем каталитического гидрирования:



что позволяет снизить концентрацию  $\text{O}_2$  на 70—75 % от исходной величины. Одновременно с реакцией (2) возможно протекание нежелательной реакции восстановления монооксида азота  $\text{NO}$ :



Процесс очистки технологического газа от примеси кислорода в существующих промышленных схемах производства гидроксиламинсульфата осуществляют при температуре 280—320 °С в присутствии гранулированного катализатора на основе оксидов серебра (5—6 % мас.), марганца, кобальта, хрома и железа, нанесенных на оксид алюминия [2, 3]. Такой катализатор характеризуется удовлетворительной активностью и избирательностью в процессе гидрирования  $\text{O}_2$  в присутствии  $\text{NO}$ . Однако он термически недостаточно стабилен [4], а также создает высокое газодинамическое сопротивление. В модер-

низированных технологических схемах синтеза гидроксиламинсульфата процесс очистки от кислорода предполагается проводить при более высоких температурах (400—550 °С), что позволит сместить равновесие реакции (1) в сторону образования монооксида азота и снизить содержание  $\text{NO}_2$  в синтез-газе [5]. Поэтому описанный выше гранулированный катализатор не пригоден для использования в указанных условиях вследствие недостаточной термической устойчивости.

Альтернативой промышленному гранулированному контакту могут быть разработанные нами структурированные металлоксидные катализаторы, содержащие 0.1 % мас. палладия [6—8]. В настоящей работе было изучено влияние промоторов ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{La}^{3+}$ ) и вторичного носителя ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ) на активность катализаторов Pd/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>–(La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)/кордиерит в процессе гидрирования кислорода в присутствии  $\text{NO}$ .

Известно, что путем введения катионов щелочных металлов в структуру оксидов 3d-металлов [9, 10] и перовскитоподобных оксидов [11, 12], содержащих переходные и редкоземельные металлы, можно регулировать окислительно-восстановительные характеристики оксидных композиций за счет образования дополнительных кислородных вакансий, что увеличивает их активность в реакциях с участием молекулярного кислорода. В работе [13] также показано, что добавление натрия в состав Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ингибирует реакцию (1). В настоящей статье приведены результаты исследования влияния добавки на-

**Результаты исследования катализаторов в процессе избирательного восстановления кислорода в присутствии NO**

Обра- зец	Состав активной фазы катализатора, нанесенной на кордиерит	Катализатор	Конверсия кислорода, %				
			350 °C	400 °C	450 °C	500 °C	550 °C
1	0.1%Pd/3%Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Pd-Co	63.0	65.0	71.0	79.0	81.0
2	0.1%Pd/3%Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> —0.4%La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pd-Co-La	87.5	90.2	91.5	93.4	93.4
3	0.1%Pd/2.9%Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> —0.1%Na <sub>2</sub> O	Pd-Co-01Na	65.4	86.1	90.6	92.8	93.6
4	0.1%Pd/2.7%Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> —0.3%Na <sub>2</sub> O	Pd-Co-Na	67.6	88.5	89.4	91.8	93.1
5	0.1%Pd/2.7%Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> —0.4%La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> —0.3%Na <sub>2</sub> O	Pd-Co-La-Na	69.0	84.0	88.0	90.0	91.0
6	0.1%Pd/3%Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> —0.4%La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /5%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pd-Co-La/Al	93.0	92.0	95.0	97.0	97.0
7	0.1%Pd/3%Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> —0.4%La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /5%ZrO <sub>2</sub>	Pd-Co-La/Zr	95.0	97.0	96.0	95.0	93.0
8	0.1%Pd/2.7%Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> —0.3%Na <sub>2</sub> O/5%ZrO <sub>2</sub>	Pd-Co-Na/Zr	63.9	88.5	94.6	95.7	95.7

трия на структурные характеристики Pd-Co- и Pd-Co-La-катализаторов и их активность в процессе избирательного гидрирования кислорода в присутствии NO.

Одним из способов повышения активности катализаторов на керамических носителях с невысокой удельной поверхностью является нанесение на них вторичного носителя с развитой пористой структурой, что приводит к увеличению дисперсности фазы активного компонента [14, 15]. Однако использование вторичного носителя не всегда обеспечивает повышение активности катализатора [16], что может быть связано с его влиянием как на фазовый состав, так и на функциональные свойства каталитического покрытия. Поэтому нами было изучено влияние вторичного носителя (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и ZrO<sub>2</sub>) на свойства исследованных катализаторов.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.** В качестве носителя катализаторов использовали керамические блоки сотовой структуры из синтетического кордиерита (2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2MgO·5SiO<sub>2</sub>), основные характеристики которых описаны в работе [15]. На их поверхности формировали покрытие из вторичного носителя в виде Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> или ZrO<sub>2</sub> (5 % мас.) путем пропитки керамических блоков по влагоемкости водными растворами солей Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O или ZrOCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O, последующими высушиванием на воздухе при температуре 110 °C и прокаливанием при 600 °C. Ниже приведены значения удельной поверхности (S<sub>уд</sub>) исходного и покрытого вторичным носи-

телем блока из кордиерита:

Носитель	Кордиерит	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / кордиерит	ZrO <sub>2</sub> / кордиерит
S <sub>уд</sub> , м <sup>2</sup> /г	0.45	5.0	4.5

Активный слой формировали, пропитывая блочные носители растворами солей в следующей последовательности: Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O или ее смесь с солями La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, NaNO<sub>3</sub>; Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, с последующими высушиванием на воздухе при температуре 110 °C и прокаливанием при 600 °C. Составы приготовленных для исследования образцов приведены в таблице.

Образцы катализаторов испытывали в модельной реакционной смеси, содержащей (% об.): O<sub>2</sub> – 1.0, H<sub>2</sub> – 2.0, NO – 9.5, Ar – остальное. Использовали фрагмент каталитического блока диаметром 8 мм и высотой 10 мм (вес – 0.33 г). Опыт проводили в установке проточного типа при объемной скорости газового потока 15000 ч<sup>-1</sup>. Анализ компонентов и продуктов реакции — хроматографический: колонки СаА для определения H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, NO, N<sub>2</sub> и Полисорб-1 — для N<sub>2</sub>O. Активность катализаторов характеризовали конверсией кислорода.

Удельную поверхность определяли хроматографическим методом по тепловой десорбции азота на приборе ГХ-1. Использовали газовую смесь, содержащую 5 % об. N<sub>2</sub> в гелии.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили с использованием дифрактометра Bruker AXS GmbH D8 Advance (CuK<sub>α</sub>, λ = 0.15184 нм). Область когерентного рассеивания (ОКР) расчи-

тывали по формуле Шеррера [17]. Для исследования методом РФА образцы готовили путем упаривания растворов азотнокислых солей элементов, высушиванием (110 °С) и прокаливанием (600 °С) на воздухе, с последующим нанесением палладия и такой же термической обработкой.

Катализаторы исследовали методом электронной спектроскопии диффузного отражения (ЭСДО) в области спектра 200—700 нм на приборе Specord M40.

**ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.** В таблице представлены результаты исследования активности катализаторов в процессе избирательного гидрирования кислорода в присутствии NO. Введение оксида лантана в состав Pd-Co-катализатора вызывает существенное увеличение конверсии кислорода (образцы 1 и 2). Добавка натрия в количестве 0.1 % мас. (в пересчете на Na<sub>2</sub>O) приводит к увеличению активности Pd-Co-катализатора при температурах выше 400 °С (образцы 1, 3 и 4). При повышении содержания натрия в составе катализатора до 0.3 % мас. дальнейшего увеличения активности не наблюдается (образцы 3 и 4). Вместе с тем с введением добавки щелочного металла (0.3 % мас.) в состав Pd-Co-катализатора, модифицированного La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, существенно снижается его активность в интервале 350—400 °С (образцы 2 и 5).

Влияние добавки натрия на структурные характеристики Pd-Co- и Pd-Co-La-катализаторов можно проанализировать, используя данные рентгеновской дифракции (рис. 1). При введении натрия в состав Pd-Co-катализатора наблюдается появление рефлексов, свидетельствующих об образовании бинарных оксидов натрия и кобальта Na<sub>0.6</sub>CoO<sub>2</sub> (2θ, град = 32.62, 37.16, 38.42, 46.38, 53.99, 58.85, 66.23) и Na<sub>0.73</sub>CoO<sub>2</sub> (2θ, град = 32.85, 36.58, 40.26, 44.51, 49.97, 50.19, 63.69, 65.85) при одновременном угасании рефлексов (2θ, град = 31.35, 36.90, 44.90, 59.40, 55.90, 59.40), отвечающих Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Можно предположить, что образование новых фаз приводит к возрастанию активности Pd-Co-Na-катализатора по сравнению с Pd-Co. Обращает на себя внимание, что образование высокодисперсной новой фазы сопровождается увеличением ОКР оксида кобальта (от 47 до 63 нм).

На дифрактограммах Pd-Co-La-Na-ката-

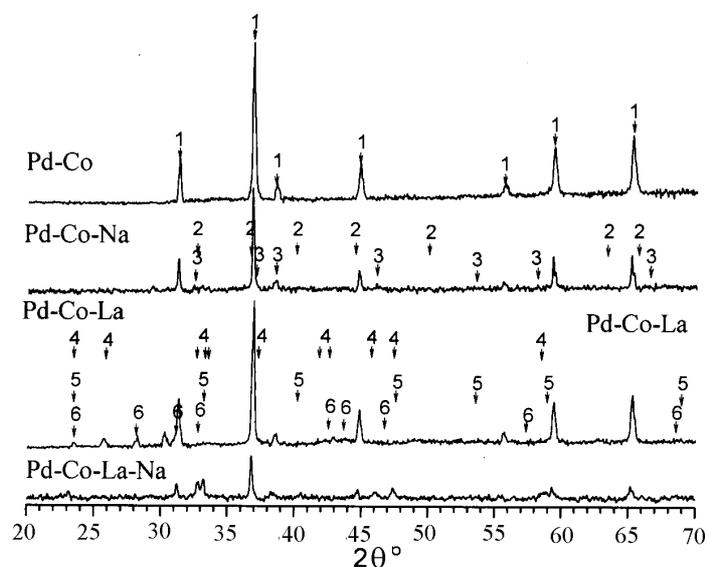


Рис. 1. Дифрактограммы каталитических композиций. Перечень идентифицированных фаз: 1 — Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; 2 — Na<sub>0.73</sub>CoO<sub>2</sub>; 3 — Na<sub>0.6</sub>CoO<sub>2</sub>; 4 — La<sub>4</sub>Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; 5 — LaCoO<sub>3</sub>; 6 — La<sub>2</sub>CoO<sub>4</sub>.

лизатора (рис. 1, кривые 3,4) наблюдается угасание интенсивности пиков, отвечающих бинарным оксидам лантана и кобальта — La<sub>4</sub>Co<sub>3</sub>O<sub>10</sub> (2θ, град = 23.3, 25.59, 32.34, 32.69, 33.00, 37.26, 41.97, 42.25, 45.6, 47.16, 59.13), LaCoO<sub>3</sub> (2θ, град = 3.27, 33.14, 40.88, 47.57, 53.6, 59.2, 69.56) и La<sub>2</sub>CoO<sub>4</sub> (2θ, град = 28.2, 31.26, 32.49, 42.76, 43.69, 46.74, 57.50, 68.4), с наличием которых может быть связана более высокая активность Pd-Co-La-катализатора по сравнению с Pd-Co [8]. И в этом случае образование высокодисперсной рентгеноаморфной фазы, включающей катионы кобальта, лантана и натрия, сопровождается увеличением ОКР кристаллитов кобальта в каталитической композиции Pd-Co-La от 46 до 67 нм.

На рис. 2 приведены результаты исследования синтезированных катализаторов методом ТПВВ. В спектрах ТПВВ Pd-Co-катализатора (кривая 1) присутствуют два пика с T<sub>1max</sub> = 210 °С и T<sub>2max</sub> = 370 °С. После введения модифицирующей добавки натрия наблюдается сдвиг в область более низких температур как низкотемпературного (185 °С), так и высокотемпературного (320 °С) пика. Низкотемпературный пик характеризует восстановление слабосвязанного кислорода, который в условиях эксперимента, по видимому, не является ответственным за протекание каталитической реакции в интервале тем-

ператур 350—550 °С. Увеличение площади под кривой в области высокотемпературного пика (320 °С) (кривая 3) может свидетельствовать об увеличении лабильности и концентрации кислорода в структуре каталитической композиции Pd-Co за счет образования новых фаз и кислородных вакансий после введения натрия, что обуславливает более высокую активность Pd-Co-Na-катализатора по сравнению с Pd-Co.

В спектре ТПВВ Pd-Co-La-катализатора также присутствуют два пика: низкотемпературный (190 °С) и высокотемпературный (380 °С). При допировании этого катализатора натрием наблюдается сдвиг в область более высоких температур как низкотемпературного (240 °С), так и высокотемпературного (490 °С) пика (рис. 2,

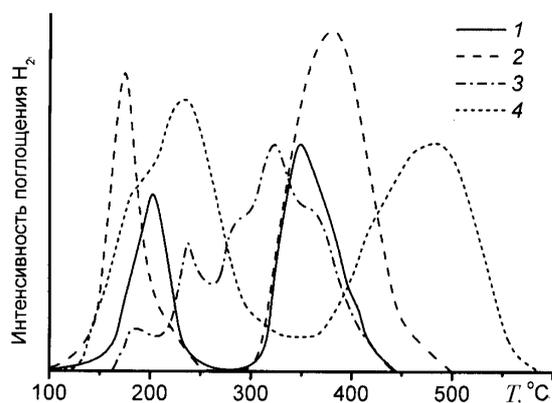


Рис. 2. Профили температурных зависимостей восстановления водородом катализаторов: 1 — Pd-Co; 2 — Pd-Co-La; 3 — Pd-Co-Na; 4 — Pd-Co-La-Na.

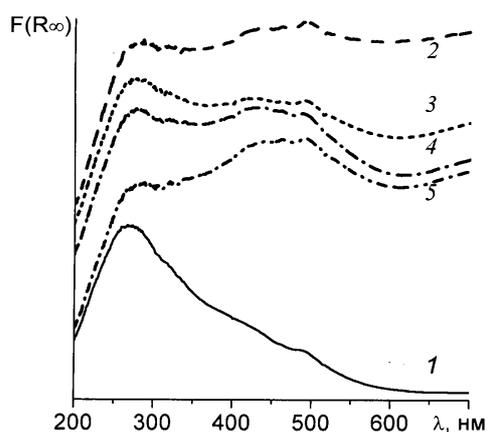


Рис. 3. Спектры диффузионного отражения в УФ и видимой областях кордиерита (1) и катализаторов: 2 — Pd-Co; 3 — Pd-Co-La; 4 — Pd-Co-Na; 5 — Pd-Co-La-Na.

кривые 2, 4). Этим можно объяснить более низкую активность Pd-Co-La-Na-катализатора в исследуемом процессе по сравнению с Pd-Co-La.

Из спектров диффузного отражения в УФ-видимой области (рис. 3) видно, что интенсивность полос, отвечающих более окисленному состоянию кобальта (280—300 и 430—450 нм) [18], для катализаторов Pd-Co-La и Pd-Co-Na выше, чем для образца Pd-Co-La-Na, сопоставимых с их интенсивностью для образца Pd-Co. Также для катализаторов Pd-Co и Pd-Co-La-Na интенсивность полос 490—510 нм, отвечающих менее окисленному состоянию кобальта, несколько выше, чем интенсивность полос 280—300 и 430—450 нм.

Таким образом, снижение активности Pd-Co-La-катализатора после допирования натрием может быть обусловлено меньшей подвижностью кислорода в Pd-Co-La-Na-катализаторе по сравнению с Pd-Co-La-катализатором, что согласуется с результатами ТПВВ.

Палладий может внедряться в структуру сложного лантан-кобальтового оксида, что обеспечивает увеличение активности образовавшейся композиции в окислительно-восстановительных реакциях [19, 20]. Возможно, присутствие натрия препятствует встраиванию палладия в структуру лантан-кобальтового оксида, поскольку натрий также способен занимать вакантные позиции. Это может приводить к его агрегации на поверхности оксидной композиции, уменьшению количества окислительно-восстановительных центров, включающих палладий, и снижению скорости реакции гидрирования кислорода. Подобное наблюдалось в работе [21], в которой было установлено, что введение добавки натрия в состав каталитической системы Pt/ZSM-5 вызывает снижение дисперсности платинового металла в катализаторе, поскольку натрий занимает вакансии в структуре цеолита, куда может встраиваться платина.

Вторичный носитель в виде оксидов алюминия или циркония увеличивает активность каталитической композиции Pd-Co-La, нанесенной на керамическую блочную матрицу из кордиерита, в реакции гидрирования кислорода (таблица, образцы 2, 6, 7). Это может быть обусловлено увеличением удельной поверхности каталитической композиции и повышением дисперсности активных компонентов. Некоторое от-

личие в активности катализаторов с вторичным носителем различной природы ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ) может быть связано с проявлением эффекта сильного взаимодействия активный компонент—вторичный носитель, как наблюдали в работе [16]. С другой стороны, вторичный носитель не оказывает заметного влияния на активность композиции Pd–Co–Na (таблица, образцы 4,8). По-видимому, увеличение удельной поверхности нивелируется эффектом сильного взаимодействия активный компонент—вторичный носитель, которое усиливает присутствие модифицирующей добавки с ярко выраженными основными свойствами. Подобное влияние наблюдали для композиций  $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ : при введении модифицирующей добавки щелочной природы (Na или Li) происходил рост кристаллитов меди, уменьшение поверхности катализатора и снижение его активности в реакции окисления CO [22—24].

Таким образом, введение катионов Na или Ln в состав палладий-оксиднокобальтовой каталитической композиции приводит к повышению ее активности в процессе гидрирования кислорода в присутствии оксида азота (II). Причиной этого может быть образование фаз совместных оксидов кобальта и натрия или лантана, а также дополнительных кислородных вакансий. Вторичный носитель ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ) увеличивает активность катализатора Pd–Co–La/кордиерит.

**РЕЗЮМЕ.** Допування катіонами натрію і лантану катализатора Pd–Co/кордіерит сприяє підвищенню його активності у реакції гідрування кисню в присутності NO. Це може бути обумовлене утворенням активних центрів, які характеризуються більшою реакційною здатністю в окисно-відновних умовах у результаті утворення фаз спільних оксидів кобальту і натрію або лантану, а також додаткових кисневих вакансій. Показано, що використання вторинного носія ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ) сприяє підвищенню активності катализатора Pd–Co–La/кордіерит.

**SUMMARY.** Doping of Pd–Co/cordierite catalyst with sodium and lanthanum cations increases its activity in oxygen hydrogenation in NO presence. This may be caused by formation of active sites with higher reactivity in the redox processes because of the formation of combined oxide phases of cobalt and sodium or lanthanum, as well as the additional oxygen vacancies. It is shown

that second supports ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ) promote the activity of Pd–Co–La/cordierite catalyst.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Герасименко В.И., Огарков А.А., Ардамаков С.В. и др. // Рос. хим. журн. -2006. -Л. -Вып. 3. -С. 64—71.
2. Пат. № 892763, Российская Федерация, МПК В01J 023/84, В01J023/50, В01J037/00. -Опубл. 10.08.99.
3. Пат. № 2161533, Российская Федерация, МПК В01J 023/58, В01J023/656, В01J023/89, В01J037/04, В01D053/56, В01D053/94. -Опубл. 10.01.2001.
4. Бунина Р.В., Сазонова И.С., Мороз Э.М. и др. // Сиб. хим. журн. -1992. -Вып. 4. -С. 134—138.
5. Справочник азотчика / Под ред. Н.М.Жайворонкова. -М.: Химия, 1987.
6. Пат. № 45633, Украина, МНК В01J 23/76. -Опубл. 25.11.2009; Бюл. № 22.
7. Кириенко П.И., Соловьев С.А. // Теорет. и эксперимент. химия. -2009. -45, № 4. -С. 253—256.
8. Соловьев С.А., Кириенко П.И. // Катализ в промышленности. -2010. -№ 4. -С. 13—19.
9. Ohnishi C., Asano K., Iwamoto S. et al. // Catal. Today. -2007. -120, № 2. -P. 145—150
10. Doheim M.M., Hanafy S.A., El-Shobaky G.A. // Mater. Lett. -2002. -55, № 5. -P. 304—311.
11. Mizusaki J., Tagawa H., Naraya K., Sasamoto T. // Solid State Ionics. -1991. -49, № 1. -P. 111—118.
12. Недилько С.А., Фесич И.В., Дзязько О.Г. и др. // Теорет. и эксперимент. химия. -2011. -47, № 3. -P. 174—178.
13. Yentekakisa I.V., Telloub V., Botzolakib G., Rapakousios I.A. // Appl. Catal. B. -2005. -56, № 3. -P. 229—239.
14. Cybulski A., Moulijn J.A. Structure catalysts and reaction (second ed.). -New York: Taylor & Francis Group, LLC, 2006.
15. Соловьев С.А., Курилец Я.П., Орлик С.Н. // Теорет. и эксперимент. химия. -2003. -39, № 1. -С. 50—54.
16. Соловьев С.А., Кириенко П.И., Швец А.В. // Укр. хим. журн. -2010. -76, № 12. -С. 86—91.
17. Hammond C. The basics of crystallography and diffraction. -London: Oxford, 1997.
18. Яцимирський В.К., Олексенко Л.П., Луценко Л.В. // Укр. хим. журн. -2003. -69, № 8. -С. 94—99.
19. Twagirashema I., Frere M., Gengembre L. et al. // Top. Catal. -2007. -42/43, № 1–4. -P. 171—176.
20. Twagirashema I., Engelmann-Pirez M., Frere M. et al. // Catal. Today. -2007. -119. -P. 100—105.
21. Machida M., Watanabe T. // Appl. Catal. B. -2004. -52, № 4. -P. 281—286.
22. El-Shobaky G.A., El-Nabarawy T., Fagal G.A. // Appl. Catal. -1989. -52, № 1. -P. 33—40.
23. El-Shobaky G.A., Radwan F.M., Turky A.E.-M., Abd A. // Adsorpt. Sci. Technol. -2000. -18, № 9. -P. 799—811.
24. Mokhtar M., El-Shobaky H.G., Ahmed A.S. // Colloids Surf. A. -2002. -203, № 1–3. -P. 205—215.