

Исполнитель:

**Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
"Новосибирский государственный
университет"**



г. Новосибирск

**Государственного контракт
№ П698 от 12 августа 2009 г.**

Проведение поисковых научно-исследовательских работ по направлению «Физическая химия. Электрохимия. Физические методы исследования химических соединений» в рамках мероприятия 1.2.2 Программы

Этап третий

«Применение современных физико-химических методов для создания и исследования каталитических систем в реакциях окисления и восстановления оксидов углерода».

Виды и содержание 3 этапа выполненных поисковых научно-исследовательских работ по Государственному контракту:

Проведение 3 этапа исследований по проблеме: «Применение современных физико-химических методов для создания и исследования каталитических систем в реакциях окисления и восстановления оксидов углерода»

Адаптация физических методов для исследования катализаторов окисления и восстановления оксидов углерода, включая эксперименты в режиме *in situ*

Объектами исследования являются – каталитические системы окисления и восстановления оксидов углерода.

Цель проекта:

Применение современных физико-химических методов для создания и исследования каталитических систем в реакциях окисления и восстановления оксидов углерода.

Основными задачами работы являются:

- разработка каталитических систем и оптимизация параметров проведения реакции низкотемпературного окисления СО кислородом и водяным паром;**
- разработка каталитических систем и оптимизация параметров проведения реакции восстановления СО и СО₂.**

Основные задачи 3 этапа:

- Проведение оптимизации методик приготовления и методик физико-химического исследования каталитических систем в реакциях окисления и восстановления оксидов углерода.
- Выявление закономерностей формирования активного компонента в каталитических системах окисления и восстановления оксидов углерода.
- Проведение оптимизации параметров реакции окисления и восстановления оксидов углерода.
- Оценка полноты решения задач и достижения поставленных целей.
- Проведение сопоставления и обобщения результатов анализа научно-информационных источников и теоретических (экспериментальных) исследований.
- Оценка эффективности полученных результатов в сравнении с современным научно-техническим уровнем.
- Оценка полноты решения задач и достижения поставленных целей.

Результаты выполнения работ 3 этапа Государственного контракта включают в себя материалы экспериментальных исследований, раскрывающие содержание работ по решению поставленных научно-исследовательских задач, в том числе:

- аналитический отчет о проведении теоретических и экспериментальных исследований;**
- отчет по обобщению и оценке результатов исследований;**
- модели, методы, программы и алгоритмы, позволяющие увеличить объем знаний для более глубокого понимания изучаемого предмета исследования и пути применения новых явлений, механизмов или закономерностей;**
- рекомендации по возможности использования результатов НИР в реальном секторе экономики;**
- рекомендации по использованию результатов НИР при разработке научно-образовательных курсов.**

Заключение экспертной комиссии по открытому опубликованию.

Копии 2-х статей, опубликованных в журнале ВАК или зарубежном журнале с обязательной ссылкой на проведение НИР в рамках реализации ФЦП "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009 - 2013 годы.

Экспериментальные и теоретические исследования

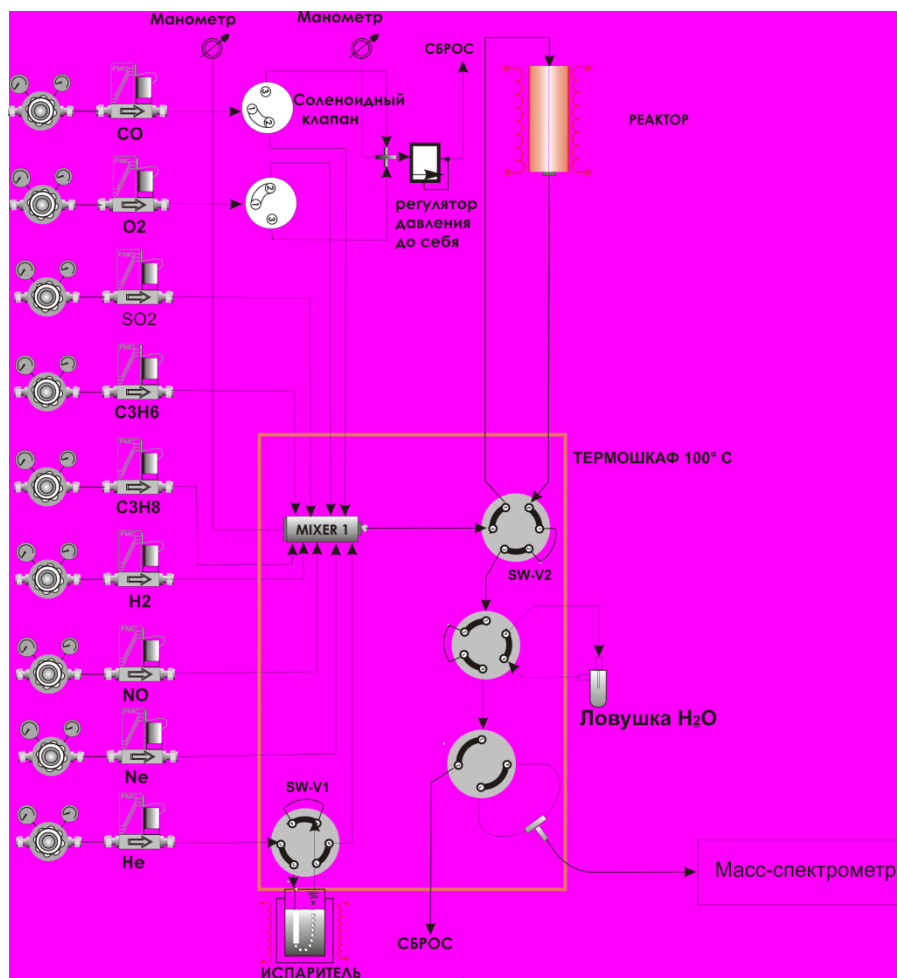


Схема установки для исследования активности катализаторов.

Проведена адаптация экспериментальных установок для испытания катализаторов при выполнении экспериментальных исследований на III этапе выполнения проекта

Экспериментальные и теоретические исследования

Проведен синтез

каталитических композиций:

- оксидные медь-железо-церий-циркониевые катализаторы

-оксидные медно-цериевые катализаторы, промотированные оксидом лантана (Cu/CeLaO_{2-x})

-Палладий-цериевые катализаторы (Pd/CeO_{2-x}).

-Палладий-церий-циркониевые катализаторы (Pd/CeZrO_{2-x})

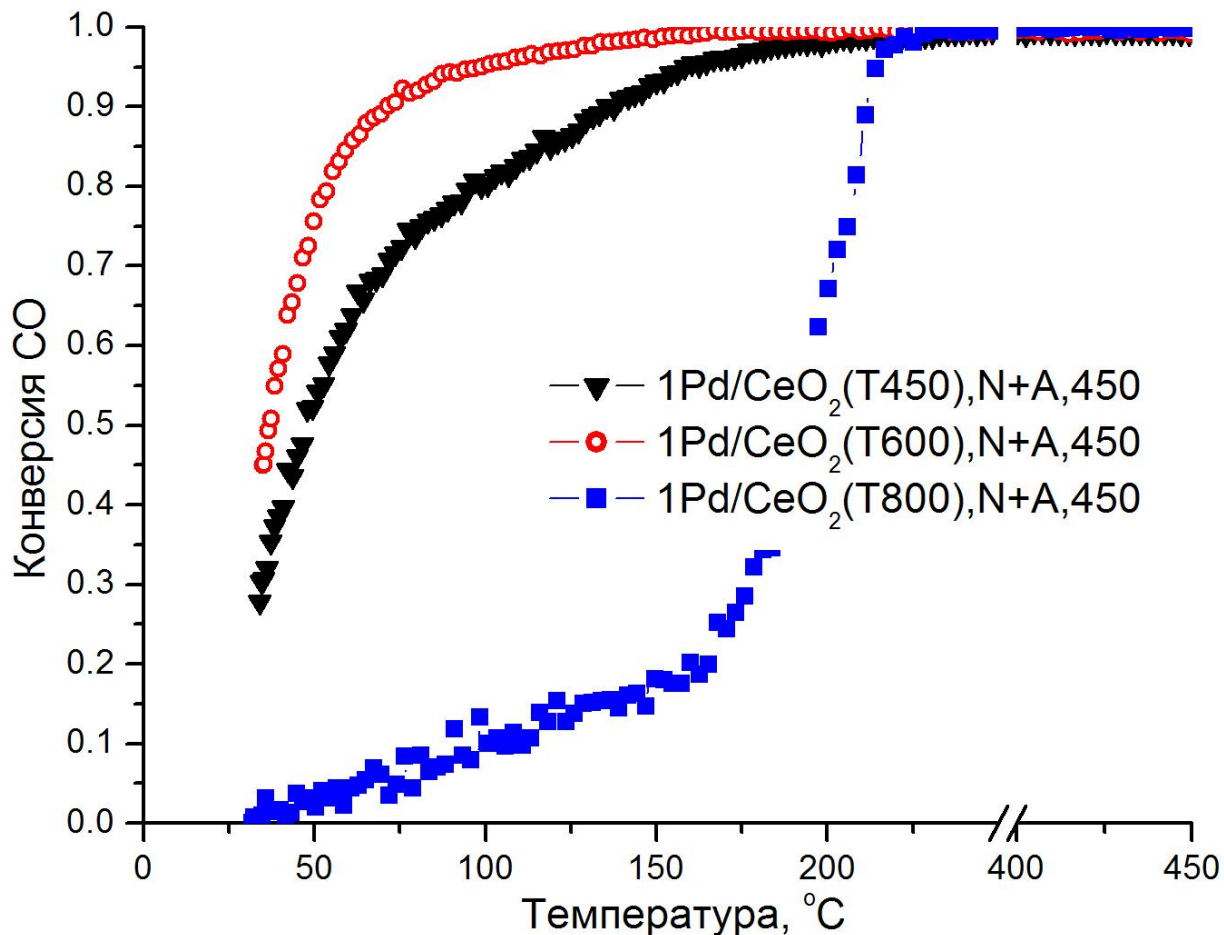
-Никель-цериевые катализаторы

-Палладий-алюминиевые катализаторы

Основные экспериментальные методы исследования

- ✦ **РФЭС- рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия**
- ✦ **ПЭМВР-просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения**
- ✦ **РФА- рентгенофазовый анализ**
- ✦ **ИКС- инфракрасная спектроскопия**
- ✦ **ЭСДО-электронная спектроскопия диффузного отражения**
- ✦ **EXAFS- протяженная тонкая структура поглощения рентгеновских лучей**
- ✦ **XAS – рентгеновская спектры поглощения**
- ✦ **Кинетические измерения методом light-off**
- ✦ **ТПР-СО, ТПВ-Н₂, ТПО О₂ – кинетические кривые термопрограммированной реакции**

Экспериментальные и теоретические исследования

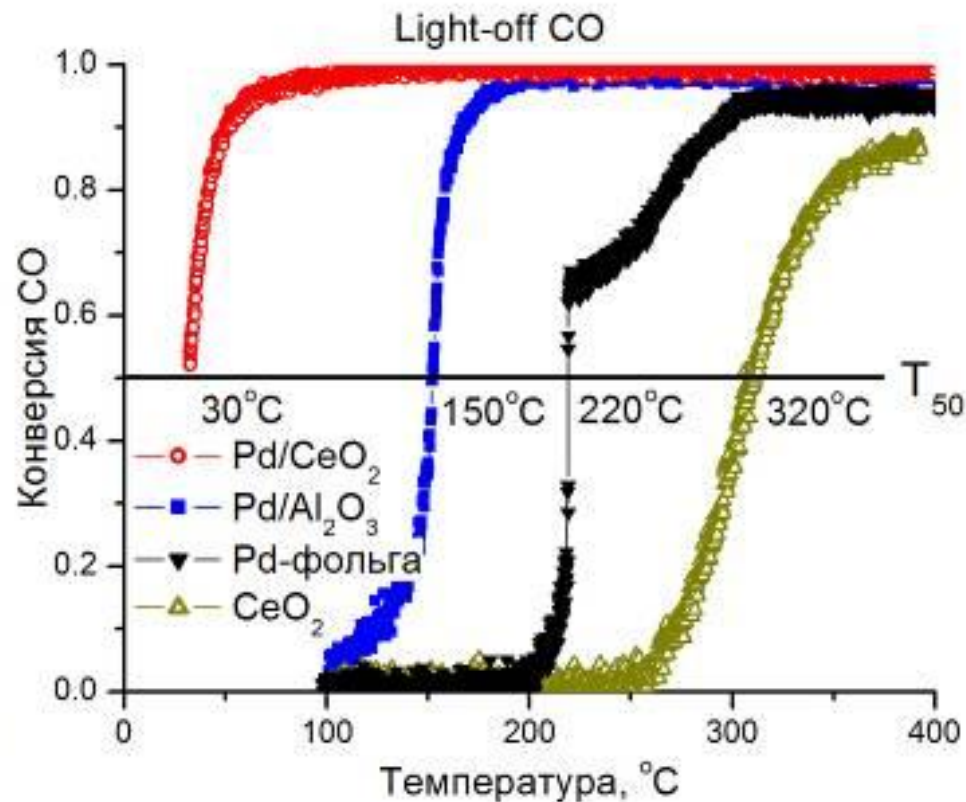
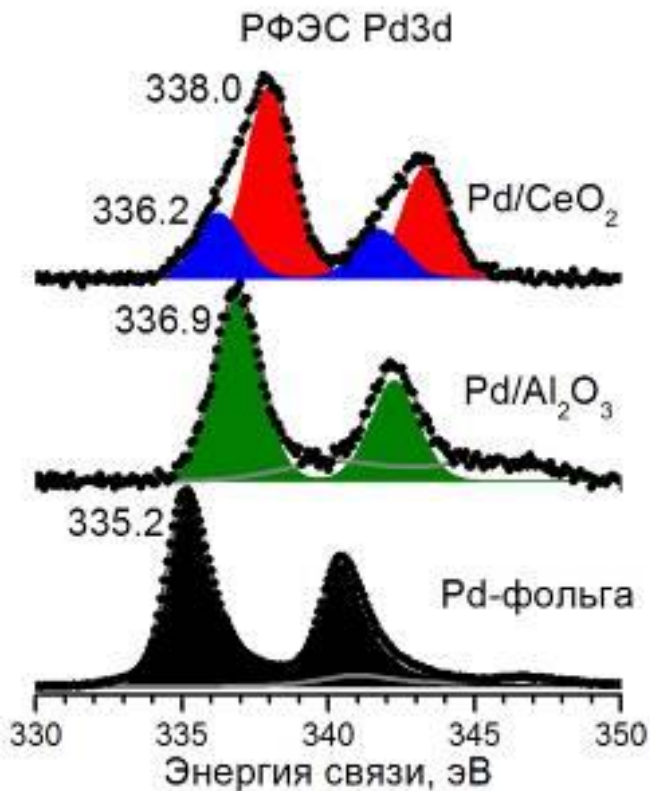


Оптимизация каталитической активности в реакции окисления СО с помощью процедуры прокаливания палладий-цериевых катализаторов

Основные выводы исследования

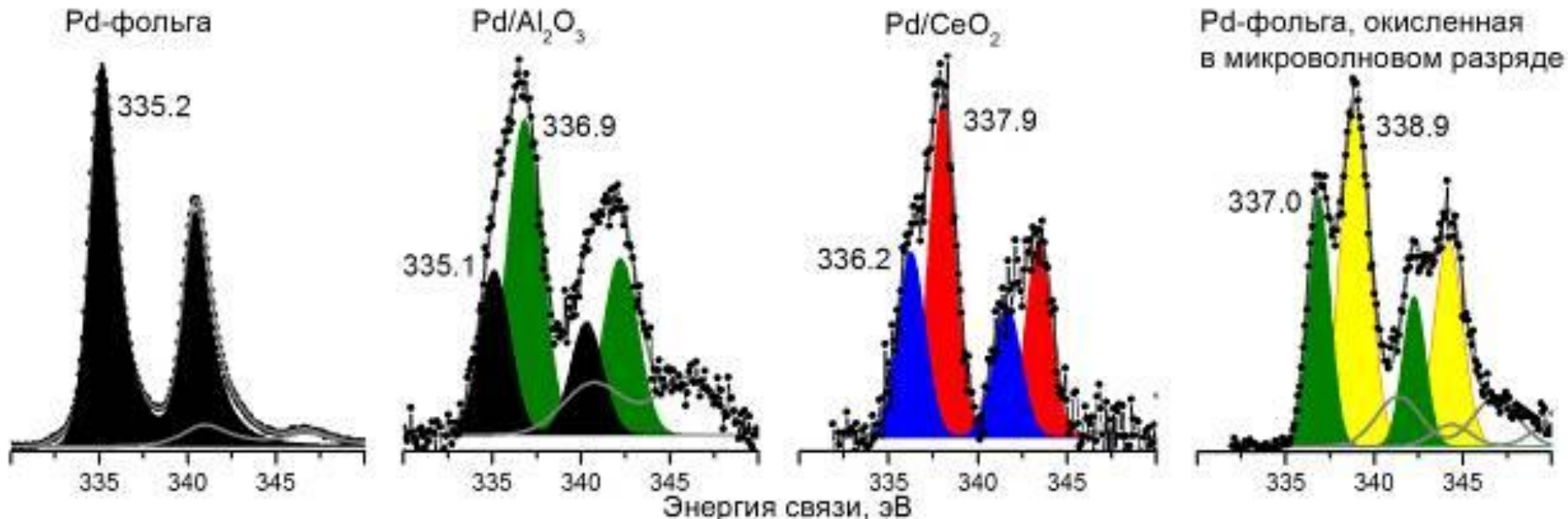
- ✦ Проведено исследование Cu-Fe-Ce-Zr, Cu-Ce-Zr, Fe-Ce-Zr, а также СТК методами рентгено-фазового анализа и просвечивающей электронной микроскопии. Показано, что дезактивация катализатора СТК в реакционных условиях обусловлена образованием карбидов железа, в результате чего он и начинает проявлять метанирующую способность. Для катализатора Cu-Fe-Ce-Zr также характерно протекание процессов карбидизации оксидов железа, однако опроисходит одновременное формирование специфической пленки на поверхности образующихся карбидов, обеспечивающей высокую активность катализатора в целевой реакции, а также эффект экранировки карбидов, заключающийся отстутствии атвности катализатора в реакции метанирования.
- ✦ В результате проведенного комплексного исследования была показана разница в электронном и геометрическом строении активного компонента для катализаторов, обладающих свойством низкотемпературной активности и не обладающих им. В отличие от неактивных в области НТА катализаторов Pd/Al₂O₃, состояние активного компонента которых, как правило, представлено наночастицами оксида и металла, состояние палладия в катализаторах Pd/CeO₂ представляет собой три различные формы, не являющиеся самостоятельными протяженными палладиевыми структурами. По результатам работы предложен механизм низкотемпературного окисления СО, а также модель активного центра никель-цериевого катализатора избирательного метанирования СО.

Основные выводы исследования



Показано, что низкотемпературное окисление (НТО) СО ($T < 150^{\circ}\text{C}$) может быть проведено только на церийсодержащих катализаторах; палладий, диспергированный на оксиде алюминия не катализирует НТО СО.

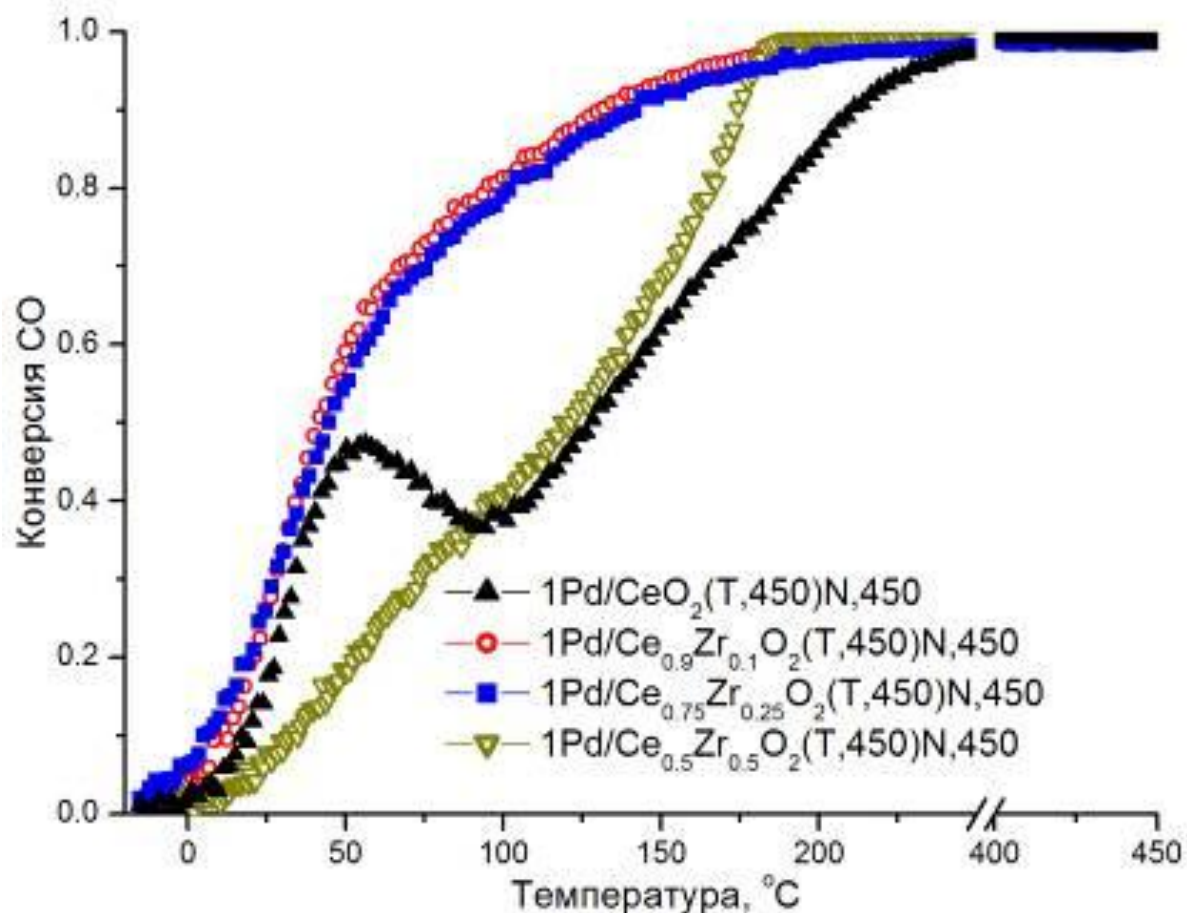
Основные выводы исследования



Спектральные характеристики указывают на формирование особенной электронной структуры активного компонента за счет взаимодействия с носителем CeO₂. Активное состояние палладия является ионным и локализуется в виде двух поверхностных фаз.

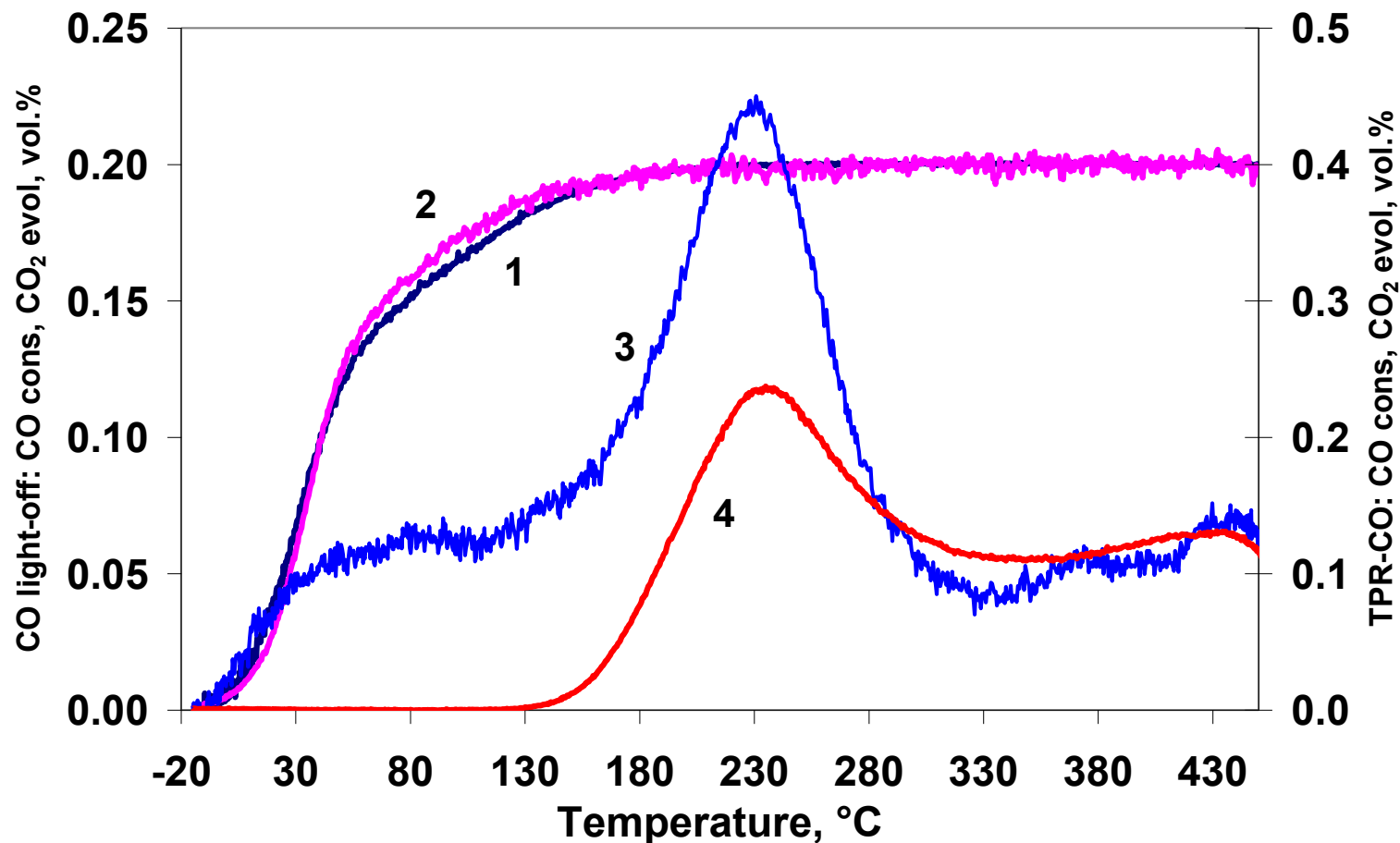
На оксиде алюминия взаимодействия палладия нет

Основные выводы исследования



Введение Zr в катализатора позволяет оптимизировать состав и повысить активность низкотемпературного окисления СО

Основные выводы исследования



Установлена роль кислорода реакционной среды и решетки катализатора. Инициация низкотемпературного окисления происходит за счет кислорода газовой фазы

Систематизация полученных данных Экспериментальные и теоретические исследования

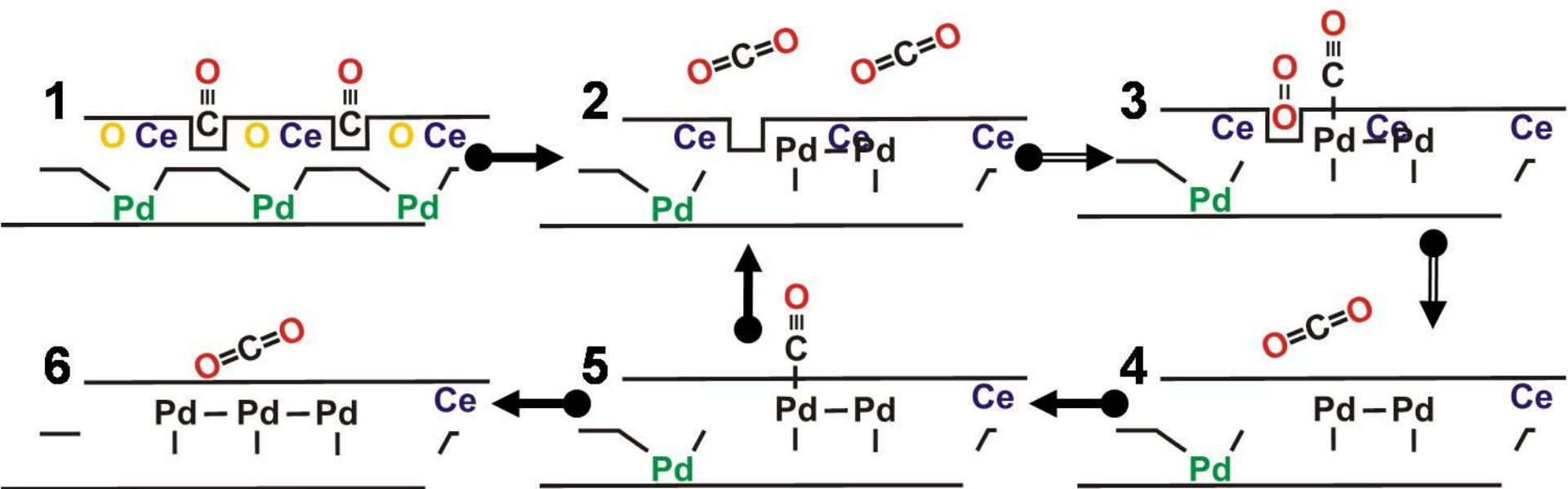


Схема низкотемпературного ассоциативного механизма окисления CO с участием мелких кластеров ПВФВ и ПОФВ

Применение результатов

- ✦ **Область практического использования и применения результатов выполнения НИР – для нужд российских компаний, связанных с каталитическими процессами, в автомобильной промышленности (каталитические нейтрализаторы выхлопных газов), в промышленных процессах очистки газовых выбросов от CO и утилизации углекислого газа.**
- ✦ **Результаты, полученные в процессе научных исследований, могут быть использованы в учебном процессе – лекционных курсах, семинарских занятиях, преподаваемых для студентов технических и естественнонаучных специальностей.**