

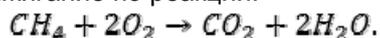
РАЗРАБОТКА ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ПОЛНОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА, УСТОЙЧИВЫХ К ДЕЙСТВИЮ ВОДЯНЫХ ПАРОВ

Худорожков А.К. – аспирант, Бекк И.Э. – мл. науч. сотрудник,
Коцаренко Н.С. – ст. науч. сотрудник, Бухтияров В.И. – руководитель,
Институт Катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
ООО «Метокс»

1. Введение

В настоящее время в большинстве развитых и развивающихся стран активно ведутся разработки, направленные на повышение степень безопасности многих процессов и технологий для окружающей среды. Эти исследования, в том числе, посвящены сокращению выбросов парниковых газов в атмосферу. Такими газами являются различные углеводороды, водяной пар, оксиды углерода (CO, CO₂) и азота (NO_x). По последним данным, наиболее вредным парниковым газом является метан – его молекула вследствие высокой стабильности (T_{свсл}=537 °C) и значительной теплоёмкости (C_p(г)=35.71 кДж/моль.К) [1] имеет «магнитуду парникового эффекта» примерно в 20 раз выше аналогичной величины для CO₂. Проблему также усугубляет и отсутствие природных консументов метана, вследствие чего концентрация его в атмосфере неуклонно повышается. Основными источниками метана, кроме отходов животноводства и испарений торфяных болот, являются выбросы промышленных установок и выхлопы автомобильных двигателей, работающих на природном газе. Понижение содержания метана и других углеводородов в отходах транспорта и производства должно способствовать значительному снижению углеродной «парникового эффекта».

Одним из перспективных вариантов нейтрализации метана из отходящих газов в настоящее время является его полное каталитическое сжигание по реакции:



В настоящее время в качестве нейтрализаторов выхлопа автомобильных двигателей, работающих на природном газе, наиболее широко используются PdO_x/Al₂O₃ системы, проявляющие значительно более высокую активность, чем традиционно используемые в дожигателях выхлопа бензиновых и дизельных двигателей платиновые катализаторы. К сожалению, при разработке и дальнейшем использовании палладиевых

катализаторов был выявлен ряд проблем, связанных с их малой стабильностью. Следует отметить тот факт, что проблема дезактивации PdO_x/Al₂O₃ систем до сих пор полностью не решена ни в России, ни за рубежом. Успешные разработки в этой области могут быть в дальнейшем внедрены в процесс производства автомобильных двигателей, работающих на природном газе.

Причина дезактивации самого оксида палладия до сих пор однозначно не определена [2,3]. Большинство исследователей считают, что происходит отравление катализатора продуктом реакции – парами воды [3,4]. В качестве одного из путей решения проблемы дезактивации палладиевых катализаторов полного окисления метана рассматривается введение в состав активного компонента оксидного промотора. В ряде работ предлагается стабилизировать оксид палладия добавками оксидов Co [5], Ni и Sn [6], или Pt [7]. Однако ожесточенные споры вызывает не только определение роли оксидного промотора в стабилизации PdO – сомнению подвергается даже эффективность действия того или иного промотора.

Цель данной работы – проверить влияние добавок оксидов Co, Ni, Pt и Sn на активность и стабильность палладиевых катализаторов полного окисления метана, подобрать оптимальный состав катализатора и способ введения промотора, позволяющий повысить устойчивость катализаторов к отравляющему действию водяных паров, в дальнейшем возможно и доведение разработки до применения в промышленности.

2. Экспериментальная часть

Приготовлено несколько десятков Pd/Al₂O₃ катализаторов, как монометаллических, так и промотированных оксидами Ni, Co, Pt и Sn. Образцы приготовлены различными методами (совместное нанесение, последовательное нанесение), из различных растворов-предшественников (азотнокислых и ацетатных комплексов), соотношение количества активного компонента к количеству вводимого

промотора варьировалось для выявления оптимального состава. Сконструирована лабораторная установка, предназначенная для испытаний исследуемых катализаторов, проведены пуско-наладочные работы, отработана методика проведения эксперимента, проведены испытания приготовленных образцов.

Для облегчения идентификации состояния активного компонента на поверхности приготовленных катализаторов, автором были синтезированы соединения Pd и Pt с различными степенями окисления (0, +2, для Pt также +4) и в различном лигандном окружении (Cl, O, NO_x), которые послужили в качестве реперов для различных физико-химических методов исследования (ЭСХА, СДТСРП, УФ-Вид спектроскопия и СДО, рентгеновская дифракция).

3. Результаты

Ресурсные испытания вышеописанных катализаторов при различных температурах и скоростях потока газовой смеси выявили ряд катализаторов, обладающих высокой стабильностью к воздействию водяных паров. В данный момент проводятся испытания вышеописанных катализаторов с целью получения кинетических характеристик некоторых особо эффективных образцов – величины порядков по компонентам и значения энергии активации при проведении реакции в присутствии и отсутствие водяных паров в исходной реакционной смеси может способствовать более глубокому пониманию механизма протекания реакции. Эти данные впоследствии могут быть использованы для создания более эффективных катализаторов. Ведутся исследования некоторых выбранных образцов различными физико-химическими методами (ЭСХА, СДТСРП, УФ-Вид спектроскопия и СДО, рентгеновская дифракция, ДТА). С целью повышения эффективности определения изменения зарядового состояния активного компонента в ходе протекания реакции полного окисления метана методом in-situ РФЭС в настоящее время идут работы по приготовлению аналогичных вышеописанным катализаторов с корочковым распределением активного компонента и промотора.

На основании сравнительного анализа каталитических свойств монометаллических катализаторов Pd/Al₂O₃ в зависимости от природы предшественника, установлено существование двух типов активных центров – более активного в полном окислении метана Pd⁰/PdO и менее активного PdO, при этом металл-оксидные центры устойчивы к ингибирующему действию водяных паров, но в

условиях реакции постепенно превращаются в оксидные, подверженные дезактивации под влиянием паров воды. Схожие результаты были опубликованы в недавно вышедших статьях Киннунена с сотрудниками [8,9]. Механизм реакции, основанный на взаимодействии адсорбированного метана с металл-оксидной фазой Pd⁰/PdO, при котором разрыв связей C-H происходит на металле, а окисление – на оксиде палладия, был предложен в работе [10].

На основании анализа РФЭ-спектров свежих и состаренных в условиях реакции образцов показано, что оксидные промоторы способствуют формированию в условиях реакции гомо- (Pd⁰-PdO) или гетерометаллических (Pt⁰-PdO) металл-оксидных активных центров, устойчивых к действию воды, либо за счет повышения окислительно-восстановительной лабильности нанесенного Pd (Ni и Co), либо с участием самого восстановленного промотора (Pt). Добавки оксидов платины оказывают максимальное промотирующее и стабилизирующее действие вследствие образования стабильной в условиях реакции металл-оксидной пары Pt⁰-PdO, в которой активация C-H связи происходит на металлической Pt, а ее разрыв – на частицах PdO, обеспечивая синергетический эффект.

4. Экономическая эффективность

Цена катализаторов, содержащих драгметаллы, на ~60% опережается стоимостью драгметалла, входящего в его состав. Затраты на производство учесть довольно сложно, однако, наработанные на данный момент результаты показывают, что катализаторы, в которых нанесение промотора и активного компонента происходит из совместных растворов, демонстрируют те же значения активности и стабильности, что и приготовленные последовательным нанесением – соответственно, процесс производства таких катализаторов фактически не отличается от такового для непрототированных образцов. Таким образом, важным фактором становится стоимость самой добавки. В случае введения в состав катализаторов добавок Co и Ni, стоимость которых примерно в 10000 ниже стоимости Pd, конечная цена промотированного и непрототированного катализаторов почти не отличается. В случае платины, рентабельным производителем считают соотношение Pd/Pt не менее 5. По существующим на данный момент (август 2011) расценкам на драгметаллы, платина примерно в 2.5 раза дороже палладия – значит, стоимость катализатора с добавкой Pt при соотношении со-

РАЗРАБОТКА ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ПОЛНОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА, УСТОЙЧИВЫХ К ДЕЙСТВИЮ ВОДЯНЫХ ПАРОВ

держания Pd/Pt=5 соответствует стоимости монометаллического образца с содержанием Pd на 50% больше исходного.

По результатам предварительных испытаний показано, что добавки Co и Sn повышают только стабильность, добавки Ni – только активность, а добавки Pt – повышают как активность, так и стабильность палладиевых катализаторов. Поэтому введение в состав катализаторов оксидных промоторов позволит снизить содержание Pd без потерь в эффективности их работы. Тем самым, при меньших денежных затратах возможно достижение аналогичных или даже улучшенных (в случае промотированных Pt образцов) характеристик конечного продукта.

5. План коммерциализации

Коммерциализацию продукта планируется проводить в несколько стадий.

1. Разработка серии катализаторов с различными промоторами с подобранными оптимальным составом и способами приготовления; Техничко-экономическая оценка созданных катализаторов; Теоретическое и практическое масштабирование приготовленных катализаторов:

3.1. переход от гранулированных катализаторов к блочным,

3.2. наработка опытной партии образцов,

3.3. отработка условий состаривания свежеприготовленных катализаторов,

3.4. проведение испытаний свежих и состаренных блочных катализаторов на газоаналитическом стенде с использованием как модельных, так и реальных топливных смесей;

4. Обработка и анализ результатов, полученных для опытных образцов;

5. Повторная технико-экономическая оценка;

6. Создание партии промышленных свежих и состаренных образцов;

7. Проведение испытаний свежих и состаренных промышленных образцов на моторном стенде и в автомобиле;

В случае успешных результатов продукт

внедряется в производство на промышленном уровне.

6. Заключение

Таким образом, введение в состав катализатора оксидов платины в качестве промотора позволяет значительно повысить как стабильность, так и активность катализатора. Оптимизация процедуры приготовления, состава и условий эксплуатации модифицированных таким образом катализаторов приведет к созданию высокоэффективных каталитических дожигателей выхлопов автомобильных двигателей, работающих на природном газе. Катализаторы с добавками оксидов Co или Ni также проявляют схожий, хотя и меньший, эффект повышения активности. Доработка данного типа катализаторов с целью повышения их стабильности в условиях реакции приведет к созданию не менее эффективного, чем Pd-Pt/Al₂O₃ катализатора при значительно меньших экономических затратах вследствие значительной разницы в стоимости предшественников.

Разработанные в результате исследований опытные и промышленные партии катализаторов могут быть опробованы в реальных условиях на заводе автомобильных катализаторов г. Новоуральска. В случае успешных испытаний, после некоторой доработки технологии приготовления и проверки воспроизводимости результатов на партии опытных и промышленных образцов возможно внедрение катализаторов в промышленное производство согласно приведенному выше плану.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. В. Рабинович, *Краткий химический справочник*, Л.: Химия, 1977
2. A. Ahlström-Silversand, *Appl. Catal. A*, **153**, 157 (1997)
3. R. Kikuchi, *Appl. Catal. A*, **232**, 23 (2002)
4. J. van Giezen, *Catal. Today*, **47**, 287 (1999)
5. B. Kucharchzyk, *Catal. Today*, **137**, 324 (2008)
6. K. Eguchi, *Appl. Catal.*, **222**, 359 (2001)
7. K. Perrson, *J. Catal.*, **231**, 139 (2005)
8. N. Kinnunen, *Appl. Catal. A*, **370**, 78 (2009)
9. N. Kinnunen, *Appl. Catal. A*, **397**, 54 (2011)
10. K. Fujimoto, *J. Catal.*, **179**, 431 (1998)