

УДК 541.113

## Блочные катализаторы нейтрализации выхлопных газов, синтезированные методом горения

У. Ф. ЗАВЬЯЛОВА<sup>1</sup>, В. Ф. ТРЕТЬЯКОВ<sup>1</sup>, Т. Н. БУРДЕЙНАЯ<sup>1</sup>, П. Г. ЦЫРУЛЬНИКОВ<sup>2</sup><sup>1</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, Ленинский проспект, 29, Москва 119991 (Россия)

E-mail: zavjalova@ips.ac.ru

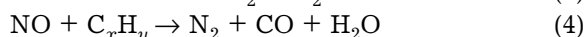
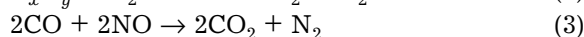
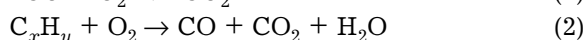
<sup>2</sup>Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения РАН, ул. Нефтезаводская, 54, Омск 644040 (Россия)

### Аннотация

Разработан новый метод синтеза блочных катализаторов составов 0.1 % Pd–2.9 % CuO/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 0.1 % Pd–2.9 % CuCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, изучены их каталитические свойства в реакциях нейтрализации токсичных компонентов выхлопных газов: окислении СО, глубоком окислении углеводородов и восстановлении NO<sub>x</sub> пропаном. Показано, что, благодаря более высокой удельной поверхности и дисперсности синтезированных методом горения активных компонентов, активность данных катализаторов в указанных реакциях существенно выше по сравнению с образцами, приготовленными стандартным методом.

### ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия доля автотранспорта в ряду основных загрязнителей атмосферы неуклонно растет. Каталитические технологии играют роль основного инструмента для обезвреживания большинства токсичных соединений, содержащихся в выхлопных газах. Задача каталитического удаления органических соединений из отходящих газовых потоков решается, как правило, в совокупности с нейтрализацией СО и NO<sub>x</sub>. При каталитическом превращении компонентов выхлопных газов на трехмаршрутном катализаторе могут протекать следующие реакции:



Обеспечить на практике эффективное протекание такого многоканального процесса затруднительно, поскольку для полного дожигания СО и СН необходим избыток кислорода, который, естественно, служит препятствием для реализации восстановления NO<sub>x</sub>. Полное удаление экологически опасных компонентов и ядов при наличии эффективного катализатора может быть достигнуто путем

регулирования соотношения воздух/топливо в области стехиометрических количеств кислорода и компонентов выхлопного газа. Диапазон этих значений, соответствующий наиболее полному превращению СО, СН, NO<sub>x</sub> и называемый λ-окном, представлен на рис. 1.

Типичные, используемые сейчас трехмаршрутные катализаторы включают благородные металлы (Pt, Rh, Pd), нанесенные на керамические или металлические блоки, покры-

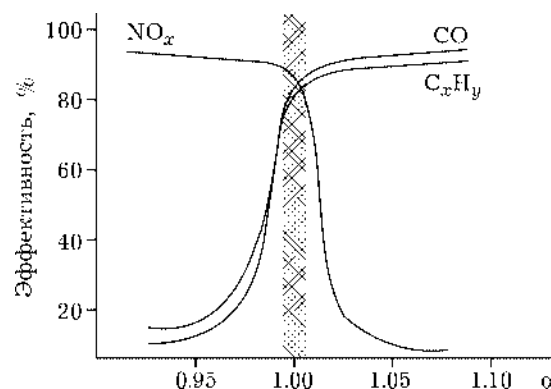


Рис. 1. Зависимость степени конверсии СО, СН и NO<sub>x</sub> от соотношения воздух/топливо на трехмаршрутном катализаторе. α — соотношение воздух/топливо (α = 1 при соотношении воздух/топливо, равном 14.6).

тые слоем  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [1–3]. Однако высокая стоимость таких каталитических систем и недостаточная термо- и ядоустойчивость стимулируют проведение научных исследований, направленных на создание более оптимальных с экономической и технологической точек зрения составов и способов приготовления каталитических нейтрализаторов.

Одно из перспективных направлений в этой области – это разработка катализаторов с частичной заменой благородных металлов на оксидные компоненты [4–6]. Многочисленные литературные данные свидетельствуют о том, что промотирование оксидных катализаторов на носителях способствует увеличению каталитической активности и, в некоторой степени, термической устойчивости [7–14]. Одной из причин повышения каталитической активности считается разделение функций между отдельными поверхностными активными центрами катализаторов. Известно, что энергия связи кислорода с поверхностью оксида оказывает решающее влияние на их активность в реакциях окисления. Ускорение одного процесса, например активации CO на атомах Pd, приводит к увеличению концентрации электронов в катализаторе и к облегчению акцепторной стадии процесса – активации кислорода на оксидах металлов с образованием ионов кислорода. Так, рядом авторов обнаружено [12], что оксиды кобальта и меди, допированные Pd и Pt, проявляют чрезвычайную активность в реакциях окисления CO, легких углеводородов и восстановления  $\text{NO}_x$ . Кроме того, последние исследования показали, что комбинация палладия с оксидами переходных металлов проявляет гораздо более высокую устойчивость по отношению к серосодержащим ядам, чем Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  [13].

Ранее нами показано [14–16], что перспективным способом приготовления катализаторов нейтрализации выхлопных газов является поверхностный синтез горением. Цель данной работы – исследование физико-химических свойств синтезированных данным методом блочных катализаторов составов: 0.1 % Pd–2.9 % CuO/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 0.1 % Pd–2.9 %  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$ / $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  – и их каталитических свойств в реакциях окисления CO, глубокого окисления углеводородов и восстановления  $\text{NO}_x$  пропаном.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве предшественников активных компонентов использовали соли  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ,  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  (Merck, 99.0 %), в качестве носителя – блоки из  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  с удельной поверхностью  $S = 150 \text{ м}^2/\text{г}$ . Синтез катализаторов проводили по ранее описанной методике [15], включающей пропитку носителей, высушивание и инициирование экзотермических окислительно-восстановительных реакций между предшественниками активных компонентов.

Рентгенографические исследования продуктов реакции выполнены на дифрактометре ДРОН-3 с использованием монохроматизированного  $\text{CuK}_\alpha$ -излучения в интервале  $2\theta = 20\text{--}60^\circ$ . Содержание активных компонентов (С) определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии. Измерение площади поверхности катализаторов проводили методом БЭТ – тепловой десорбции аргона на приборе Sorpty (Carlo Erba, Италия).

Активность синтезированных катализаторов изучали в реакциях окисления монооксида углерода, глубокого окисления метана и пропана на проточной установке с хроматографическим анализом продуктов реакции (Porapak Q). Для испытаний использовали  $1 \text{ см}^3$  блочного катализатора. Модельную реакцию окисления монооксида углерода проводили в температурном интервале  $20\text{--}300^\circ\text{C}$  при объемной скорости потока, равной  $3 \cdot 10^4 \text{ ч}^{-1}$ , и следующем составе газовой смеси (объемная доля), %: 1 CO, 0.5  $\text{O}_2$  в азоте. Каталитическую активность характеризовали температурой 100 %-й конверсии CO ( $T_{100\%}$ ). Реакции глубокого окисления метана и пропана проводили аналогичным образом в интервале температур  $200\text{--}700^\circ\text{C}$  при объемной скорости  $1 \cdot 10^4 \text{ ч}^{-1}$  и объемной доле углеводородов в исходной газовой смеси, равной 1 %. Исследования активности катализаторов в процессе селективного восстановления  $\text{NO}_x$  пропаном проводили на установке проточного типа с электрохимическим газоанализатором Testo-33 (Германия) в температурном интервале  $70\text{--}550^\circ\text{C}$ . Состав реакционной смеси (объемная доля), %: NO 0.2,  $\text{C}_3\text{H}_8$  0.1,  $\text{O}_2$  5.0 в азоте; объемная скорость газовой смеси  $W = 11\,250 \text{ ч}^{-1}$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате проведения синтеза горением на поверхности пористого блочного носителя в течение 3–10 мин образуется равномерно распределенный и прочносвязанный с носителем активный компонент. По данным РФА, в первом случае при горении эквивалентной окислительно-восстановительной смеси  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2/\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  единственным продуктом реакции является  $\text{CuO}$  (тенорит) с достаточно высокой дисперсностью  $d_{\text{о.к.р}} \approx 5$  нм. Удельная поверхность готового катализатора в данном случае составляла  $S = 148$  м<sup>2</sup>/г. Последующее допирование медного катализатора палладием и прокаливание при 400 °С в течение 4 ч не приводило к снижению его удельной поверхности. При приготовлении катализатора того же состава (0.1 % Pd–2.9 %  $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) стандартным методом (пропитка из нитратов металлов и прокаливание при 400 °С в течение 6 ч) помимо  $\text{CuO}$  в продуктах также обнаружено некоторое количество  $\text{Cu}_2\text{O}$ , менее активного в окислительно-восстановительных реакциях. Удельная поверхность катализатора  $S$  в данном случае составляла 119 м<sup>2</sup>/г,  $d_{\text{о.к.р}} \approx 20$  нм. По-видимому, в результате бурного выделения газов в процессе синтеза горением на поверхности происходит диспергирование активного компонента, что позволяет получать катализаторы с более развитой удельной поверхностью.

Известно, что эффективное каталитическое горение возможно и при низком содержании благородных металлов, так как для сложных смешанных катализаторов могут быть достигнуты благоприятные синергетические эффекты активности и стабильности [17]. Ранее нами показано, что на смешанном кобальт-медном катализаторе при соотноше-

нии  $\text{Co} : \text{Cu} = 2 : 1$  наблюдается неаддитивное увеличение каталитической активности по сравнению с простыми оксидами [16]. В результате синтеза горением из окислительно-восстановительной смеси  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2/\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  происходит частичное образование шпинели  $\text{CuCo}_2\text{O}_{4+\delta}$ , обладающей избыточным кислородом. Благодаря изменению соотношения металл/кислород и электронному разупорядочению в шпинельных структурах, возможно образование большого количества дефектов – активных центров в окислительно-восстановительных процессах. Удельная поверхность катализатора в данном случае составляла 147 м<sup>2</sup>/г,  $d_{\text{о.к.р}} \approx 5$  нм.

В табл. 1 представлены температуры 50 и 100 %-й конверсии  $\text{CO}$  на катализаторах, синтезированных методом горения и стандартным методом.

Видно, что метод приготовления существенно влияет на активность медьсодержащего катализатора, допированного палладием. Температура полной конверсии  $\text{CO}$  на катализаторе, синтезированном методом горения, на 23 °С ниже, чем на образце, полученном по стандартной методике, а на смешанном медно-кобальтовом катализаторе достигается уже при 98 °С, что сопоставимо с активностью катализаторов с массовой долей палладия 4–6 % [18].

На рис. 2, а, б представлены температурные зависимости глубокого окисления метана и пропана на катализаторах, приготовленных различными методами.

В реакциях глубокого окисления углеводородов наиболее высокая активность достигнута также на катализаторе состава 0.1 % Pd–2.9 %  $\text{CuCo}_2\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , синтезированного методом горения. Температура 100 %-й конверсии  $\text{CH}_4$  и  $\text{C}_3\text{H}_8$  на данном катализаторе составила 415 и 323 °С соответственно.

ТАБЛИЦА 1

Температуры 50 ( $T_{50\%}$ ) и 100 %-й ( $T_{100\%}$ ) конверсии  $\text{CO}$  на катализаторах, приготовленных различными методами, °С

Катализатор	Метод приготовления	$T_{50\%}$	$T_{100\%}$
0.1 % Pd–2.9 % $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Синтез горением	85	112
0.1 % Pd–2.9 % $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Стандартный*	96	135
0.1 % Pd–2.9 % $\text{CuCo}_2\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Синтез горением	72	98

\*Прокаливание при 400 °С в течение 6 ч.

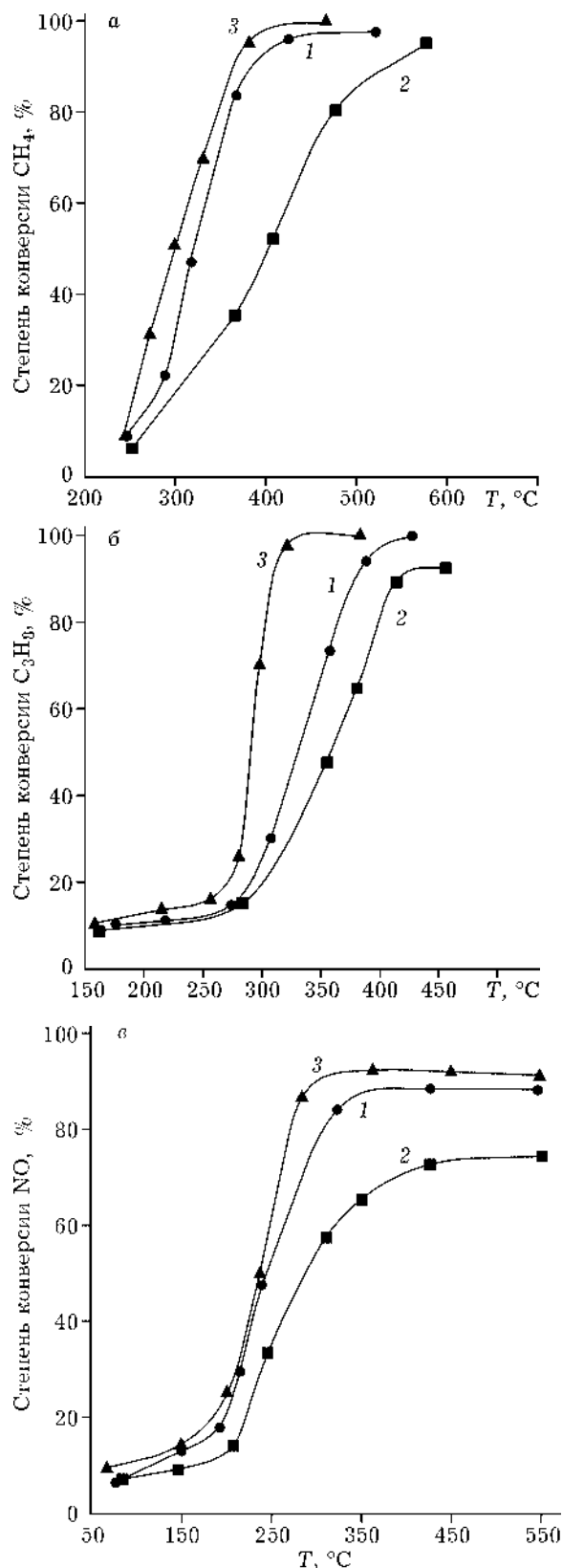


Рис. 2. Температурные зависимости конверсии  $\text{CH}_4$  (а),  $\text{C}_3\text{H}_8$  (б) и NO в  $\text{N}_2$  (в) на катализаторах, синтезированных методом горения и стандартным методом: 1 – Pd-CuO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 2 – Pd-CuO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -стандарт, 3 – Pd-CuCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

На рис. 2, в показаны температурные зависимости конверсии NO в  $\text{N}_2$  на катализаторах, приготовленных различными методами.

В процессе селективного каталитического восстановления  $\text{NO}_x$  пропаном температура 50 %-й конверсии NO на катализаторе 0.1 % Pd–2.9 % CuO/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , синтезированном методом горения, на 42 °C ниже, чем на образце, полученном по стандартной методике. Наиболее активным в данной реакции оказался кобальт-медный катализатор, допированный палладием, на котором 93 %-я конверсия NO достигалась при 306 °C.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, благодаря более высокой удельной поверхности и дисперсности синтезированных активных компонентов, активность катализаторов, приготовленных методом поверхностного синтеза горением, в процессах удаления токсичных компонентов выхлопных газов существенно выше по сравнению с образцами, приготовленными стандартным методом. Безвредность, низкие энергетические затраты и аппаратурная простота процесса делают данный метод перспективным для изготовления блочных катализаторов нейтрализации выхлопных газов автотранспорта.

Авторы благодарят фирму Haldor Topsoe A/O за финансовую поддержку данной работы.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 S. Castillo, M. Moran-Pineda, R. Gomez, *J. Catal.*, 172 (1997) 263.
- 2 Pat. 4868149 USA, 1990.
- 3 EP 0430436 B1, 1990.
- 4 О. В. Метелкина, В. В. Лунин, В. А. Садыков и др., *Нефтехимия*, 40 (2000) 108.
- 5 V. A. Sadykov, R. V. Bunina, G. M. Alikina *et al.*, *J. Catal.*, 200 (2001) 117.
- 6 О. В. Метелкина, В. В. Лунин, В. А. Садыков *et al.*, *Catal. Lett.*, 78 (2002) 111.
- 7 Пат. 3304150 США, 1967.
- 8 Z. Li, G. B. Hoflund, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 66 (1999) 367.
- 9 M. Iwamoto, H. Hamada, *Catal. Today*, 10, 1 (1991) 57.
- 10 Y. J. Mergler, A. van Aalst, B. E. Nieuwenhuys, in: *Reduction of Nitrogen Oxide Emission*, Amer. Chem. Soc., Washington, DC, 1995, p. 196.
- 11 M. Ferrandon, J. Carno, S. Jaras, E. Bjornborn, *Appl. Catal. A: Gen.*, 180 (1999) 153.

- 12 Н. М. Попова, Катализаторы очистки выхлопных газов автотранспорта, Наука, Алма-Ата, 1987.
- 13 P. Artizzu, E. Garbowski, M. Primet, *Catal. Today*, 47 (1999) 83.
- 14 Пат. 2234979 РФ, 2004.
- 15 У. Ф. Завьялова, В. Ф. Третьяков, Т. Н. Бурдейная и др., *Кинетика и катализ*, 46, 5 (2005) 1.
- 16 У. Ф. Завьялова, В. Ф. Третьяков, Т. Н. Бурдейная и др., *Нефтехимия*, 45, 4 (2005) 1.
- 17 Т. Г. Алхазов, Л. Я Марголис, Глубокое каталитическое окисление органических веществ, Химия, Москва, 1985.
- 18 F. Klingstedt, A. K. Neyestanaki, R. Byggningsbacka et al., *App. Catal. A*, 209 (2001) 301.