

РАЗМЕРНЫЕ ЭФФЕКТЫ В КАТАЛИЗЕ НАНОЧАСТИЦАМИ МЕТАЛЛОВ

Валерий Иванович Бухтияров

Институт катализа им. Г.К. Борескова

630090 Новосибирск, Россия

тел./fax: +7-(383)-330-67-71/3308-356

e-mail: vib@catalysis.ru

Содержание

- **НАНОТЕХНОЛОГИИ, НАНОМАТЕРИАЛЫ И КАТАЛИЗ (сто лет вместе)**
- **Размерные эффекты в катализе (примеры исследований):**
 - ✓ **низкотемпературное окисление CO на наноразмерных частицах золота**
 - ✓ **окисление метана на Pt/Al₂O₃ катализаторах**
 - ✓ **гидрообессеривание дизельной фракции на на биметаллических сульфидных катализаторах**
- **Заключение и направления развития**

Переход к наноразмерному состоянию вещества приводит к появлению уникальных свойств, которые могут быть использованы при развитии новых материалов и технологий, называемых **НАНОМАТЕРИАЛАМИ** и **НАНОТЕХНОЛОГИЯМИ**

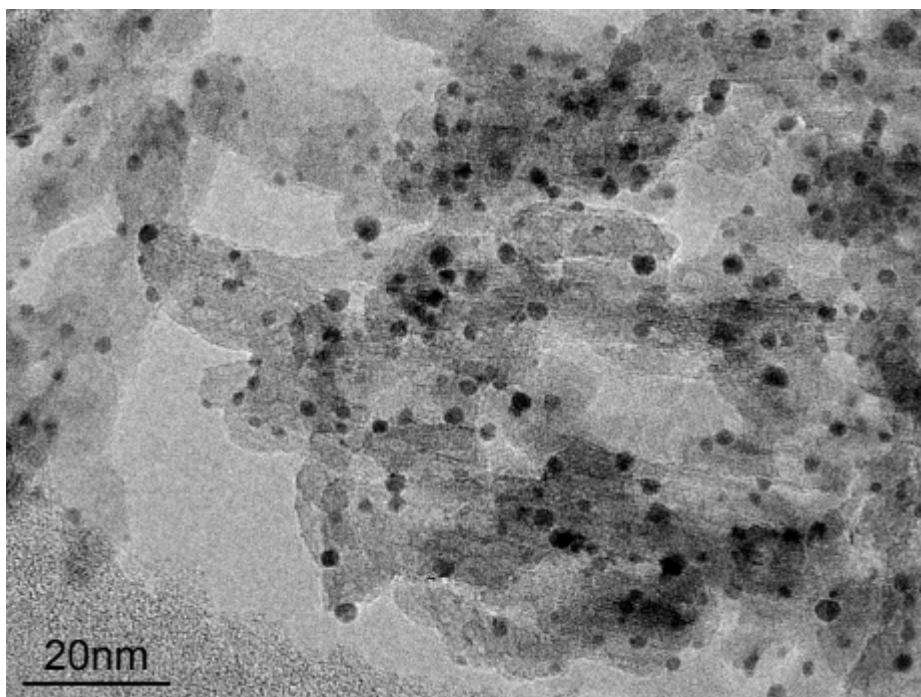
Не только физические свойства, но и реакционная способность вещества в наноразмерном состоянии будет отличаться от его массивных аналогов.

Это создает основу для создания новых функциональных наноматериалов таких как химические сенсоры, **КАТАЛИЗАТОРЫ**, адсорбенты, мембраны, наполнители и т.п.

Почему катализаторы?

- ✓ **90%** процессов переработки нефтяного, химического и нефтехимического сырья, производства химических продуктов и материалов – каталитические
- ✓ Каталитические технологии лежат в основе большинства технологий защиты окружающей среды и производства энергии
- ✓ **Производство катализаторов в России составляет 100 тыс. тонн ежегодно (в денежном выражении – 7-9 млрд. руб. в год)**
- ✓ **С помощью катализаторов производится около 15 % валового продукта РФ (в США ~ 35%)**

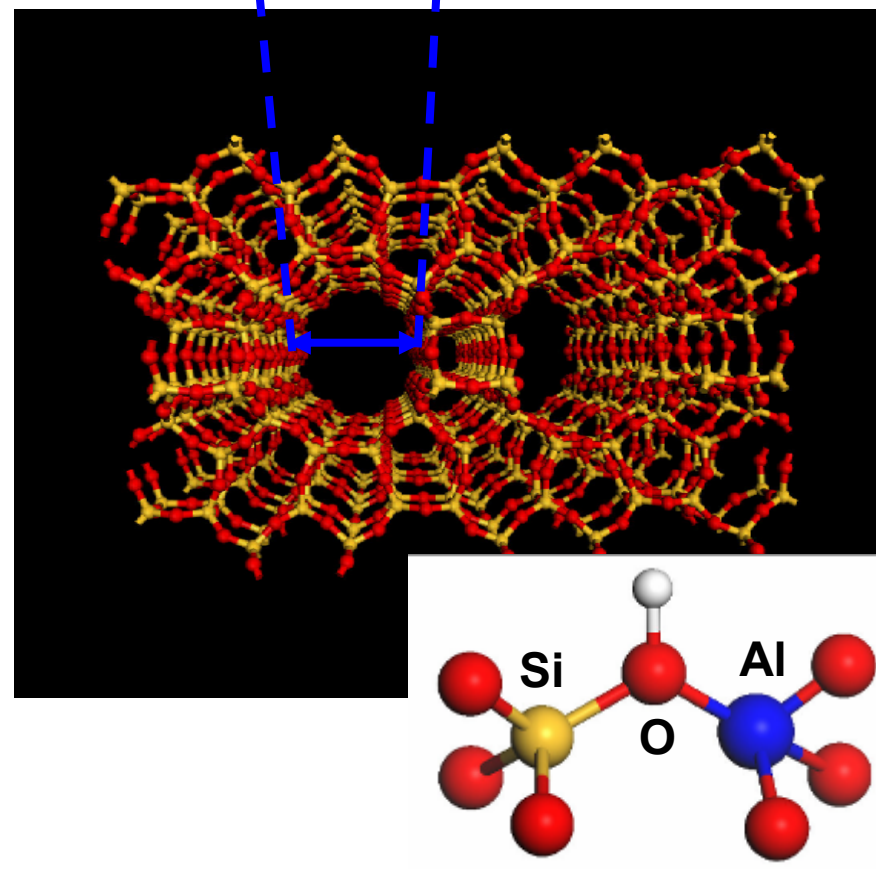
Pt (Pd, Rh)/Al₂O₃, C, и т.п.



- Очистка выхлопных газов автомобилей;
- Реформинг бензиновой фракции;
- Водород-, метанольные ТЭ....

Цеолиты

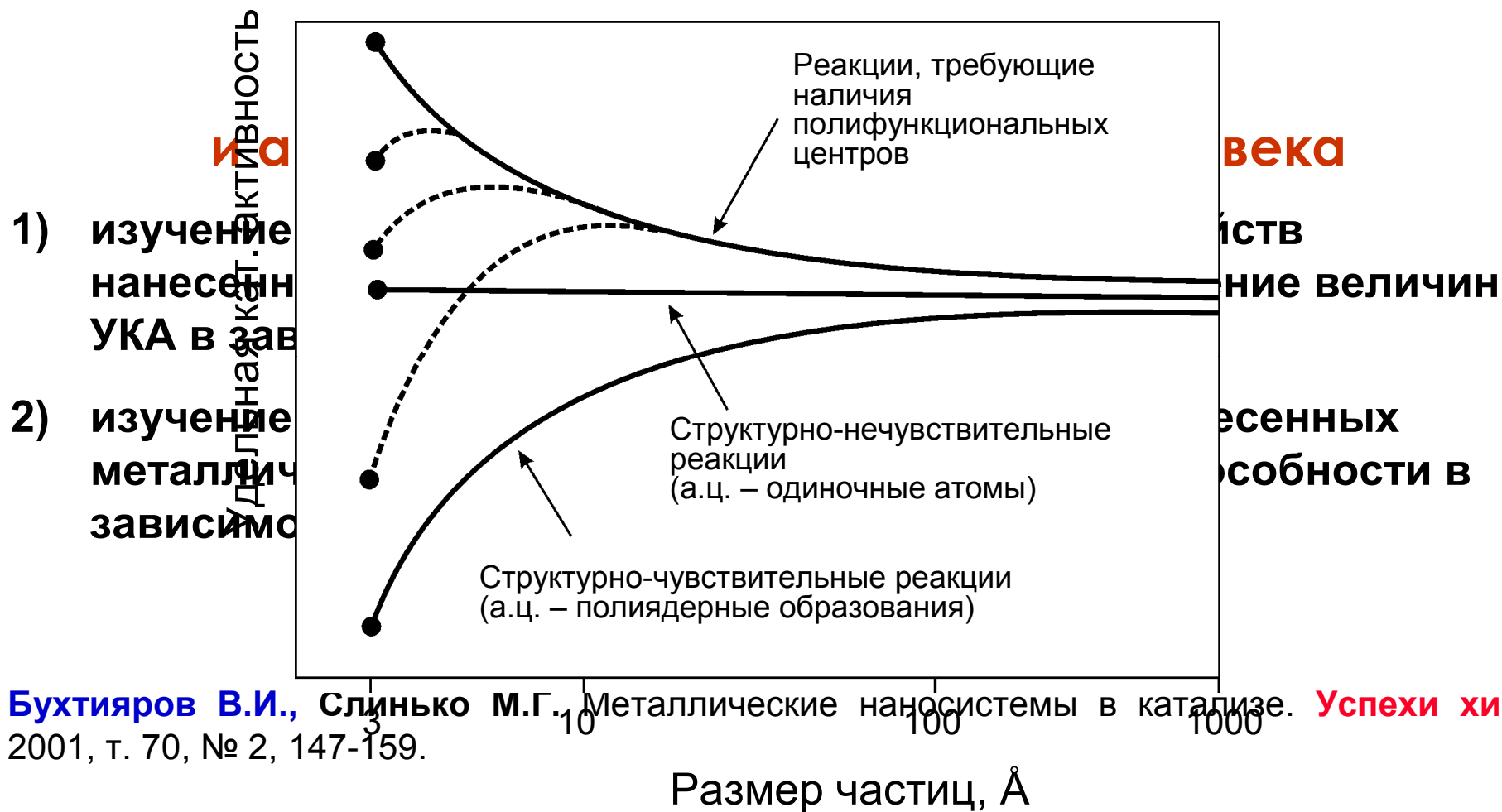
6-12 Å



- Каталитический крекинг;
- Нефтехимический синтез....

РАЗМЕРНЫЕ ЭФФЕКТЫ В КАТАЛИЗЕ НА МЕТАЛЛАХ

известны с момента открытия Бударом структурно чувствительных и структурно нечувствительных реакций



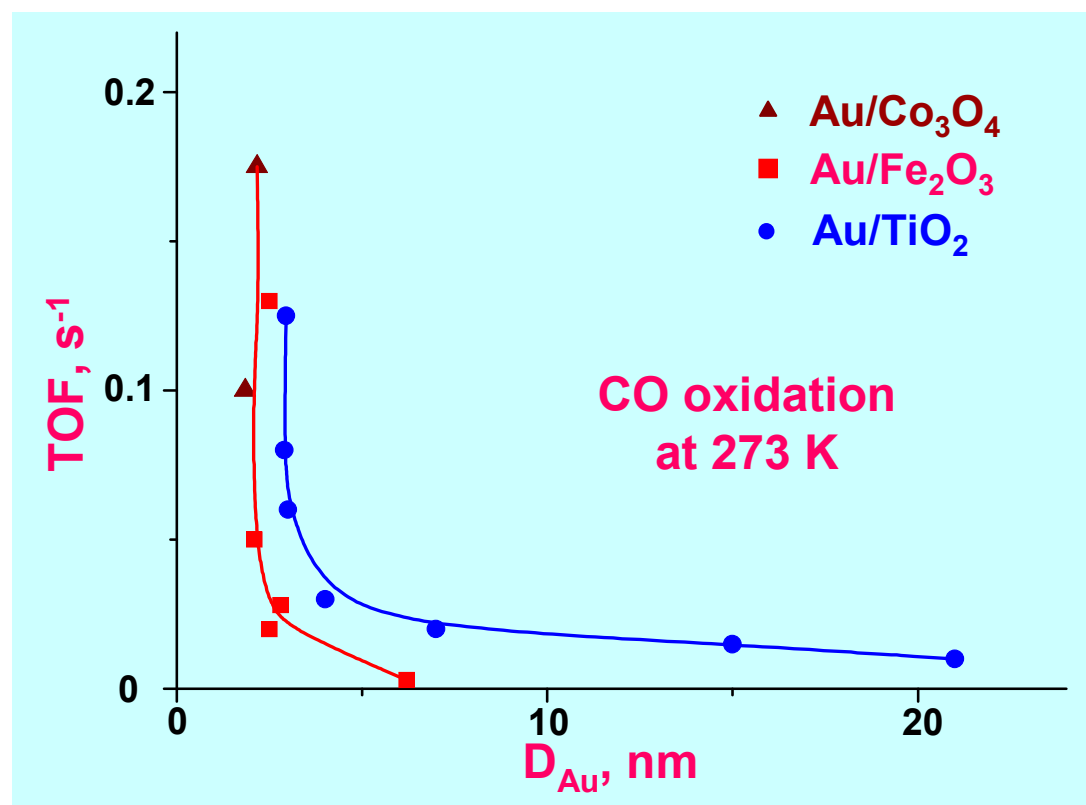
1. Бухтияров В.И., Слинько М.Г. Металлические наносистемы в катализе. *Успехи химии*, 2001, т. 70, № 2, 147-159.

Содержание

- **НАНОТЕХНОЛОГИИ, НАНОМАТЕРИАЛЫ И КАТАЛИЗ (сто лет вместе)**
- **Размерные эффекты в катализе (примеры исследований):**
 - ✓ **низкотемпературное окисление CO на наноразмерных частицах золота**
 - ✓ **окисление метана на Pt/Al₂O₃ катализаторах**
 - ✓ **гидрообессеривание дизельной фракции на биметаллических сульфидных катализаторах**
- **Заключение и направления развития**

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ОКИСЛЕНИЕ СО НА НАНОЧАСТИЦАХ АУ

Аu/MO_x катализаторы



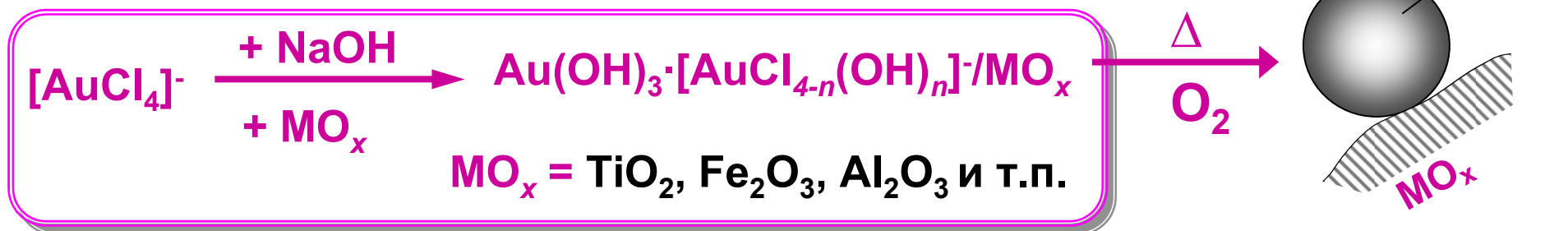
M. Haruta et al., J. Catal., 144 (1993) 175

ЦЕЛИ и ЗАДАЧИ:

- оптимизация методов приготовления наноразмерных частиц золота на γ - и θ - Al_2O_3 ;
- изучение размерных эффектов в окислении CO;
- сравнительный анализ каталитической активности и стабильности золото-содержащих катализаторов

Методы приготовления Au-содержащих катализаторов:

- ✓ Ионная адсорбция (impregnation); предшественник – $HAuCl_4$
- ✓ Нанесение осаждением (DP); $HAuCl_4$:



- ✓ Химическая прививка из жидкой фазы (CLPG); $Me_2Au(асас)$
- ✓ Нанесение из химических паров (CVD); $Me_2Au(асас)$

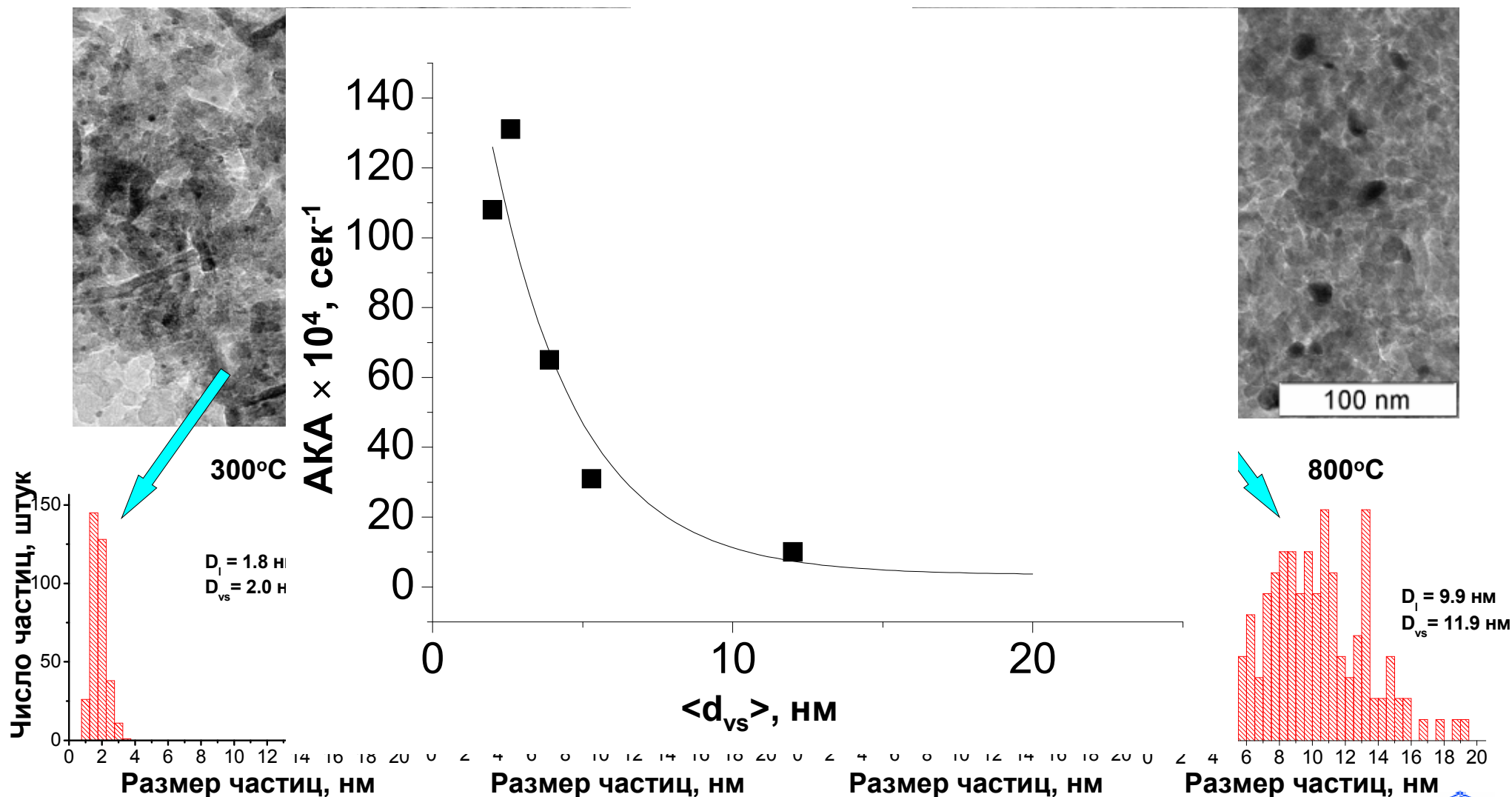
НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ОКИСЛЕНИЕ СО НА НАНОЧАСТИЦАХ Au

Активность в окислении СО (313 К) катализаторов Au/Al₂O₃,
приготовленных различными методами

Метод получения		$\langle D_{Au} \rangle$, нм	W р-ции, моль СО ₂ × (г Au) ⁻¹ ·с ⁻¹	УКА, с ⁻¹ *10 ⁴
DP		3.7	240	21
CLPG		13.3	<1	–
CVD	(T _d =600°C)	3.8	95	6.7
	(T _d =20°C)	25-35	<1	–
	восст. H ₂		<1	–
пропитка	после обработки ((CH ₃) ₄ N)OH	4.1	14	1.3

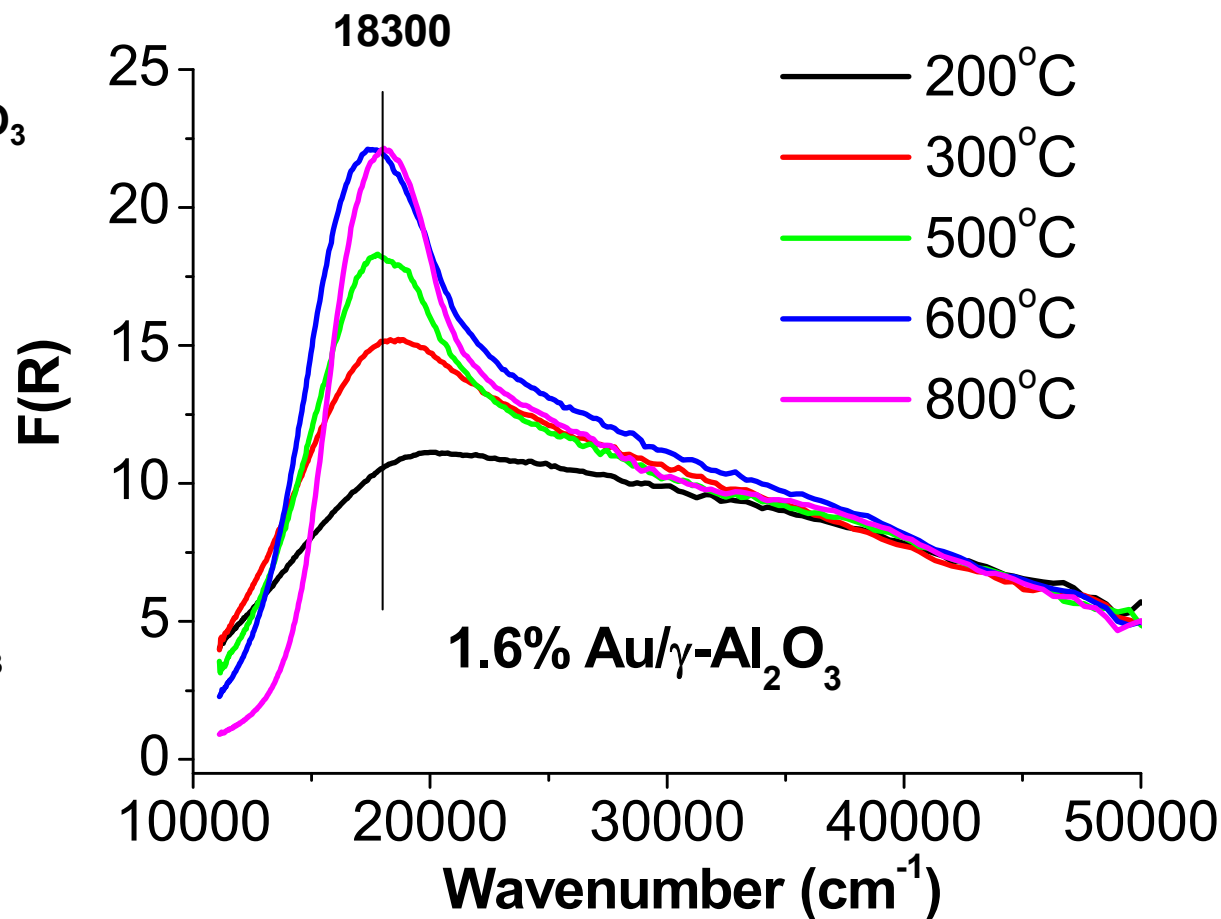
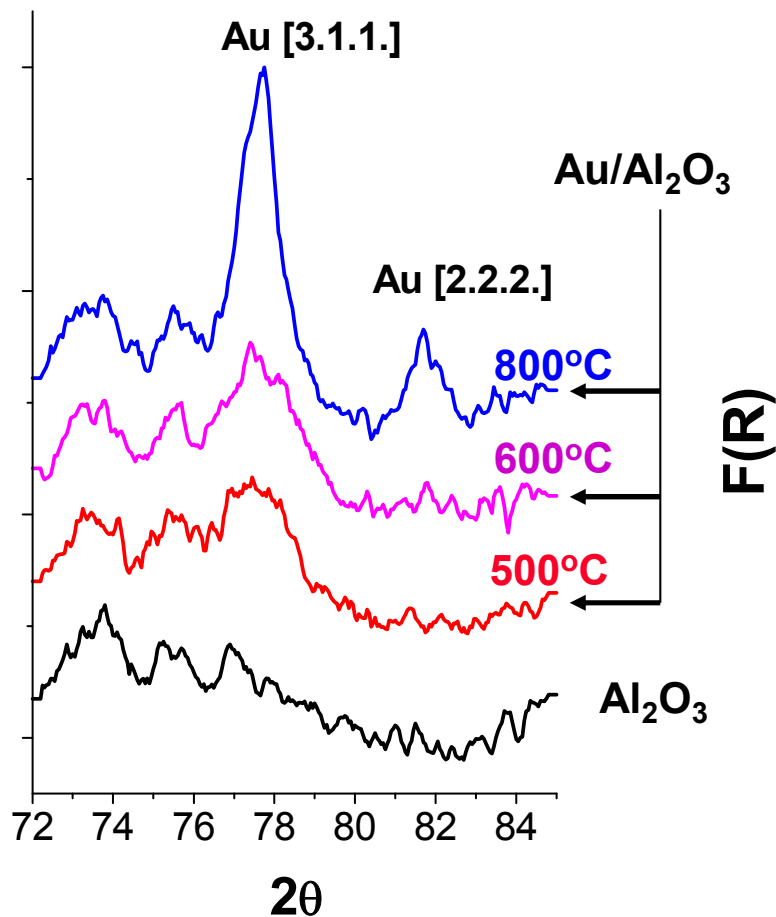
НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ОКИСЛЕНИЕ СО на Au/Al₂O₃

Изменение среднего размера золотых частиц в катализаторах Au/Al₂O₃, приготовленных методом ДР и прокаленных при разных температурах



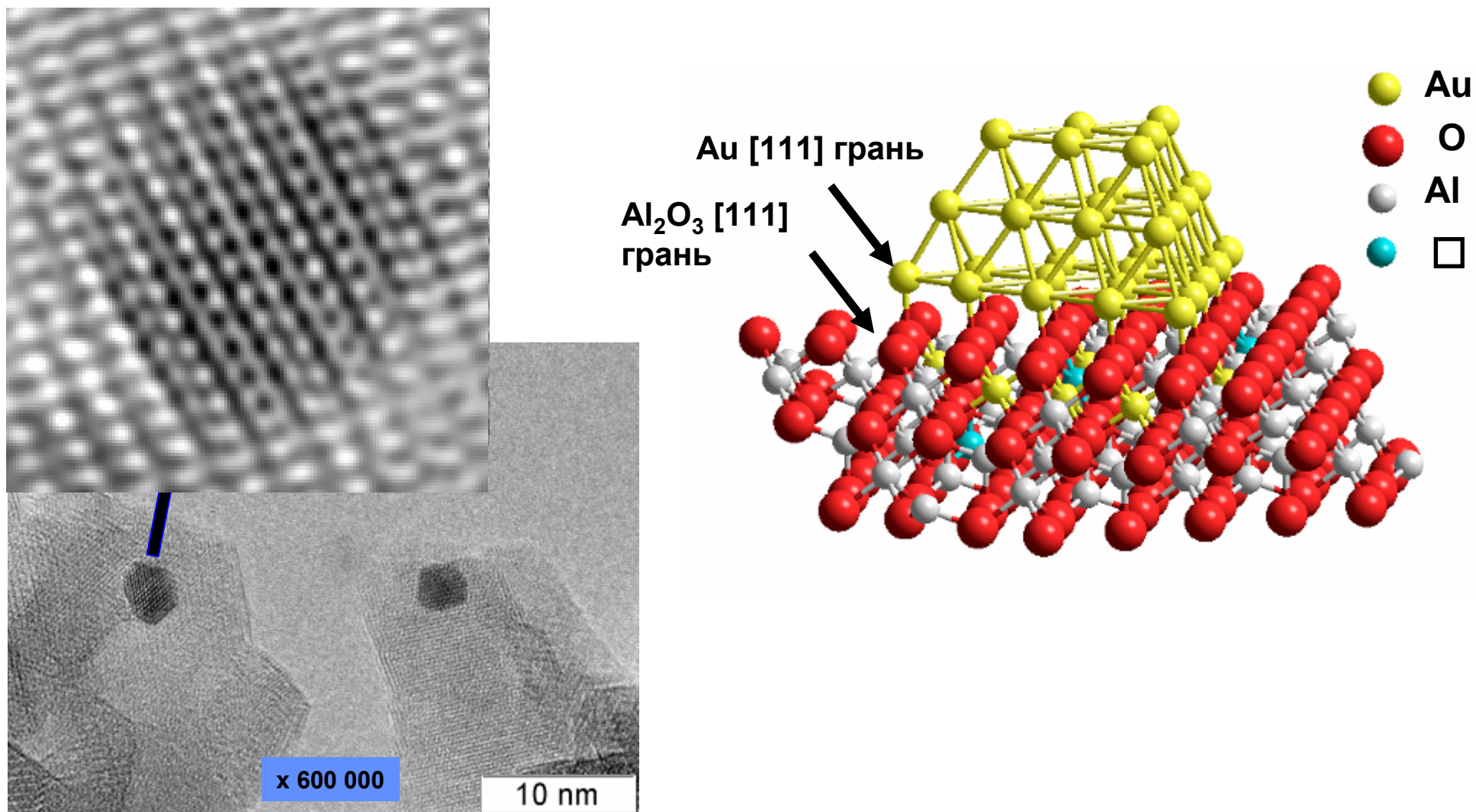
НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ОКИСЛЕНИЕ СО на Au/Al₂O₃

Физико-химическое исследование катализаторов Au/Al₂O₃,
приготовленных методом DR и прокаленных при разных температурах



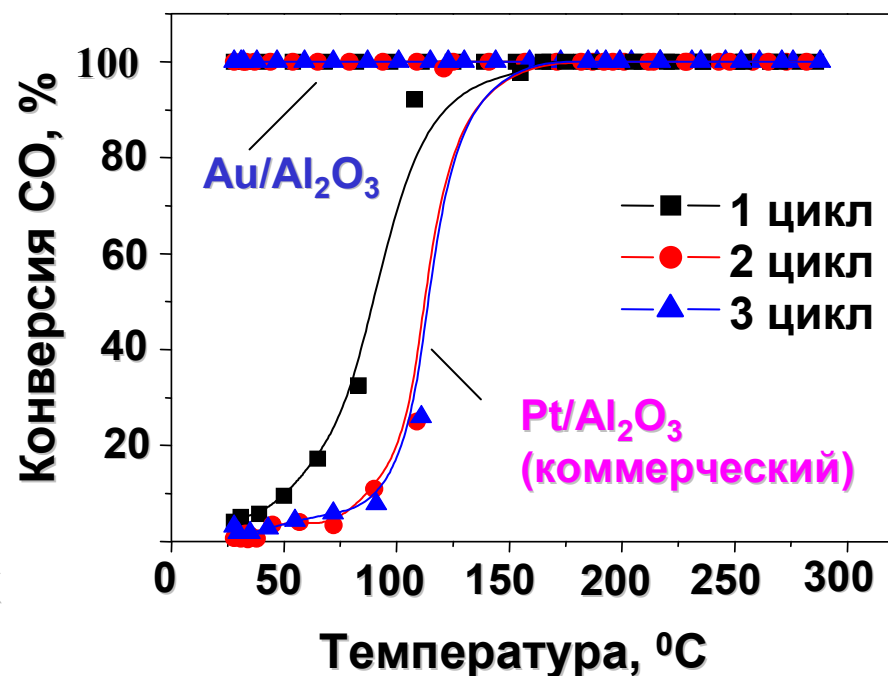
НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ОКИСЛЕНИЕ СО на Au/Al₂O₃

Физико-химическое исследование структуры активных центров в катализаторах Au/Al₂O₃, приготовленных методом ДР: данные UV-Vis и ПЭМ



Низкотемпературное окисление СО: основные области применения

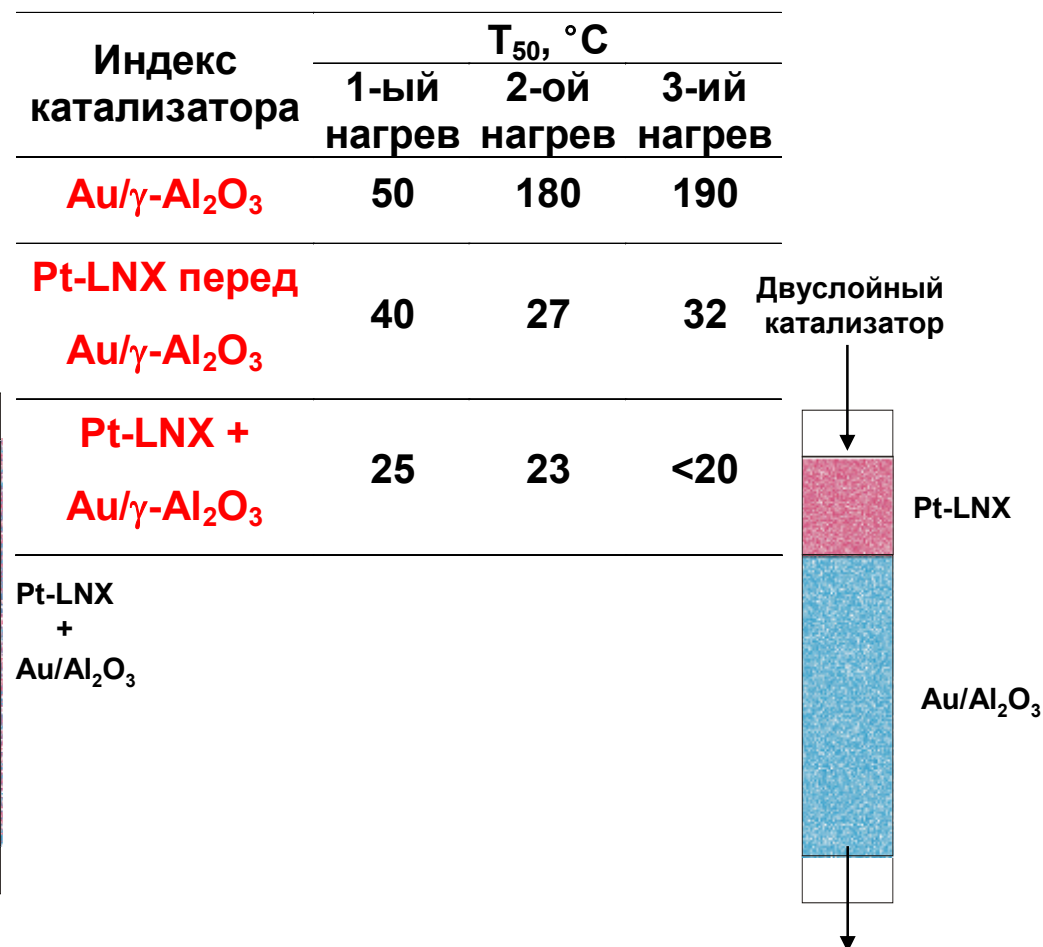
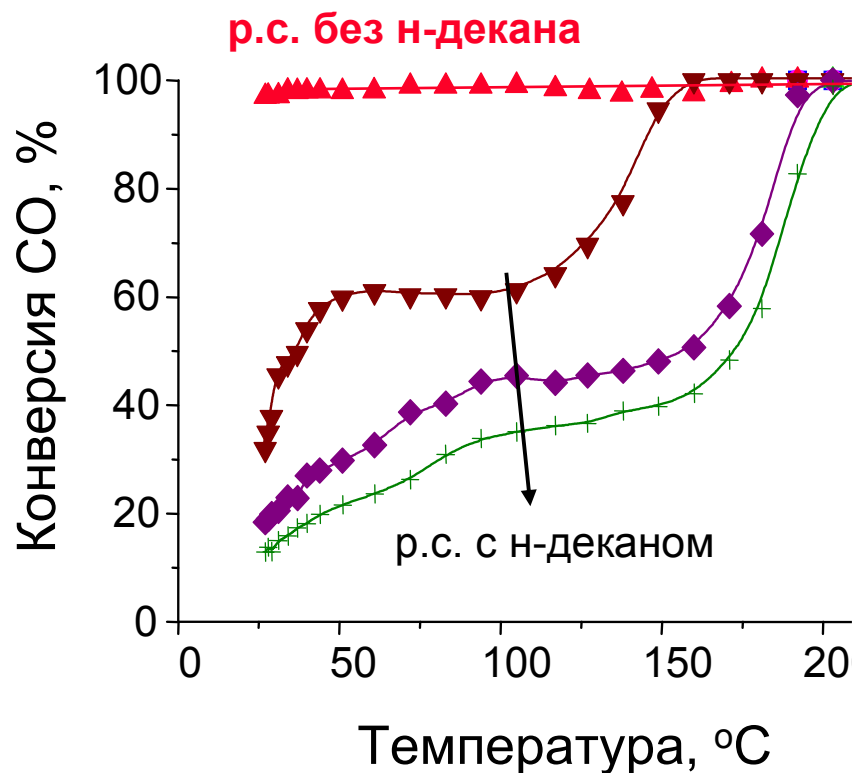
- ✓ Обеспечение чистоты воздуха в закрытых помещениях
- ✓ Очистка выхлопных газов автомобилей (проблема “холодного старта”)
- ✓ Удаление СО из водорода при использовании ТЭ на протон-проводящих мембранах
- ✓ Каталитическая регенерация СО₂ в СО₂-лазерах



Проточный реактор;
0.1%СО + 14%О₂ + 10% of Н₂О (N₂ для баланса);
Скорость нагрева 10 К/мин; SV = 50 л/час

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ОКИСЛЕНИЕ СО на Au/Al₂O₃

Разработка технологии приготовления нейтрализаторов выхлопных газов автомобилей: влияние примесей углеводородов



Moroz B.L., Kharas K.C., Smirnov M.Y., Bobrin A.S., Bukhtiyarov V.I. US 2005/0197244; EP 2007/1570895

Реакция полного окисления метана:

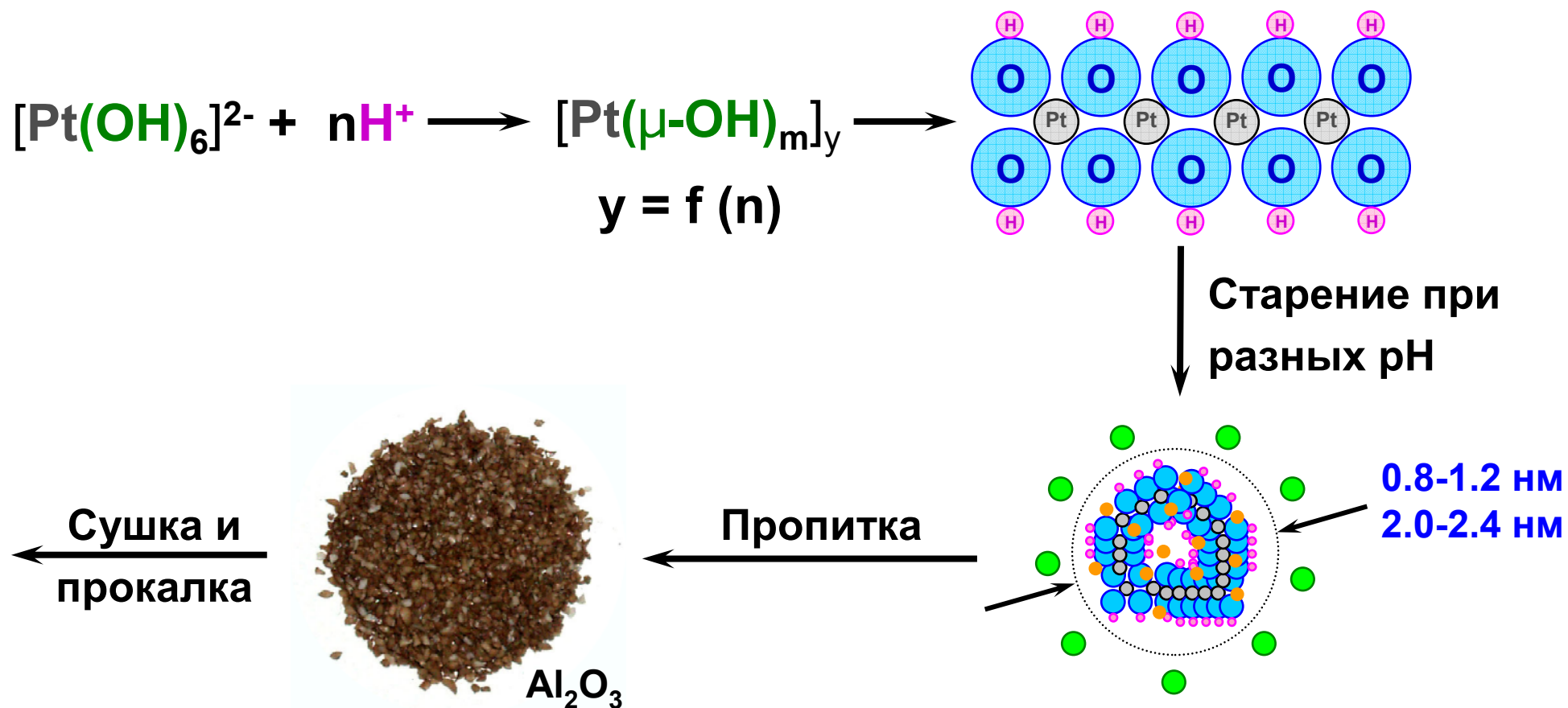


лежит в основе практического использования природного газа в производстве энергии, работе автомобильных двигателей и т.п.

Для этих целей могут быть использованы катализаторы Pt/Al₂O₃, однако необходима оптимизация загрузки платины в катализатор

ОКИСЛЕНИЕ МЕТАНА на Pt/Al₂O₃ КАТАЛИЗАТОРАХ

Адсорбция полиядерных гидроксокомплексов

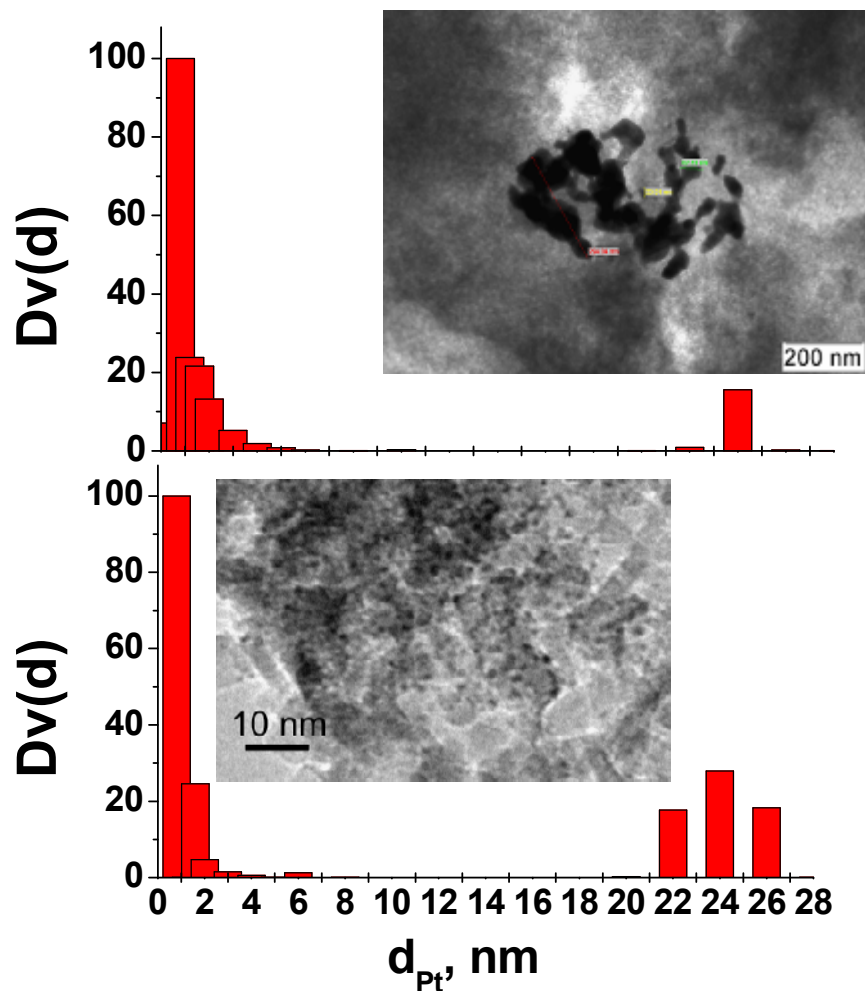


Проект **ФЦНТП** по приоритетному направлению “Индустрия наносистем и материалов” – гос.контракт № 02.434.11.2004

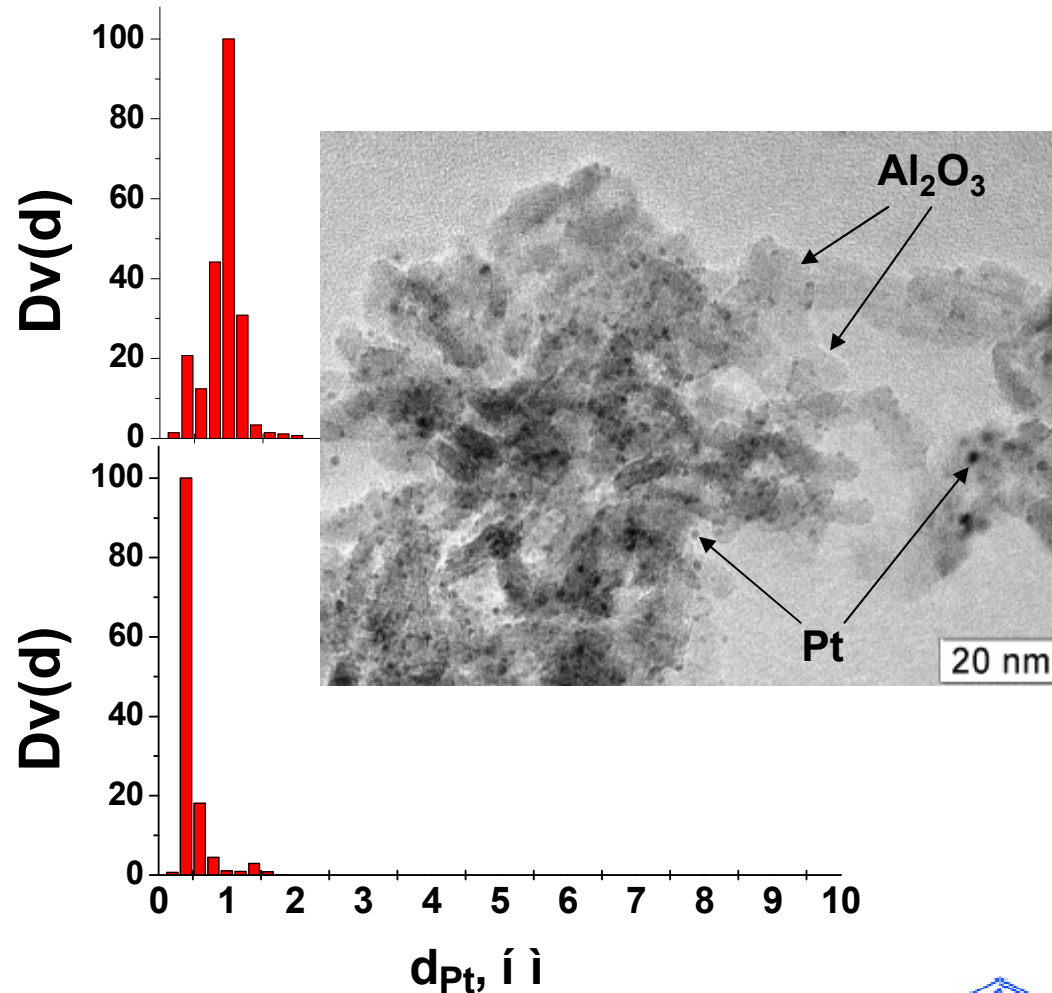
ОКИСЛЕНИЕ МЕТАНА на Pt/Al₂O₃ КАТАЛИЗАТОРАХ

Коллоидные Pt частицы в водных растворах H₂[Pt(OH)₆] : данные SAXS

Высокая кислотность:
бимодальное распределение частиц

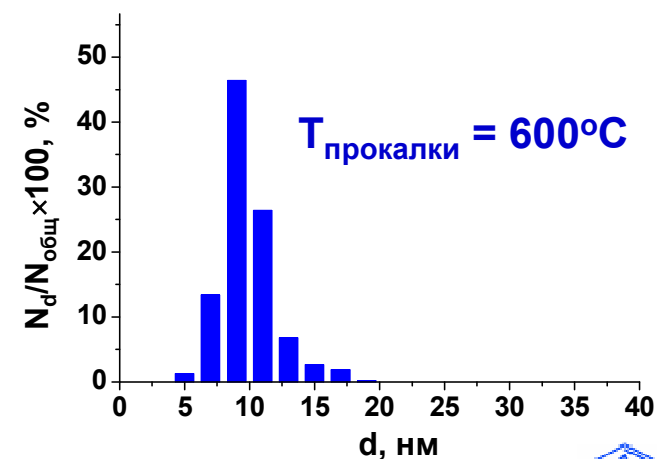
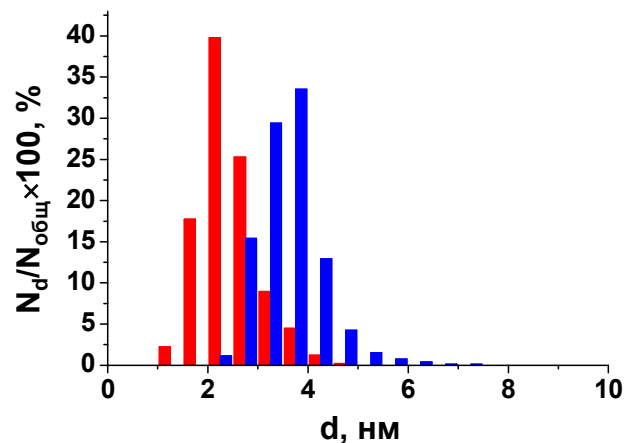
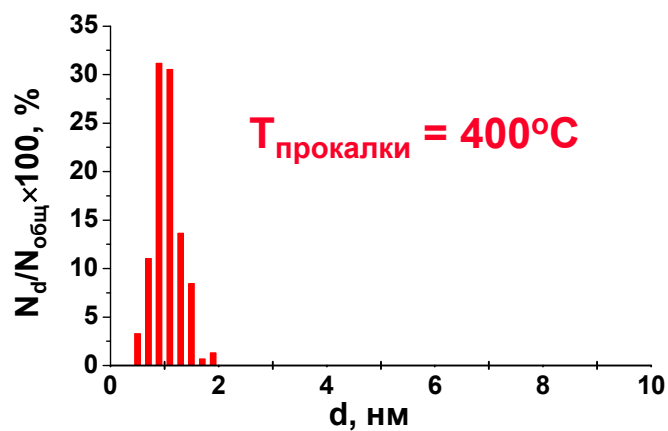
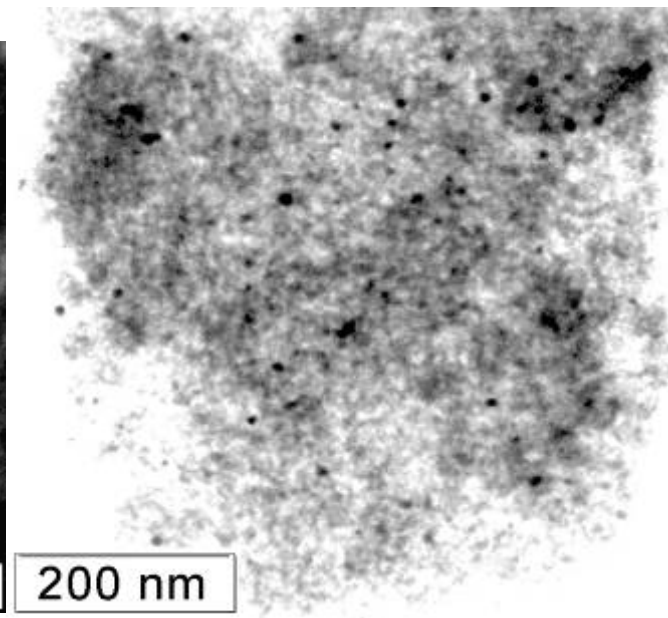
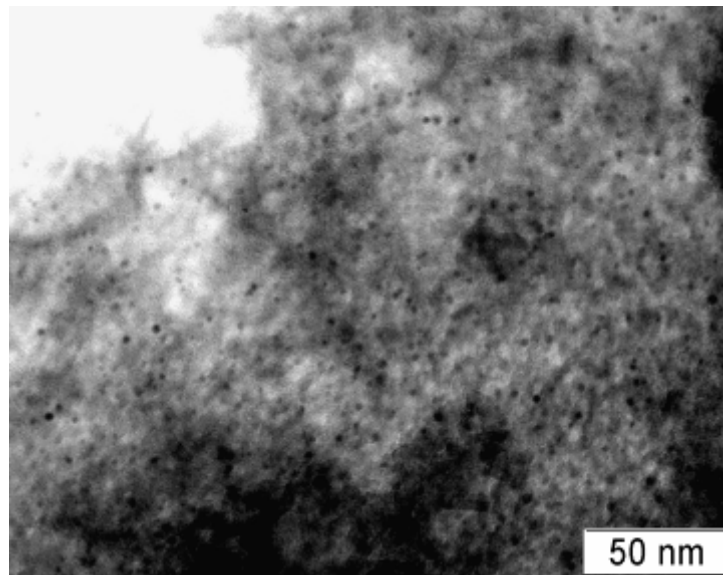
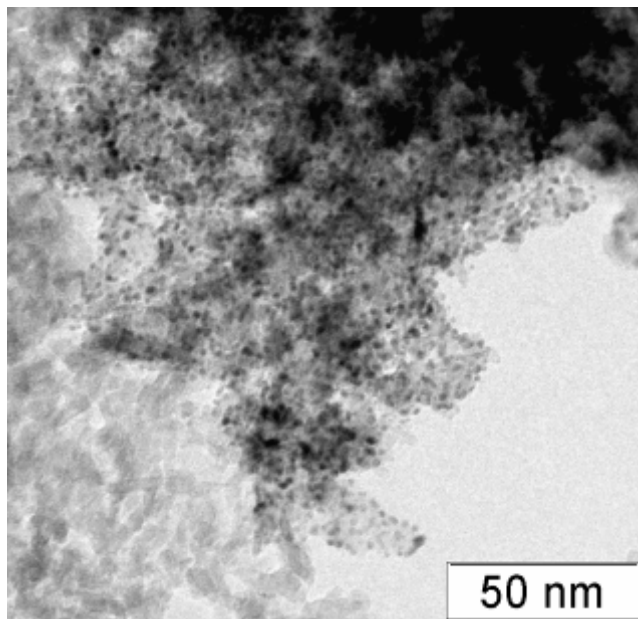


Низкая кислотность:
узкое распределение частиц



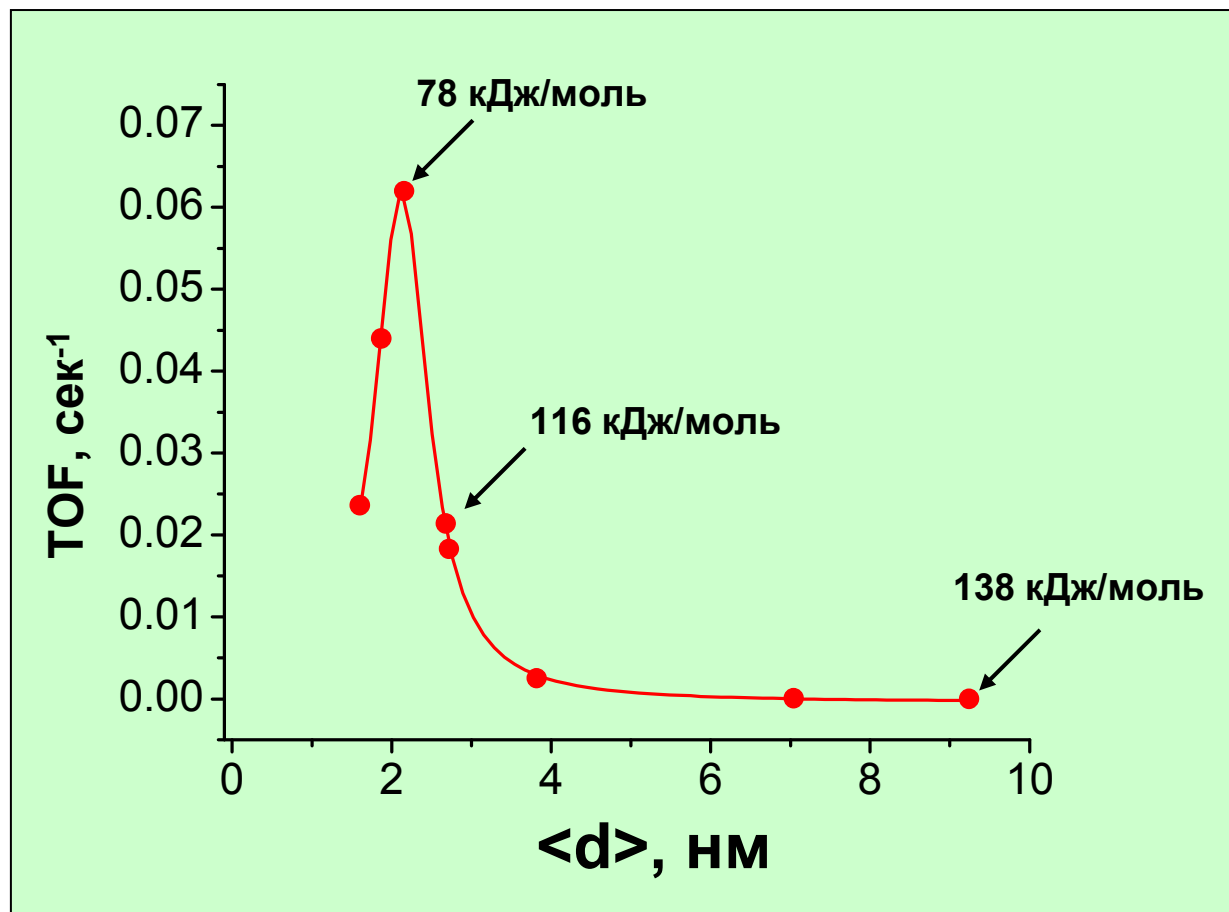
ОКИСЛЕНИЕ МЕТАНА на Pt/Al₂O₃ КАТАЛИЗАТОРАХ

Управление размерами наночастиц платины



ОКИСЛЕНИЕ МЕТАНА на Pt/Al₂O₃ КАТАЛИЗАТОРАХ

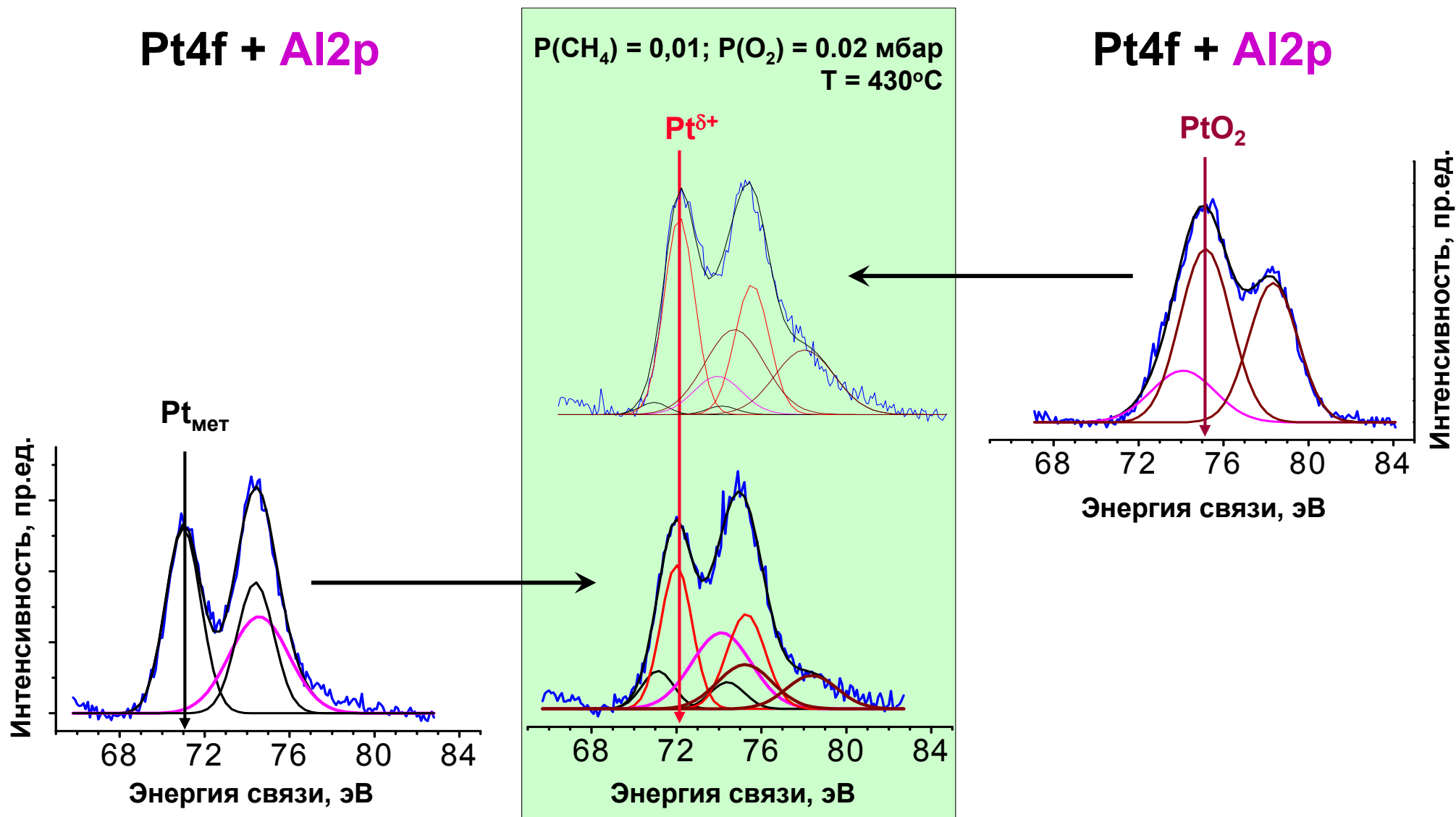
Размерный эффект в окислении метана на наночастицах Pt



Проточно-циркуляционный режим, T = 430°C, CH₄ : O₂ = 1:10

ОКИСЛЕНИЕ МЕТАНА на Pt/Al₂O₃ КАТАЛИЗАТОРАХ

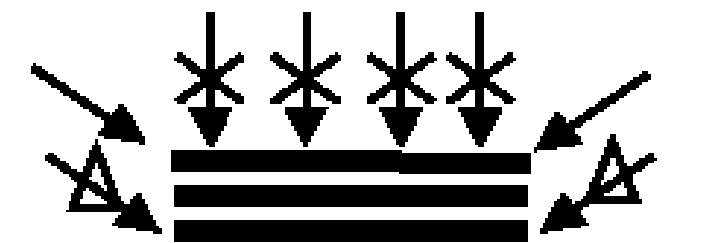
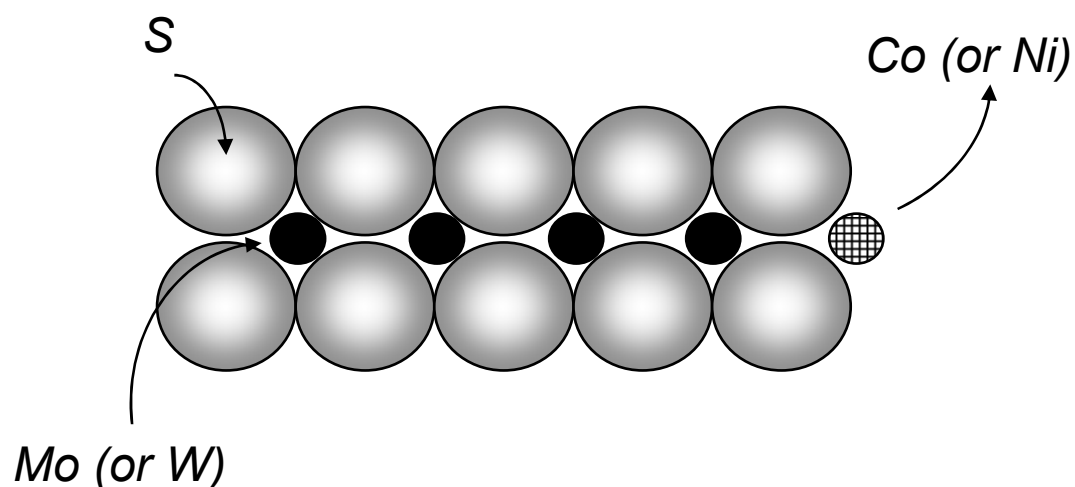
Химическое состояние активного компонента: данные *in-situ* РФЭС



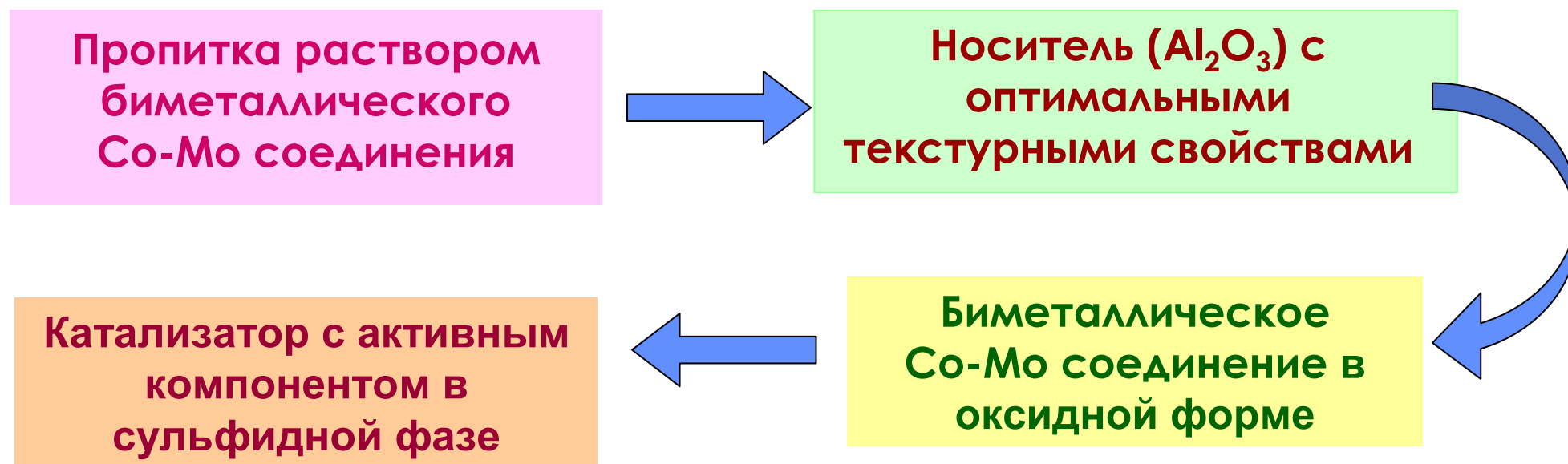
Дизельная фракция должна содержать менее 50 ppm S-содержащих соединений

Активные катализаторы гидрообессеривания:

- ✓ Высокая дисперсность фазы сульфида Mo на поверхности носителя;
- ✓ Образование смешанной CoMoS фазы слоистой структуры;
- ✓ Отсутствие связей атомов Mo с атомами кислорода.



Стадии управляемого синтеза (молекулярного дизайна) нанокompозитной, полностью сульфидированной активной фазы Co-Mo катализаторов (наш подход)



ГИДРООБЕССЕРИВАНИЕ НА СУЛЬФИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Образование биметаллического Со-Мо соединения в пропиточном растворе:

ЯМР: интенсивность сигнала Mo^{95} уменьшается при введении в раствор Co^{2+}

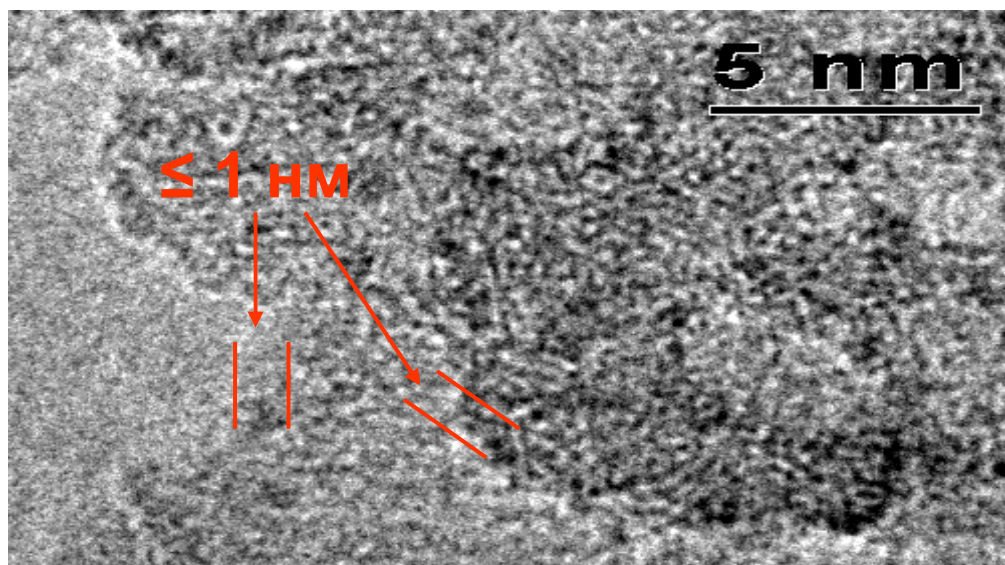
EXAFS: в спектрах появляются расстояния Со-Мо

Образование биметаллического Со-Мо соединения в катализаторе

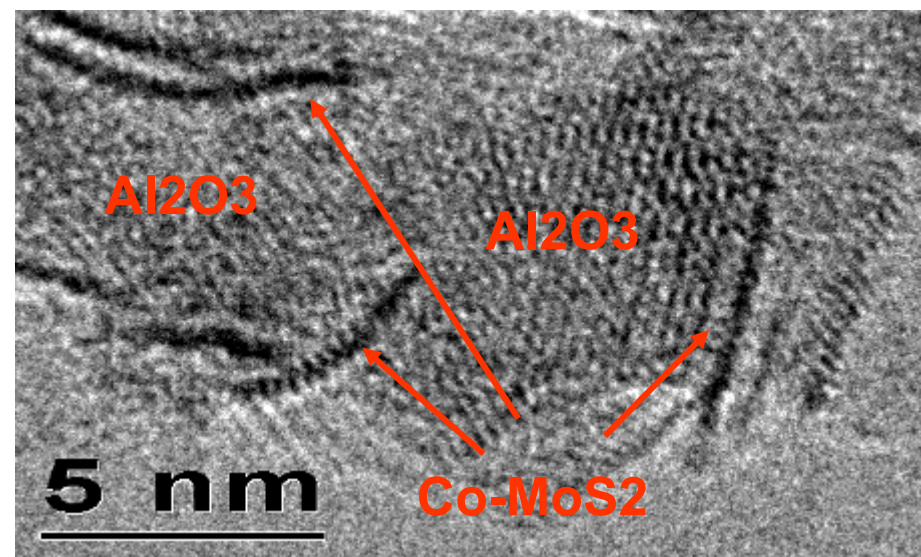
EXAFS: расстояния Мо-Мо и Со-Мо для раствора и катализатора совпадают

ИК: 9 основных сигналов, обнаруженные в оксидном состоянии катализатора, совпадают с ИК сигналами раствора

Биметаллическая Co-Mo сульфидная фаза: данные ТЭМ



А



Б

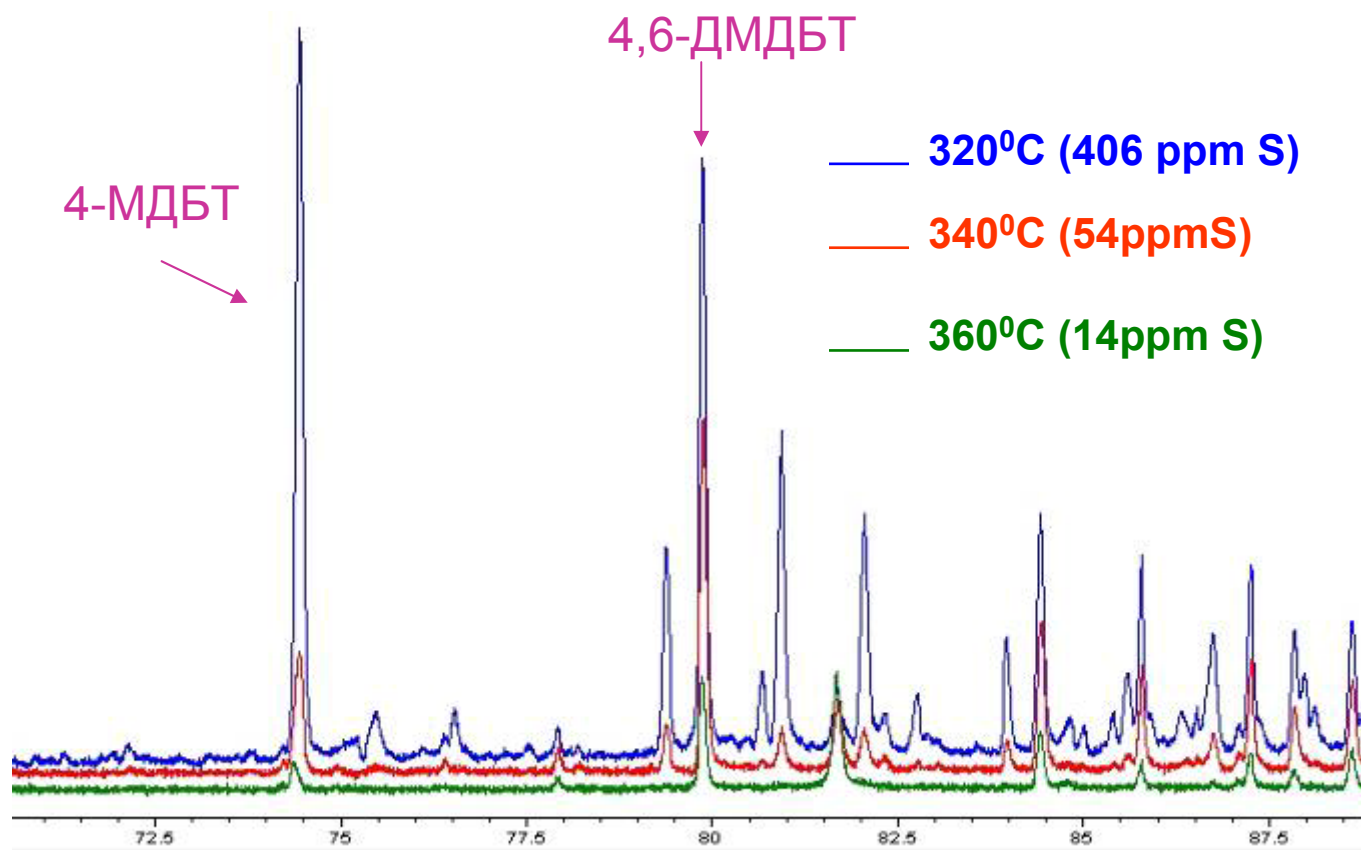
ТЭМ изображения высокого разрешения Co-Mo/Al₂O₃ катализаторов

А - до сульфидирования «одиночные» Co-Mo -кластеры (с размерами менее 1 нм) на поверхности оксида алюминия.

Б - после сульфидирования. Плоские кластеры Co-MoS₂ фазы на поверхности оксида алюминия.

ГИДРООБЕССЕРИВАНИЕ НА СУЛЬФИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Состав индивидуальных соединений серы в конечном продукте в зависимости от температуры катализатора (P-3,5МПа, H₂/УВ-300, LHSV - 2 час⁻¹)



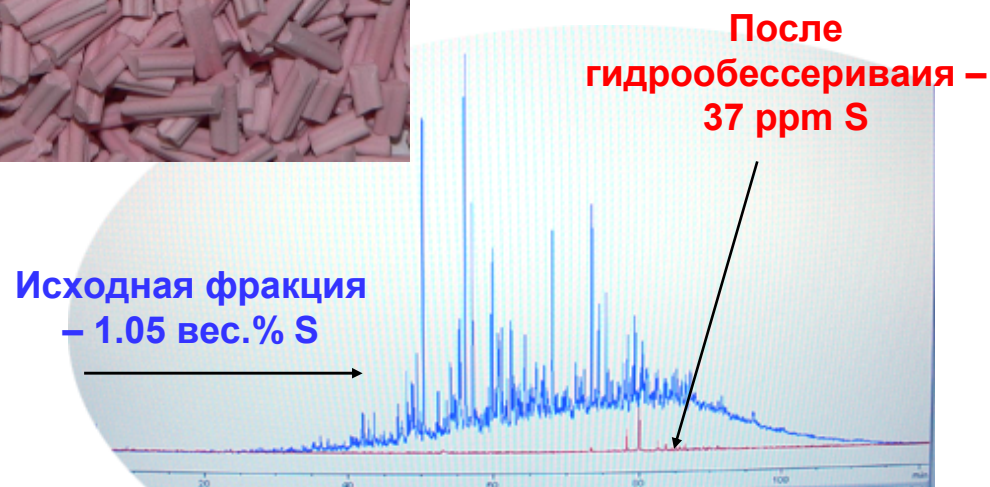
Катализатор активен в превращении диалкил-добензотиофенов (постер 5.135)

Национальный инновационный проект

«Разработка и промышленное использование новых катализаторов и каталитических технологий производства моторных топлив» (2003–2006)

● ИК СО РАН разработал технологию производства катализаторов глубокого гидрообессеривания дизельной фракции до содержания серы < 50 ppm

- Технология производства катализаторов внедрена на ОАО «Промышленные катализаторы», Рязань
- Первая партия катализатора (28 тонн) наработана в 2007 году



Промышленные испытания опытной партии* нанокompозитного катализатора, в реакторе гидроочистки на Саратовском НПЗ обеспечили снижение содержания серы с $S < 1800$ ppm до $S < 50$ ppm (Стандарт Евро 4)

Содержание

- **НАНОТЕХНОЛОГИИ, НАНОМАТЕРИАЛЫ И КАТАЛИЗ (сто лет вместе)**
- **Размерные эффекты в катализе (примеры исследований):**
 - ✓ **низкотемпературное окисление CO на наноразмерных частицах золота**
 - ✓ **окисление метана на Pt/Al₂O₃ катализаторах**
 - ✓ **гидрообессеривание дизельной фракции на биметаллических сульфидных катализаторах**
- **Заключение и направления развития**

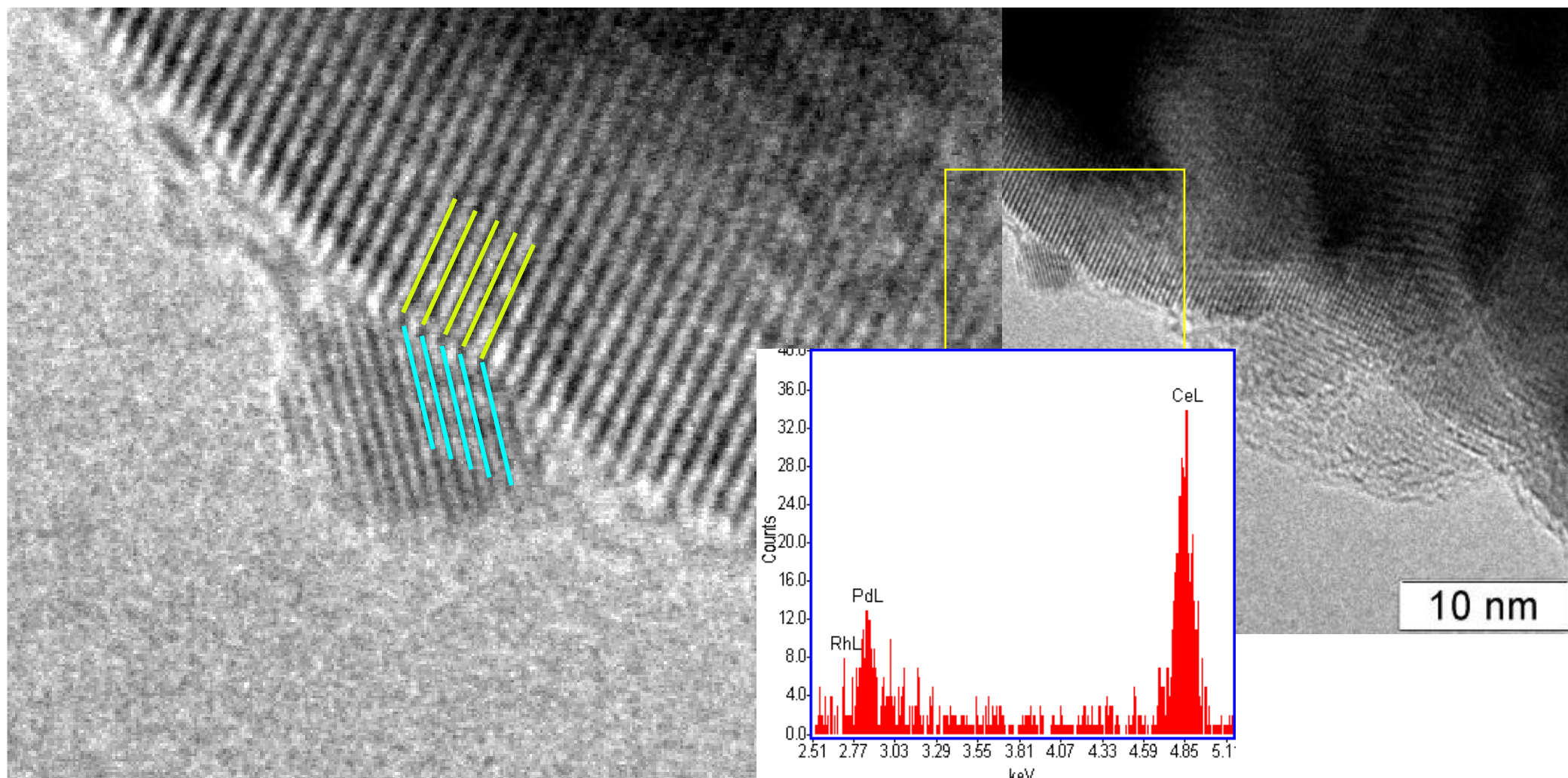
НАПРАВЛЕНИЯ РАЗВИТИЯ

Систематическое исследование размерных эффектов в катализе и, тем более, их практическое использование требует:

- 1) **развития методов синтеза наноразмерных металлических частиц, которые должны обеспечивать:**
 - *однородное распределение частиц по размерам;*
 - *стабильность металлических частиц против спекания;*
 - *экономическую целесообразность*
- 2) **развития методов тестирования каталитических свойств:**
 - *с использованием как пористых, так и не пористых носителей;*
 - *интенсификация каталитических испытаний*
- 3) **развития методов исследования наноразмерных частиц металла:**
 - *методы электронной и зондовой микроскопии (ПЭМ, ПЭМ ВР, РЭМ, СТМ, АСМ)*
 - *рентгеновские методы (EXAFS, XANES, РРЭП, малоугловое рассеяние)*
 - *методы анализа поверхности катализаторов in situ (ИК, SFG, UV-Vis, РФЭС, XAS)*
- 4) **объяснения причин уникальных каталитических свойств нанообъектов и поиск путей их практического применения, что потребует совместных усилий:**
 - *теоретиков и экспериментаторов,*
 - *химиков и физиков,*
 - *специалистов в области науки о поверхности и катализа,*
 - *представителей науки и реального производства*

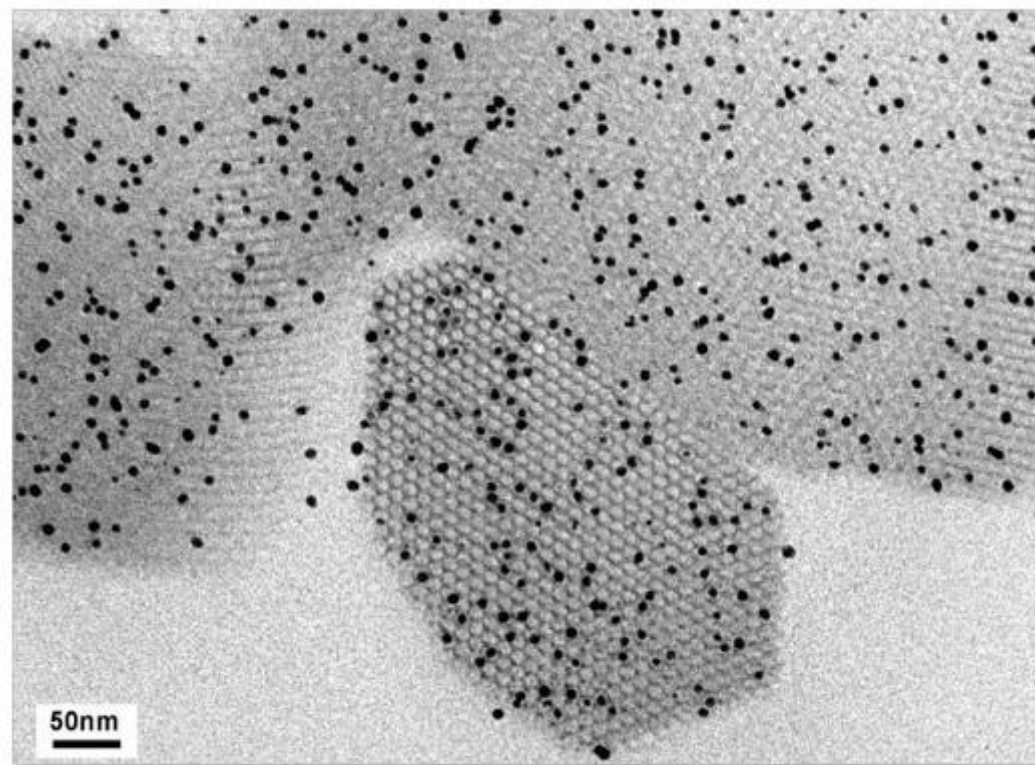
КАТАЛИЗАТОРЫ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ ВЫХЛОПНЫХ ГАЗОВ (УЭК)

Pd+Rh/Al₂O₃ + CeO₂-ZrO₂ (7K5): эпитаксиальный рост частиц Pd на церий-содержащей фазе



Использование мезофазных мезопористых материалов (МММ) в качестве носителей для металлических нанесенных катализаторов

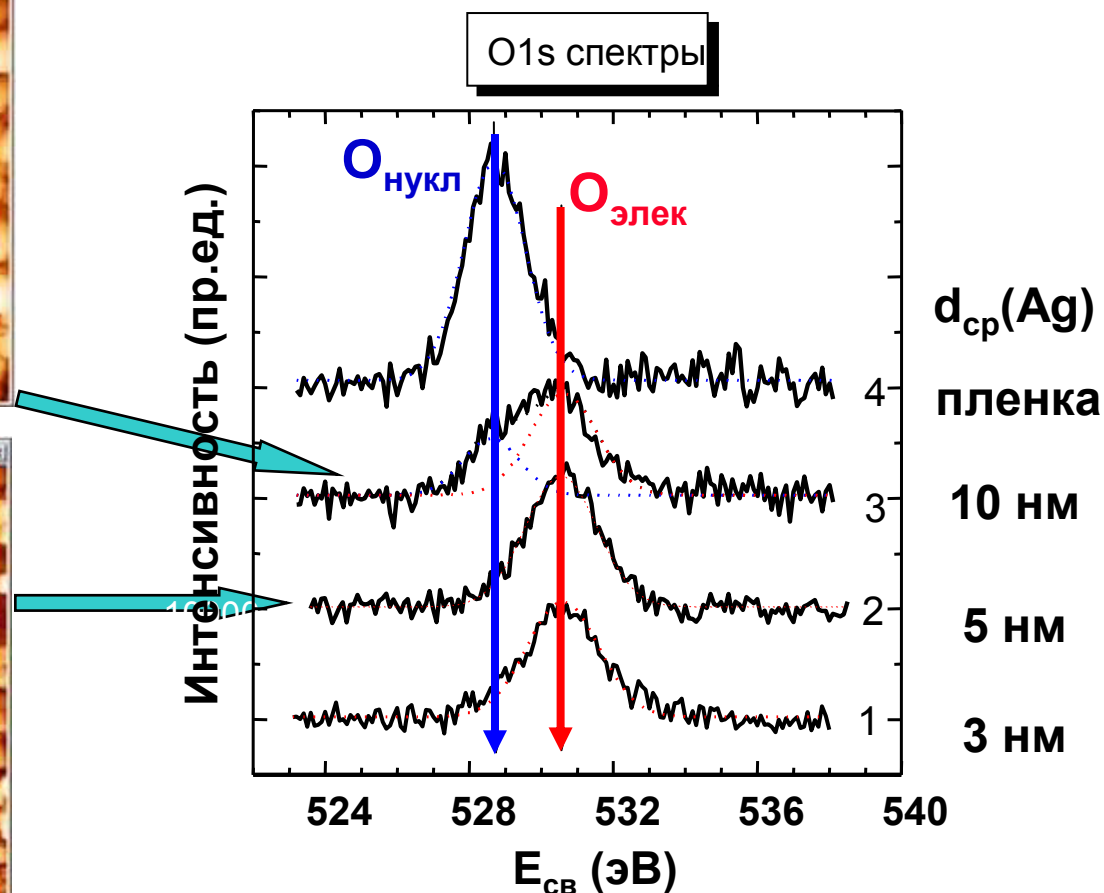
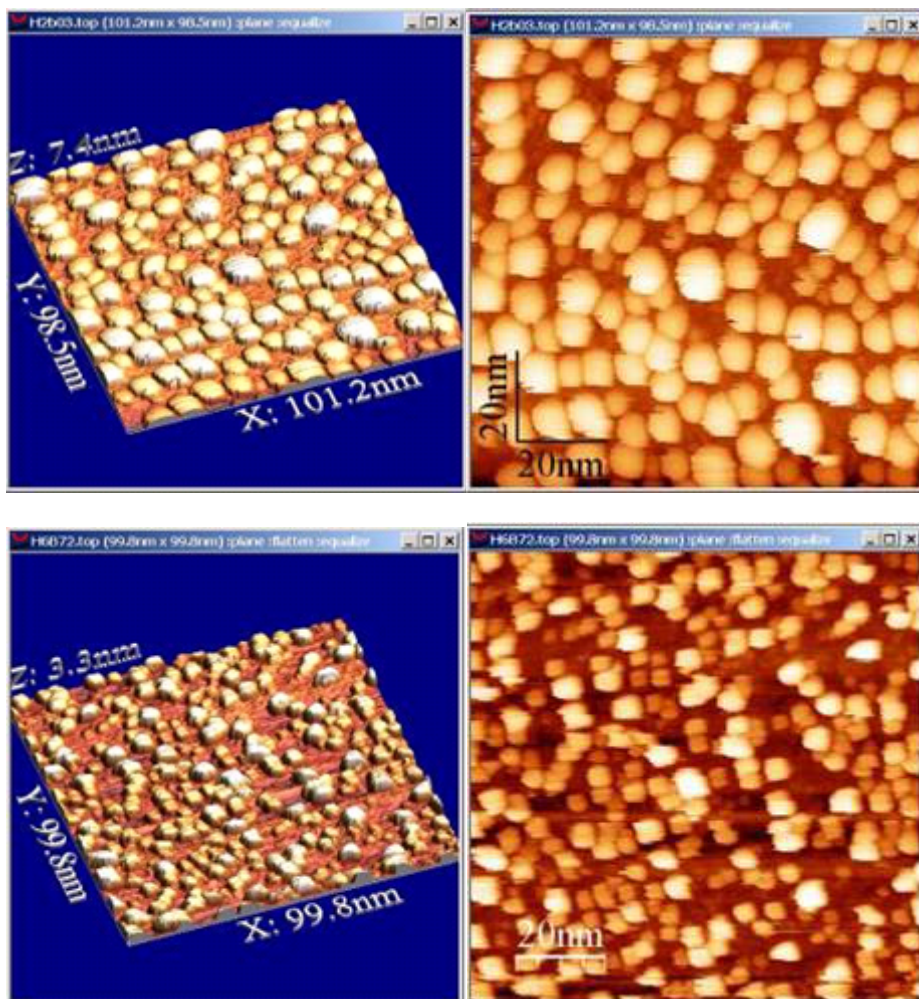
- ✓ Возможность регулирования размеров пор при приготовлении мезопористых и нанотубулярных материалов (диоксид кремния, углерод)
- ✓ Ограничение размеров нанесенных металлических частиц (при их внутреннем расположении) диаметром пор носителя



Проект РФФИ № 07-03-00931 «Размерные эффекты в реакциях эпокси́дирования олефинов на серебре, нанесенном на мезопористые материалы с узким распределением пор по размеру» (2007-2009)

ЭПОКСИДИРОВАНИЕ ОЛЕФИНОВ НА СЕРЕБРЕ

Размерные эффекты в адсорбции O_2 на модельных катализаторах Ag/C: данные метода РФЭС и СТМ



Обнаружен размерный эффект в адсорбции O_2 на нанесенных частицах серебра. Нуклеофильный кислород образуется на Ag частицах с размерами более 10 нм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ И НАПРАВЛЕНИЯ РАЗВИТИЯ

Прикладной катализ начал работать с нанообъектами с начала XX века

В конце XX в. введена приставка 'нано'. Это не означает простую замену такой единицы размерности как Ангстрем



Благодарности

1) Б.Л. Мороз, П.А. Пырьев, Е.П. Тихомиров
П.П. Семянников, С.В. Трубин, Г.Н. Жаркова (ИНХ СО РАН)
В.Е. Niewenhuys (Leiden University, the Netherlands)

2) И.Э. Бекк, В.И. Зайковский, В.Н. Пармон
Я. Зубавичус, А.А. Чернышев (РНЦ «Курчатовский институт»)

3) О.В. Климов, А.С. Иванова, Г.А. Бухтиярова, А.С. Носков
Г.М. Шрагина, Я.М. Полункин (ОАО «Промышленные катализаторы»)

Финансовая поддержка:

1. Netherlands Scientific Foundation (NWO)
2. Федеральное агентство науки и инноваций (РосНаука)
3. Министерство промышленности и энергетики