

УДК 541.128.13

С.О. Соловійов, канд. хім. наук
О.В. Мохначук**СИНТЕЗ СТРУКТУРОВАНИХ Pd-Al₂O₃-КАТАЛІЗАТОРІВ ВІДНОВЛЕННЯ
ОКСИДІВ АЗОТУ МЕТАНОМ**Інститут фізичної хімії імені Л.В. Писаржевського НАН України
e-mail: soloviev@inphyschem-nas.kiev.ua

Розроблено метод розвинення поверхні керамічних блокових матриць стільникової структури з кордієриту шляхом нанесення вторинного носія у вигляді дрібнодисперсного Al₂O₃. Показано, що за рахунок модифікування вторинного носія оксидами рідкісноземельних елементів (La₂O₃, Ce₂O₃) досягається підвищення його термічної стабільності. Оптимальний вміст паладію в структурованих каталізаторах процесу відновлення оксидів азоту метаном становить 0,5%. Проведено модельні випробування, які показали більш високу ефективність зазначених каталізаторів порівняно з традиційними гранульованими.

Вступ

Для очистки газових викидів виробництва азотної кислоти від оксидів азоту використовують метод каталітичного відновлення метаном. Одночасно з очисткою газових викидів за рахунок екзотермічних реакцій глибокого окиснення метану й інших горючих компонентів утворюється додаткова кількість тепла, яка необхідна для забезпечення замкненого енергетичного циклу виробництва. Особливістю цього методу очистки є супряження стадій окиснення метану киснем і відновлення оксидів азоту метаном.

У реакції відновлення монооксиду азоту вуглеводнями за відсутності кисню досліджено багато каталітичних систем на основі оксидів перехідних металів [1], іонообмінних цеолітів [2]. На сьогодні не існує альтернативи платиновим металам як активним компонентам каталізаторів даного процесу [1; 3; 4]. Каталізатори на основі металів платинової групи поєднують високі показники активності і продуктивності з хімічною і термічною стабільністю, стійкістю до дії каталітичних отрут.

Найбільш широке застосування для цього процесу в промисловій практиці отримав каталізатор АПК-2 [5], який використовують в Україні та державах СНД. Каталізатор АПК-2 виготовляється у вигляді гранул розміром 12x12 мм з α-Al₂O₃ і містить у своєму складі 2% активного компонента – паладію. Застосування методу каталітичного відновлення з використанням такого каталізатора дозволяє знизити концентрацію оксидів азоту до санітарних норм.

Аналіз роботи каталізатора АПК-2 показує, що всередині гранули перебігають побічні реакції, які призводять до утворення небажаних продуктів, в першу чергу, монооксиду вуглецю, концентрація якого може досягати 1 % об'єму, а також таких токсичних органічних сполук, як формальдегід тощо.

Таким чином, значна частина паладію, яка знаходиться у внутрішній частині зерна, не тільки не приймає участі в цільовому процесі, а й стимулює побічні реакції неповного перетворення метану, що приводять до утворення небажаних продуктів.

Найбільш ефективними в такому процесі будуть структуровані каталізатори, виготовлені у вигляді керамічних блокових матриць стільникової структури, в яких товщина стінки буде зіставляваною з глибиною каталітичного шару, де відбувається реакція $\text{CH}_4 + 4\text{NO} \rightarrow 2\text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$.

Вихідні керамічні блокові матриці мають невелику питому поверхню, яка не перевищує 0,2–0,4 м²/г. Ця обставина ускладнює процес формування активного шару на їх поверхні.

Розвинення поруватої структури матриці досягається нанесенням вторинного носія, який забезпечує необхідну дисперсність активного компонента і основні експлуатаційні показники каталізатора:

- активність;
- продуктивність;
- термічну стійкість.

Роль підкладки можуть виконувати Al₂O₃, MgO, ZrO₂ та інші термостабільні оксиди, що мають досить розвинену питому поверхню [6]. Найчастіше як вторинні носії для каталізаторів очистки газів застосовуються оксиди алюмінію певних кристалічних модифікацій, які характеризуються розвиненою питомою поверхнею, достатньою хімічною і термічною стійкістю.

Технології формування шару вторинного носія на поверхні керамічних блокових матриць стільникової структури є інтелектуальною власністю фірм, що виготовляють каталізатори даного типу. Тому питання щодо складу сполук, які використовуються для виготовлення матеріалу вторинного носія, процесів їх синтезу і нанесення на керамічні матриці, в літературі практично не відображені.

У даній роботі наведено результати досліджень з розробки методів формування і стабілізації шару вторинного носія (Al_2O_3) і активного компонента (Pd) на керамічних блокових матрицях стільникової структури із кордієриту з метою ефективного створення каталізаторів відновлення оксидів азоту метаном.

Експериментальна частина

Основним компонентом в складі композицій, які використовували для нанесення оксиду алюмінію, були азотнокислі солі алюмінію $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $Al(OH)_2NO_3 \cdot H_2O$ та їх суміші, які використовували у вигляді водних розчинів. Шляхом додавання різних кількостей 25% NH_4OH регулювали величину рН розчину.

Як каркас каталізаторів використовували керамічні блоки із синтетичного кордієриту ($2Al_2O_3 \cdot 2MgO \cdot 5SiO_2$), розроблені і виготовлені в Інституті проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України.

Характеристики керамічних блокових матриць були такими:

- коефіцієнт лінійного температурного розширення $1,0 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹;
- товщина стінки 0,2 мм;
- розмір комірок 1,2x1,2 мм;
- відкрита поруватість 43–48 %;
- переважний розмір пор 1–3 мкм.

Процес нанесення оксиду алюмінію здійснювали шляхом просочення вихідних матриць водними розчинами солей алюмінію за вологоємністю. Після просочення блокові матриці сушили на повітрі при температурі 150–180°C протягом 2–3 год. Після цього зразки прожарювали при температурі 550°C протягом 2–3 год. При цьому на поверхні керамічних блокових матриць відбувалося формування шару вторинного носія у вигляді дрібнодисперсного оксиду алюмінію.

Дослідження фазового складу вторинного носія проводили методом рентгенівської дифрактометрії на приладі ДРОН-3М в монохроматизованому CuK_{α} -випромінюванні.

Питому поверхню зразків визначали хроматографічним методом за теплової десорбції аргону на приладі “Газометр-1”. Активність каталізаторів відносно реакції відновлення оксидів азоту метаном досліджували в установці проточного типу з хроматографічним аналізом вихідних речовин і продуктів реакції. Температурні залежності конверсії метану визначали при таких вихідних об’ємних концентраціях реагентів:

- 1,0 % CH_4 ;
- 4,0 % NO ;
- остача He .

Результати експерименту

Характеристики поруватої структури оксиду алюмінію, синтезованого з використанням вказаних солей, наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Вплив умов синтезу на питому поверхню Al_2O_3

| Номер зразка | Вихідні речовини | Концентрація NH_4OH , моль/л | Питома поверхня, м ² /г |
|--------------|--|--------------------------------|------------------------------------|
| 1 | $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ | 0 | 24 |
| 2 | $Al(OH)_2NO_3 \cdot H_2O$ | 0 | 55 |
| 3 | $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O + Al(OH)_2NO_3 \cdot H_2O$ | 0 | 103 |
| 4 | $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O + Al(OH)_2NO_3 \cdot H_2O$ | 0,6 | 121 |
| 5 | $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O + Al(OH)_2NO_3 \cdot H_2O$ | 2,4 | 179 |

Величина питомої поверхні Al_2O_3 суттєво залежить від умов синтезу. Найменшу поверхню мають зразки оксиду алюмінію, отримані з індивідуальних солей (зразки 1, 2). За рахунок використання суміші цих солей досягається утворення оксиду алюмінію зі значно більшою поверхнею (зразок 3). Підвищення концентрації NH_4OH в розчині також дозволяє досягти збільшення питомої поверхні Al_2O_3 без зміни солей алюмінію (зразки 4, 5). Гранична концентрація NH_4OH у цих дослідях обумовлена початком гідролізу солей.

Таким чином, розроблений метод синтезу вторинного носія дозволяє одержувати оксид алюмінію з достатньо розвиненою поверхнею.

Методом рентгенофазового аналізу встановлено, що незалежно від умов синтезу всі зразки, отримані при температурі 550°C (за даними роботи [7] при цій температурі відбувається формування фази γ - Al_2O_3), є рентгеноаморфними з розмірами зерен менше 2 нм. Таке домінування аморфної структури можна пояснити наявністю в зразках нітрат-аніонів, які стабілізують цю структуру [8]. Формування кристалічної структури відбувається при більш високих температурах, що може бути пов’язано з повним видаленням нітрат-аніонів.

Дані, які характеризують генезис поруватої структури оксиду алюмінію залежно від температури прожарювання, наведено в табл. 2.

Термічна стійкість синтезованих зразків обмежується температурою 850°C. При більш високих температурах спостерігається різке зменшення поверхні вторинного носія для всіх зразків, незалежно від умов їх синтезу, що пов’язано з переходом оксиду алюмінію в кристалічні модифікації з меншою питомою поверхнею.

Забезпечення достатньо високої термостабільності матеріалу вторинного носія для уникнення спікання і обмеження фазових перетворень компонентів каталітичного шару внаслідок локальних перегрівів є важливим аспектом приготування нанесених каталізаторів. Тому подальші дослідження були спрямовані на розробку методів стабілізації поруватої структури оксиду алюмінію.

Згідно з літературними даними, підвищення термічної стійкості низькотемпературних модифікацій оксиду алюмінію з розвинутою поруватою структурою може бути здійснено шляхом хімічного модифікування за рахунок введення різних сполук, які уповільнюють фазові перетворення, таких як оксиди рідкісноземельних елементів (ОРЗЕ), а також Th, Zr, Y, SiO₂, BaO [9; 10] або регулюванням морфології оксиду алюмінію під час його приготування [11]. Стабілізація оксиду алюмінію відбувається завдяки утворенню термостабільних сполук типу шпінелей (BaAl₁₂O₁₉ і LaAl₁₁O₁₉). Проте через суперечливість даних стосовно ефективності і впливу на фазові перетворення тієї чи іншої добавки, на сьогодні не існує єдиного погляду щодо механізму стабілізуючої дії модифікаторів.

Наприклад, стосовно механізму дії оксиду лантану, який досить часто використовується як стабілізатор поруватої структури оксиду алюмінію розглядаються два уявлення.

Перше ґрунтується на можливості утворення змішаної поверхневої фази, якою вважається алюмінат лантану (LaAlO₃) або бета-алюмінат лантану (β -La₂O₃·11Al₂O₃), що захищає нижні шари оксиду алюмінію від трансформації.

Друге основане на припущенні про входження оксиду лантану в ґрату Al₂O₃ і гальмуванні дифузійних процесів, які призводять до фазових перетворень в структурі оксиду алюмінію.

У даній роботі були синтезовані зразки оксиду алюмінію з різним вмістом модифікуючих добавок – оксидів церію і лантану.

Азотнокислі солі лантану і церію у визначеній кількості додавали до свіжоприготовленого водноаміачного розчину нітрату і оксинітрату алюмінію, який використовувався для формування шару вторинного носія на поверхні керамічних блокових матриць. Після просочення і термічної обробки проводили дослідження характеристик поруватої структури цих зразків.

Табл. 2 (зразки 2–7) ілюструє одержані експериментальні результати. Модифікування ОРЗЕ в більшості випадків негативно впливає на величину питомої поверхні оксиду алюмінію порівняно з вихідним зразком, який не містить ОРЗЕ (зразок 1).

Підвищення температури прожарювання від 550 до 700 °С, від 850 до 1000 °С приводить до зменшення величини питомої поверхні всіх досліджених зразків. Але характер зміни величини питомої поверхні суттєво відрізняється. Якщо величина питомої поверхні вихідного зразка оксиду алюмінію (зразок 1) при підвищенні температури термообробки від 550 до 1000 °С зменшується від 176 до 10 м²/г, тобто більш ніж в 17 разів, то для зразка, модифікованого оксидом лантану (зразок 5) питома поверхня зменшується від 176 до 86 м²/г, тобто лише в два рази. Аналогічна картина спостерігається і для деяких інших зразків, модифікованих сумішшю оксидів лантану і церію (зразки 2, 3, 4, 6, 7). Тобто спостерігається чіткий термостабілізаційний ефект ОРЗЕ. Для деяких зразків, модифікованих оксидами рідкісноземельних металів, характерна навіть екстремальна залежність величини питомої поверхні оксиду алюмінію від температури: підвищення температури термічної обробки від 550 до 700 °С приводить до підвищення поверхні вторинного носія.

У літературі [8–10] є відомості про термостабільність систем La₂O₃/Al₂O₃ і CeO₂/Al₂O₃, але практично відсутня інформація про одночасний вплив ОРЗЕ. Проаналізувавши дані табл. 2, можна дійти висновку, що одночасне введення церію і лантану не дає синергічного ефекту.

Таблиця 2

Вплив природи модифікуючої добавки на термічну стабільність Al₂O₃

| Номер зразка | Вміст модифікуючої добавки, % | | Питома поверхня після термообробки, м ² /г | | | |
|--------------|-------------------------------|--------------------------------|---|-----|-----|------|
| | CeO ₂ | La ₂ O ₃ | 550 | 700 | 850 | 1000 |
| 1 | 0 | 0 | 176 | 167 | 142 | 10 |
| 2 | 5,0 | 0 | 166 | 180 | 130 | 20 |
| 3 | 0 | 5,0 | 132 | 144 | 112 | 62 |
| 4 | 4,9 | 2,4 | 124 | 160 | 124 | 69 |
| 5 | 0 | 2,0 | 176 | 153 | 142 | 86 |
| 6 | 1,33 | 0,67 | 168 | 147 | 135 | 81 |
| 7 | 0 | 10,0 | 92 | 78 | 72 | 18 |

Термостабільність змішаних систем (La₂O₃+CeO₂)/Al₂O₃ майже у всьому концентраційному інтервалі, який було нами досліджено, не перевищує термічну стійкість системи La₂O₃/Al₂O₃. Отже, адитивний внесок церію і лантану в термостабільність оксиду алюмінію та ефективність лантану узгоджуються з літературними даними [10]. Також існує певний діапазон концентрацій ОРЗЕ, в якому досягається максимальний термостабілізаційний ефект.

Ключовою проблемою, яка виникає при створенні каталізаторів, що містять метали платинової групи, є проблема оптимізації їх складу. Саме вартість дорогоцінних металів визначає загальну вартість каталізатора і каталітичного процесу в цілому. Крім того, зростання концентрації паладію в складі каталізатора може створювати сприятливі умови до його агломерації, яка викликає зменшення питомої активності каталізатора внаслідок того, що певна частина нанесеного паладію припиняє бути доступною для компонентів реакційної суміші і не бере участі в каталізі.

Рациональне вирішення даної проблеми можливо здійснити в площині запропонованого підходу, який полягає у використанні носія стільникової структури з шаром вторинного носія, здатного забезпечити високу дисперсність паладію та високу питому активність і продуктивність каталізатора при малих вмістах активного компонента. Для дослідження впливу вмісту активного компонента на каталітичні властивості блочних алюмопаладієвих каталізаторів були приготівлені зразки, в яких концентрація паладію змінювалась від 0,1 до 2,1%, а вміст оксиду алюмінію був близький до оптимального і становив 2,5%. Збільшення вмісту паладію, як видно з рис. 1, призводить до закономірного зростання активності каталізатора, що проявляється в зниженні температури 50%-ної конверсії метану в реакції відновлення монооксиду азоту метаном.

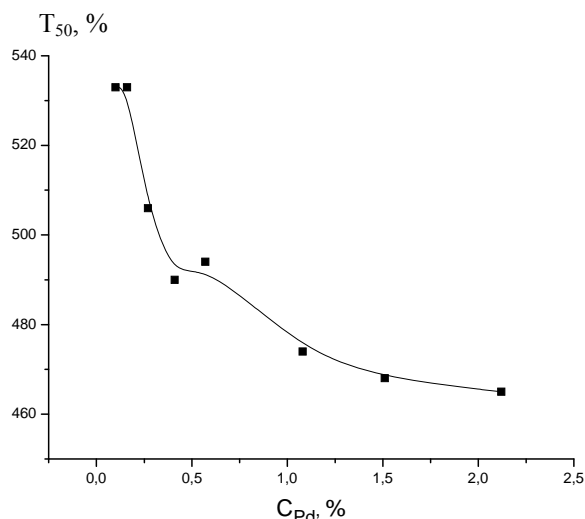


Рис. 1. Залежність температури 50%-ної конверсії метану від концентрації паладію в складі каталізатора

У разі підвищення концентрації паладію монотонно зростає швидкість реакції, яку визначали як кількість метану, що прореагувала з монооксидом азоту в одиницю часу на одиниці ваги каталізатора (рис. 2, а).

Але, якщо величину швидкості відносити до одиниці маси активного компонента (Pd), то спостерігається її зменшення при зростанні концентрації паладію в складі каталізатора (рис. 2, б).

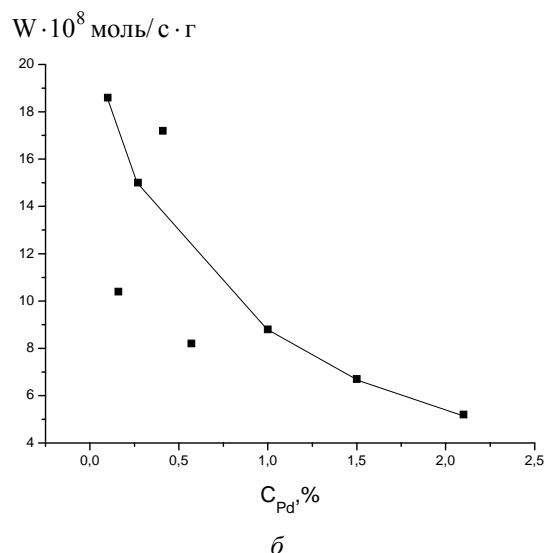
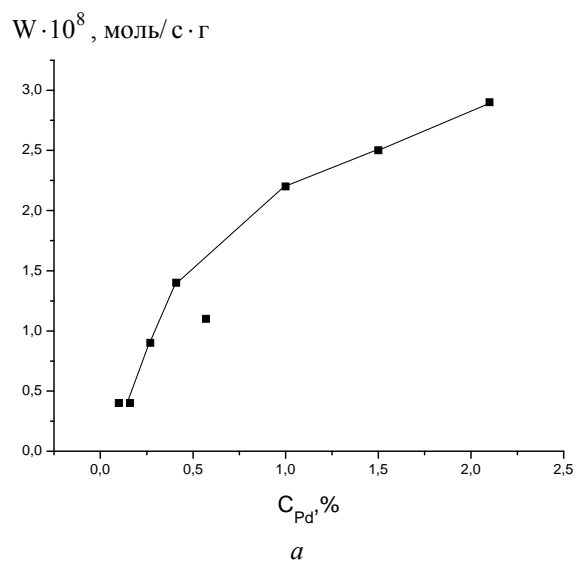


Рис. 2. Залежність швидкості реакції, віднесеної до одиниці ваги каталізатора (а) і одиниці ваги паладію (б) від концентрації паладію

Тобто ступінь використання паладію в цільовому процесі зменшується при підвищенні його концентрації в складі каталізатора.

Зіставлення кривих показує, що оптимальний вміст паладію в даному каталізаторі становить близько 0,5%. Саме ця концентрація паладію забезпечує як високу питому активність каталізатора, так і високу продуктивність одиниці маси активного компонента. У традиційному гранульованому каталізаторі оптимальна концентрація паладію становить 2,0%. Розроблені каталізатори пройшли випробування в пілотній установці Українського державного інституту азотної промисловості.

Для порівняння в аналогічних умовах процес проводили на промисловому каталізаторі АПК-2. Проведені тривалі випробування (1140 год) показали, що за ефективністю блоковий каталізатор не поступається гранульованому АПК-2, активність розробленого каталізатора в часі не змінюється. Розрахунки показують, що на виготовлення структурованого блокового каталізатора буде витрачено в 7,2 разу менше паладію, ніж на виготовлення аналогічного об'єму каталізатора АПК-2. Кількість монооксиду вуглецю, що утворюється в процесі відновлення, буде знижено в п'ять–шість разів. Крім того, будуть суттєво зменшені енергетичні витрати на процес очистки внаслідок невисокого газодинамічного опору блокового каталізатора стільникової структури.

Висновок

Розроблено метод синтезу і нанесення вторинного носія у вигляді нанодисперсного Al_2O_3 на поверхню керамічних блокових матриць стільникової структури. Показано, що за рахунок введення стабілізуючих добавок La_2O_3 і CeO_2 досягається підвищення термічної стійкості вторинного носія. Встановлено адитивність впливу оксидів церію і лантану на термостабільність оксиду алюмінію, а також більшу ефективність оксиду лантану. Показано, що за рахунок використання структурованих носіїв можна суттєво скоротити вміст паладію в каталізаторах відновлення оксидів азоту метаном.

Проведені стендові випробування показали більш високу ефективність розроблених структурованих каталізаторів порівняно з традиційними гранульованими.

Література

1. *Iwamoto M.* Air Pollution Abatement through Heterogeneous Catalysis // *Stud. Surf. Sci. Catal.* – 2000. – 130. – P. 23–48.
2. *Fokema M.D., Ying J.Y.* The selective catalytic reduction of nitric oxide with methane over non-zeolitic catalysts // *Catal.Rev.* – 2001. – 42, N 1–2. – P. 1–29.
3. *Kumthekar M. W. Ozkan U. S.* Nitric oxide reduction with methane over Pd/TiO₂ catalysts: I. Effect of oxygen concentration // *J. Catal.* – 1997. – Vol. 171, N 1. – P. 45–54.
4. *Rashidzadeh M., Peyrovi M.H., Mondegarian R.* Alumina-based supports for automotive palladium catalysts // *React. Kinet. Catal. Lett.* – 2000, – 69, N 1. – P. 115–122.
5. *Производство азотной кислоты в агрегатах большой мощности /* Под ред. проф. В.М. Олевского. – М.: Химия, 1985. – 398 с.
6. *Kaspar J., Fornasiero P., Hickey N.* Automotive catalytic converters: current status and some perspectives // *Catal.Today.* – 2003. – Vol. 77, N 4. – P. 419–449.
7. *Исмаилов Х.Р., Абдуллаев А.Б.* К вопросу термического разложения девятиводного нитрата алюминия в присутствии паров воды // *Журн. прикл. химии.* – 1970. – Т. 43, № 3. – С. 668–670.
8. *Мороз Э.М.* Роль структурных методов исследования в развитии научных основ приготовления каталиторов // *Журн. прикл. химии.* – 1996. – Т. 69, № 11. – С. 1764–1776.
9. *Arai H., Fukuzava H.* Research and development on hightemperature catalytic combustion // *Catal. Today.* – 1995. – Vol. 26, N 3/4. – P. 217–221.
10. *Иванова А.С., Мороз Э.М., Полякова Г.А.* Влияние способа получения, природы и содержания R_2O_3 ($R=Y, La, Ce$) на физико-химические свойства композиций $R_2O_3-Al_2O_3$ // *Кинетика и катализ.* – 1994. – Т. 35, № 5. – С. 786–790.
11. *Miller J.B., Ko E.I.* A homogeneously dispersed silica dopant for control of the textural and structural evolution of an alumina aerogel // *Catal. Today.* – 1998. – Vol. 43, N 1/2. – P. 51–67.

Стаття надійшла до редакції 03.03.05.

С.А. Соловьев, О.В. Мохначук

Синтез структурированных Pd- Al_2O_3 -катализаторов восстановления оксидов азота метаном

Разработан метод развития поверхности керамических блочных матриц сотовой структуры из кордиерита путем нанесения вторичного носителя в виде мелкодисперсного Al_2O_3 . Показано, что за счет модифицирования вторичного носителя оксидами редкоземельных элементов (La_2O_3 , Ce_2O_3) достигается повышение его термической стабильности. Оптимальное содержание палладия в структурированных катализаторах процесса восстановления оксидов азота метаном составляет 0,5%. Проведены модельные испытания, которые показали более высокую эффективность указанных катализаторов по сравнению с традиционными гранулированными.

S.A. Soloviev, O.V. Mokhnachuk

Synthesis of structurized Pd- Al_2O_3 -catalysts for reduction of nitrogen oxides with methane

A method of developing surface of ceramic block matrices of honeycomb structure (made of cordierite) by depositing highly dispersed alumina as secondary support has been proposed. It has been shown that modifying secondary support with rare earth elements' oxides (La_2O_3 , Ce_2O_3) leads to enhancing its thermostability. An optimum content of palladium in structurized catalysts for reduction of nitrogen oxides with methane is 0,5%. Model tests were carried out to demonstrate high effectivity of said catalysts which surpass conventional granulated ones.