

КРАТКАЯ АННОТАЦИЯ РАБОТЫ

«Регулирование активности и селективности катализаторов Pt/ZrO₂ в процессе окисления метана за счет реализации кинетического гистерезиса»

*Пахаруков Илья Юрьевич
Пахарукова Вера Павловна
Шутилов Алексей Александрович*

Введение

Явление гистерезиса, т. е. зависимости свойств функционирующей каталитической системы не только от внешних параметров, но и от предыстории данного состояния системы распространено в гетерогенном катализе и обычно связывается с нелинейностью механизма каталитического процесса. Выявление причин появления таких гистерезисов является эффективным инструментом в исследовании механизма протекания процесса.

Ранее было впервые показано [1, 2], что существует концентрационный гистерезис в реакции низкотемпературного окисления метана на катализаторе Pt/ γ -Al₂O₃. Было обнаружено, что возможны два стабильных стационарных состояния каталитической системы – с низкой и высокой каталитической активностью, реализующиеся при одних и тех же внешних условиях в зависимости от направления изменения обогащенности смеси метан:кислород. Природа возникновения данного явления слабо изучена. С фундаментальной точки зрения, изучение данного явления открывает новые возможности для получения информации о деталях механизма протекания реакции. Прикладной интерес определяется потенциалом использования явления гистерезиса для управления активностью и селективностью процесса.

Варьирование материала носителя предоставляет дополнительные возможности для выяснения причин возникновения гистерезиса. Диоксид циркония, часто используемый в качестве материала носителя, характеризуется полиморфизмом: существуют стабильные и метастабильные фазы ZrO₂ (моноклинная, тетрагональная, кубическая). Выбор модификации ZrO₂, как правило, существенно влияет на состояние активного компонента и позволяет изменять функциональные свойства катализаторов на его основе.

Цель работы

Изучение возможности регулирования активностью и селективностью катализаторов Pt/ZrO₂ в процессе окисления метана за счет реализации кинетического гистерезиса.

Основные задачи

- Изучение явления кинетического гистерезиса в реакции окисления метана на серии катализаторов Pt/ZrO₂.
- Диагностика структурной организации нанесенных Pt/ZrO₂ катализаторов. Изучение влияния фазового состава носителя на структуру и состояние нанесенной платины.
- Установление влияния фазового состава носителя на функциональные характеристики нанесенных платиновых катализаторов и параметры каталитического гистерезиса.

Предполагаемые подходы к решению задач (этапы исследований)

- Обзор научной литературы по заявленной теме.
- Приготовление серии носителей ZrO₂ с разным фазовым составом. Синтез нанесенных платиновых катализаторов Pt/ZrO₂ на их основе.
- Систематические исследования физико-химических характеристик материалов носителей и нанесенных платиновых катализаторов методами рентгеновской дифракции, радиального распределения электронной плотности, рентгенофотоэлектронной спектроскопии и т.д.
- Экспериментальная проверка на проточно-циркуляционной установке возможности регулирования активностью и селективностью катализаторов Pt/ZrO₂ в процессе окисления метана за счет реализации кинетического гистерезиса.

Имеющийся научный задел; экспериментальное оборудование

Ранее проведенные каталитические испытания в проточно-циркуляционном режиме позволили нам обнаружить концентрационный гистерезис в реакции окисления метана на катализаторе Pt/ γ -Al₂O₃. Используя данный гистерезис, можно улучшить активность катализатора с уровня конверсии ~15% до ~95%. У авторов накоплен большой опыт исследования данного явления. Результаты работ вошли в кандидатскую диссертацию, научную статью (еще одна подготовлена к печати), тезисы докладов международных и российских конференций, патент и были поддержаны двумя грантами. Каталитические эксперименты по данной работе также будут проведены на современной проточно-циркуляционной установке при атмосферном давлении.

Работы по синтезу необходимых носителей и катализаторов уже начаты. Приготовлен катализатор 1 вес.%Pt/(Ce-ZrO₂), представляющий собой нанокристаллическую систему, состоящую из некогерентно сросшихся между собой кристаллитов ZrO₂ тетрагональной

структуры (94%), модифицированных оксидом церия, размером около 8 нм. Также приготовлен платиновый катализатор на основе носителя, представляющего смесь тетрагональной (35%) и моноклинной (65%) фаз ZrO_2 .

У коллектива накоплен опыт в исследовании нанокристаллических материалов на основе диоксида циркония. Были получены важные для целенаправленного приготовления носителей катализаторов результаты по влиянию дисперсности, способа синтеза и модифицирующих добавок на структуру оксидов ZrO_2 . Особенности структуры охарактеризованы на всех уровнях: на атомном, на уровне кристаллитов и на уровне устройства вторичных частиц, когда может проявляться наноструктурирование [3, 4]. Так например, выполнена структурная диагностика Cu/ZrO_2 катализаторов на основе различных модификаций диоксида циркония. Выявлены различия в формировании частиц оксида меди на поверхности различных фаз ZrO_2 важные для понимания различной активности Cu/ZrO_2 катализаторов в серии каталитических процессов [4, 5, 6, 7, 8].

В проекте будет использовано современное оборудование: рентгеновские дифрактометры D8 Bruker Advance, станции для дифракционных исследований Центре синхротронного и терагерцового излучения ИЯФ.

Использованная литература

-
- ¹ Пахаруков И.Ю. // Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук. Из-во. ИК СО РАН, Новосибирск, 2009.
 - ² Пахаруков И. Ю., Бекк И. Э., Матросова М. М., Бухтияров В. И., Пармон В. Н. // Доклады академии наук, 2011, том 439, № 2, -С. 211–214.
 - ³ V.P. Pakharukova, E.M. Moroz, D.A. Zyuzin, V.I. Zaikovskii, F.V. Tuzikov, G.R. Kosmambetova, P. E. Strizhak // J. Phys. Chem.C, 2012, V. 116, № 17, -P. 9762–9768
 - ⁴ Э.М. Мороз, В.П. Пахарукова // LAP Lambert Academic Publishing, 2014.
 - ⁵ V.P. Pakharukova, E.M. Moroz, V.V. Kriventsov, T.V. Larina, A.I. Boronin, L.Yu. Dolgikh, P.E. Strizhak // J. Phys. Chem. C. -2009. -V.113. -№51. -P.21368–21375.
 - ⁶ V.P. Pakharukova, E.M. Moroz, V.V. Kriventsov, D.A. Zyuzin, G.R. Kosmambetova, P.E. Strizhak // Applied catalysis A: Gen. -2009. -V.365. -P.159-164.
 - ⁷ А.В. Гуральский, В.П. Пахарукова, Г.Р. Космамбетова, П.Е. Стрижак, Э.М. Мороз, В.И. Гриценко // Теоретическая и экспериментальная химия. -2009. -№2. -С.115-120.
 - ⁸ G.R. Kosmambetova, E.M. Moroz, A.V. Gural'sky, V.P. Pakharukova, A.I. Boronin, T.S. Ivashchenko, V.I. Gritsenko, P.E.Strizhak//International Journal of Hydrogen Energy 2011, 36, - P.1271-1275.