

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN
SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 3, Number 423 (2017), 73 – 78

UDC 502.(47+57); 544.4; 544.47

**A.S. Sass, I.Zh. Sabitova, A.T. Massenova, N.R. Kenzin,
K.S. Rakhmetova, A.K. Ussenov, L.V. Komashko, V.I. Yaskevich**

JSC "D.V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry", 142,
Kunaev Street, Almaty 050010, Kazakhstan;
E-mail: inesh.sabitova@gmail.com

DEVELOPMENT OF BLOCK TYPE PLATINUM CATALYSTS FOR DEEP OXIDATION OF HYDROCARBONS

Abstract. The basic sources of contamination of atmosphere are industrial enterprises and motor transport. Exhaust-gas and gas emission of industry contain the bouquet of toxic substances, which harmful influence not only on the health of human and animals but also on an environment. Composition of basic components of exhaust-gas: carbon monoxide CO, hydrocarbons CnHm, oxides of nitrogen of NOx et al. One of effective methods of reduction of harmful admixtures in emission to atmosphere is method of their complete catalytic oxidization. In this article platinum catalysts on the basis of metallic blocks with the honeycomb channels are developed, their activity and stability are investigated in the reactions of deep oxidization of methane and propane. The complex research is conducted on influence of parameters: nature of initial materials, change under the action of different technological treatments, influence of the supported active components, conditions of preparation of samples on a surface and porosity of supports. Additions of cerium oxide or phosphoric acid increase the thermostability of aluminium oxide at high temperature treatment. At causing of platinum metals from chlorides by impregnation practically all chlorine-ions associate by support and does not remove at further heat treatments both in reductive and oxidizing medium.

Keywords: oxidization, catalysts, methane, propane, support.

УДК 502.(47+57); 544.4; 544.47

**А.С. Сасс, И.Ж. Сабитова, А.Т. Масенова, Н.Р. Кензин,
К.С. Рахметова, А.К. Усенов, Л.В. Комашко, В.И. Яскевич**

АО "Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского",
Кунаева 142, 050010, Алматы, Казахстан;

РАЗРАБОТКА ПЛАТИНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ БЛОЧНОГО ТИПА ДЛЯ ГЛУБОКОГО ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ. СООБЩЕНИЕ 1

Аннотация. Основными источниками загрязнения атмосферы являются промышленные предприятия и автотранспорт. Выхлопные газы и газовые выбросы промышленности содержат букет токсичных веществ, вредно влияющих не только на здоровье человека и животных, но и на окружающую среду. Состав основных компонентов выхлопных газов: угарный газ CO, углеводороды CnHm, оксиды азота NOx и другие. Одним из эффективных способов снижения вредных примесей в выбросах в атмосферу является способ их полного каталитического окисления. В данной статье разработаны платиновые катализаторы на основе металлических блоков с сотовой структурой каналов, исследованы их активность и стабильность в реакциях глубокого окисления метана и пропана. Проведен комплекс исследований по влиянию параметров: природа исходного материала, изменение под действием различных технологических обработок, влияние наносимых

активных компонентов, условия приготовления образцов на поверхность и пористость носителей. Добавки оксида церия или фосфорной кислоты увеличивают термостабильность оксида алюминия при высокотемпературной обработке. При нанесении платиноидов из хлоридов пропиткой практически все хлорионы связываются носителем и не удаляются при дальнейших термообработках как в восстановительных, так и окислительных средах.

Ключевые слова: окисление, катализаторы, метан, пропан, носитель.

Введение

С развитием научно-технического прогресса все более актуальной становится проблема охраны окружающей человека среды от загрязнения. Основными источниками загрязнения атмосферы являются промышленные предприятия и автотранспорт. Известно, что объем вредных выбросов в атмосферу за последнее десятилетие превысил допустимую норму [1-7]. В связи с этим особое значение приобретает разработка безотходной технологии, а также мероприятий, способов и средств, значительно снижающих содержание вредных веществ в газовых выбросах промышленности и автотранспорта.

Одним из эффективных способов снижения вредных примесей в выбросах в атмосферу является способ их полного каталитического окисления (оксид углерода, органические соединения), либо восстановление (оксиды азота) [8-12].

За последние годы в мире разработан и внедрен ряд стационарных каталитических установок и новых катализаторов очистки газов от примесей (оксиды азота, органические растворители). Катализаторы для данных процессов, проходящих при высоких линейных скоростях газовых потоков, должны отвечать таким требованиям, как наличие развитой поверхности, иметь высокую механическую и термическую стабильность. Блочные катализаторы характеризуются рядом параметров, обуславливающих их преимущество по сравнению с гранулированными аналогами, такими, как низкое гидродинамическое сопротивление потоку; высокая термическая стабильность и прочность; высокое соотношение доступной поверхности к объему материала [13-15].

Наиболее универсальными катализаторами полного окисления являются благородные металлы на носителях, либо оксиды переходных металлов, либо смешанные катализаторы - композиции Pt, Pd, Rh с оксидами металлов [16-20].

Цель данной работы – разработка платиновых катализаторов на основе металлических блоков с сотовой структурой каналов и исследование их активности и стабильности в реакциях глубокого окисления легких углеводородов.

В рамках поставленной цели была проведена работа по приготовлению образцов катализаторов на основе благородных металлов (Pt, Pd, Rh), а также образцов с использованием модифицирующих добавок (Ni, Co, Mn) на блочных алюмоцериевых носителях. Исследовано взаимное влияние химической природы активного компонента и носителя на активность катализаторов в реакциях окисления метана и пропана.

Экспериментальная часть

В качестве первичного носителя была использована жаростойкая фольга марки Х23Ю5 толщиной 50 мкм, подвергнутая гофрированию и свернутая в виде цилиндрических блоков диаметром 14, длиной 45 мм. Готовый блочный носитель имеет 45 каналов на 1 см².

На приготовленные таким способом блочные металлические носители с сотовой структурой каналов был нанесен вторичный носитель. Вторичный носитель представляет собой суспензию, содержащую соли алюминия (бемит и нитрат алюминия) и нитрата церия. После этого пропитанные суспензией блочные носители были высушены при температуре до 150°С, а затем прокалены при 500°С в течение 2 часов.

Количество вторичного носителя контролировалось весовым методом и составляло около 20% от веса блока, при необходимости процесс нанесения вторичного носителя повторялся.

На приготовленный носитель путем пропитки по влагеомкости из водных растворов солей были нанесены соединения соответствующих металлов. Далее блоки были высушены и прокалены в течение 2-х часов при 500°С. Растворы, содержащие благородные металлы (H₂PtCl₆·6H₂O, RhCl₃·3H₂O, H₂PdCl₄) были приготовлены непосредственно перед пропиткой путем смешения заданного количества раствора, например, платинохлористоводородной кислоты с дистиллирован-

ной водой. Содержание благородного металла составляло 0,1% от веса катализаторного блока. В качестве модифицирующих добавок были использованы соли нитрата кобальта, никеля и марганца.

Текстурные свойства катализаторов были исследованы методом низкотемпературной адсорбции азота при -196°C на установке AccuSorb (Micrometrics, США).

Морфологию поверхности исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с помощью микроскопа JSM 6610LV (JEOL, Япония) и ЭМ-125К (Украина), методом угольных реплик с применением микродифракции.

Каталитическую активность образцов измеряли в реакциях глубокого окисления метана и пропана на установке проточного типа Finetec 4100 при температурах от 100 до 500°C , объемной скорости 5000ч^{-1} , соотношениях метан:воздух=1:15, пропан:воздух=1:45. Катализатор загружали в виде блока диаметром 14 мм, высотой 45 мм. Анализ реакционной смеси до и после реактора был проведен на газовом хроматографе Кристалл 2000 с пламенно-ионизационным детектором.

Результаты и их обсуждение

Для нанесенных катализаторов одним из важнейших параметров является морфология носителя, на которую влияют различные факторы (природа исходного материала, изменение под действием различных технологических обработок, влияние наносимых активных компонентов, условия приготовления образцов). В связи с этим, нами был проведен комплекс исследований по влиянию этих параметров на поверхность и пористость носителей.

Оксид алюминия был получен из бемита $\text{AlO}(\text{OH})$, в то время, как Al-Ce-носитель был получен из бемита и нитрата церия (20% CeO_2 на Al_2O_3) при 500°C . Как видно из табл. 1, добавки церия не оказывают значительного влияния на удельную поверхность носителя. Поверхность уменьшается с 237,98 до $218,55\text{ м}^2/\text{г}$. Следует отметить, что при этом наблюдается существенное уменьшение объема пор с 0,369 до $0,252\text{ мл/г}$. При дополнительной пропитке Al-Ce-носителя 5%-ным раствором H_3PO_4 , удельная поверхность носителя существенно уменьшается, по-видимому, за счет образования фосфатов алюминия, имеющего более хорошо окристаллизованную решетку. Аналогично себя ведет носитель при нанесении из нитратных солей кобальта и никеля даже при значительных концентрациях металлов (до 15%), так, поверхность носителя уменьшается с 218,55 до $152,90\text{ м}^2/\text{г}$. В гораздо меньшей степени снижение удельной поверхности и уменьшение объема пор в Al-Ce образце происходят при пропитке 20% $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, по-видимому, некоторое уменьшение поверхности носителя связано с повторным прогревом на воздухе при 500°C , а не с уменьшением поверхности за счет дополнительного покрытия слоем оксида алюминия. Для имитации длительной работы носителя и изучения влияния различных добавок образцы исследуемых носителей были подвергнуты термической обработке при 850°C , $\tau=1,5\text{ч}$. Из данных табл. 1 видно, что наибольшую поверхность сохранил Al-Ce-носитель, а наименьшая поверхность у образцов, содержащих ионы переходных металлов (Ni, Co). Относительная потеря поверхности при такой термообработке наблюдается для чистого оксида алюминия без добавок церия (48,8%) и Al-Ce-носителя с нанесенными оксидами никеля и кобальта (40,2%). Потеря же поверхности для Al-Ce-носителя, как чистого, так и фосфатированного, составила 22,8 и 22,9% соответственно, однако исходная поверхность фосфатированного носителя изначально была существенно меньше нефосфатированного носителя.

Таблица 1 - Распределение пор по размерам в образцах

№	Образец носителя	Параметры					
		S_{w_2} ($\text{м}^2/\text{г}$)		$V_{\text{ADS max}}$ (мл/г)		$V_{\text{ист.}}$ (мл/г)	
1	Al_2O_3	237,98	121,90*	236,49	126,95*	0,369	0,198*
2	Al-Ce	218,55	168,99*	161,85	167,19	0,252	0,261*
3	Al-Ce (фосфат.)	127,32	98,18*	121,32	106,09*	0,189	0,165*
4	Al-Ce + 10% Ni + 5 % Co	152,90	91,38	124,27	86,59	0,194	0,137
5	Пропитанный 20% $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ Al-Ce	175,22		136,09		0,212	

* Прогрев на воздухе при 850°C в течение 1,5ч.

Так как для нанесения металлов на носитель в основном применяются хлорокомплексы плати-ноидов (H_2PtCl_6 , H_2PdCl_4 , RhCl_3), представляет интерес отследить миграцию хлор ионов на носители.

Как видно из табл. 2, в исходном Al-Ce-носителе, содержащем 20% Ce, наблюдаются следы хлора. При нанесении платинохлористоводородной кислоты, примерно сохраняются соотношения между платиной и хлором, как в исходной молекуле H_2PtCl_6 (Pt:Cl=1:1,09).

Таблица 2 - Содержание Pt и Cl в различных образцах катализаторов окисления метана

№	Образец	Содержание, (вес. %)	
		Pt	Cl
1	Носитель (Al-Ce)	0,00	0,03
2	Носитель (Al-Ce) пропитан H_2PtCl_6	0,57	0,60
3	Носитель (Al-Ce) пропитан H_2PtCl_6 и прокален при 500°C на воздухе	0,65	0,58
4	Носитель (Al-Ce) пропитан H_2PtCl_6 и восстановлен H_2 при 500°C	0,56	0,60
5	Носитель (Al-Ce) пропитан H_2PtCl_6 , прокален при 500°C на воздухе и восстановлен H_2 при 500°C	0,62	0,59
6	Носитель (Al-Ce) пропитан (H_2PtCl_6 + спирт) и прокален при 500°C	0,61	0,41

Неизменность соотношения между Pt и Cl, близость этого соотношения к соотношению в H_2PtCl_6 , а также незначительное количество хлора в исходном носителе свидетельствует о том, что практически весь хлор на носителе Al-Ce был внесен при нанесении платинохлористоводородной кислоты. При дальнейших обработках как в окислительной, так и в восстановительной средах при температурах до 500°C содержание хлора на носителе не претерпевает существенных изменений (Cl=0,58-0,60 вес. %). Если учесть, что трихлорид алюминия легко возгоняется при 183°C, то сложно объяснить высокую термостабильность хлорид ионов в катализаторе как в окислительных, и восстановительных условиях. По-видимому, хлорид ион вступает в реакцию с оксидом алюминия и дает оксихлорид алюминия по схеме:



При пропитке носителя платинохлористоводородной кислотой совместно со спиртом и последующем прокаливании при 500°C наблюдается потеря до трети хлорид ионов на носителе (табл. 2). Это, по-видимому, связано с частичным уносом хлорид ионов при восстановлении H_2PtCl_6 спиртом.

Как видно из рис. 1, каталитическая активность катализатора, полученного спиртовым методом, выше при меньшем содержании хлора на носителе, чем пропитанного платинохлористоводородной кислотой и содержащего большее количество хлора на носителе.

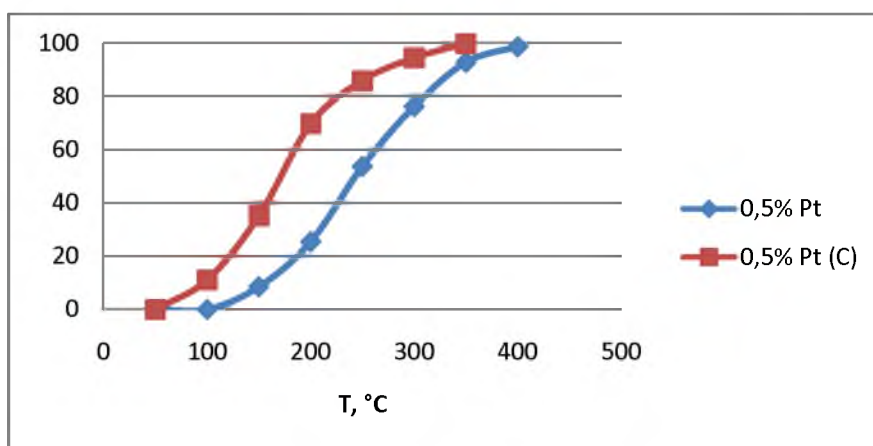


Рисунок 1 - Температурные зависимости конверсии метана в воздухе на 0,5% Pt/Al-Ce катализаторах

Таким образом, в катализаторах, полученных спиртовым методом на носителе, количество ионов хлора образуется существенно меньше. Сравнение каталитической активности катализаторов, прокаленных на воздухе при 500°C, как пропитанных H_2PtCl_6 , так и с использованием спирта, обнаруживает корреляцию между содержанием хлора в катализаторе и активностью в реакции окисления метана воздухом.

Работа выполнена при поддержке грантом №0248/ГФ4 Министерства образования и науки Республики Казахстан.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Ismagilov Z.R. Fluidized bed catalytic combustion // *Catalysis Today*. – 1999. – V. 47. – № 1-4. – P. 339-346.
- [2] Пармон В.Н. Применение каталитических камер сгорания в газотурбинных установках децен- трализованного энергоснабжения // *Вестник РАН*. – 2007. – Т. 77. – №9. – С. 819-827.
- [3] Исмагилов З.Р. Разработка и испытание гранулированных катализаторов для камер сгорания газотурбинных установок регенеративного цикла // *Кинетика и катализ*. – 2008. – Т. 49. – №6. – С. 922-935.
- [4] Kapteijn F. Monoliths in multiphase catalytic processes // *Catalytic Materials for High-Temperature Combustion / M.F.M. Zwinkels, S.G. Ja-ras, P.G. Menon, T.A. Griffin // Catal. Rev.-Sci.Eng.*, – 1993. – V. 35. – №3. – P. 319-358. 13.
- [5] Пахомов Н.А. Современные тенденции в области развития традиционных и создания новых ме- тодов приготовления катализаторов // *Кинетика и катализ*. – 2005. – Т. 46. – №5. – С. 711-727. 14.
- [6] Борщ В.Н. Многокомпонентные металлические катализаторы глубокого окисления монооксида углерода и углеводородов // *Доклады академии наук*. – 2008. – Т. 419. – №6. – С. 775-777. 15.
- [7] Завьялова У.Ф. Самораспространяющийся синтез нанесенных оксидных катализаторов окисле- ния СО и углеводородов // *Кинетика и катализ*. – 2005. – Т.46. – №5. – С. 795-800.
- [8] Попова Н.М. Катализаторы очистки газовых выбросов промышленных производств. Алма-Ата: Наука, КазССР, 1991, с. 176
- [9] Сокольский Д.В., Попова Н.М., Заботин П.И. Каталитическая очистка отходящих газов химических производств и автотранспорта. Алма-Ата: Наука, Каз.ССР, 1973, с.176.
- [10] Попова Н.М., Досумов К. Катализаторы селективного окисления и разложения метана и других алканов. - Алматы: Ғылым, 2007. - 208 с.
- [11] Коробкин В.И. Экология. – М., 2006 – 465с. 14.
- [12] Головня Е.В. Окисление аммиака на платиноидных сетках и блочном оксидном катализаторе сотовой структуры: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. М.: РХУ им. Менделеева. 2009. 21 с.
- [13] Методика определения выбросов автотранспорта для проведения сводных расчетов загрязнения атмосферы городов. РНД 211.2.02.112004. Астана, 2004 год.
- [14] Inventory of U.S. Greenhouse Gas Emissions and Sinks: 1990-1999. U.S. *Environmental Protection Agency*, 8 April 15, 2001, Washington, DC, USA. (In Eng.)
- [15] Луканин В.Н., Трофименко Я.В. Промышленная и транспортная экология. - М.: Высшая школа 2001, 273 p. (In Rus).
- [16] Кальгин В.Г. Промышленная экология. -М.: *MNEPU*, 2000, 239 с
- [17] Medvedev V.T. Engineering ecology. М.: *Gardariki*, 2002, 687 с.
- [18] Akhatov A.G. Ecology and International law. М.: *AST-PRESS*, 1996, 512с.
- [19] Haggin I. *Chem. and Eng. News*, 1993, V. 71, No.15, P. 34.
- [20]. Li Y., Armor J.N. *J. Catal.*, 1994, V. 145, No.1, P.109.

REFERENCES

- [1] Ismagilov Z.R. Fluidized bed catalytic combustion. *Catalysis Today*. **1999**, 47, 1-4, 339-346.
- [2] Parmon V.N. *Vestnik*. **2007**, 77, 9, 819-827, 5. (in Russ)
- [3] Ismagilov Z.R. *Kinetics and catalysis*. **2008**, 49, 6, 922-935. (in Russ)
- [4] Kapteijn F. Catalytic Materials for High Temperature Combustion. M.F.M. Zwinkels, S.G. Ja-ras, P.G. Menon, T.A. Griffin. *Catal. Rev.Sci.Eng.*, **1993**, 35, 3, 319-358. 13. (in Eng)
- [5] Pakhomov N.A. *Kinetics and catalysis*. **2005**, 46, 5, 711-727. 14. (in Russ)
- [6] Borsh V.N. *Reports of the Academy of Sciences*. **2008**, 419, 6, 775-777. 15. (in Russ)
- [7] Zavyalova U.F. *Kinetics and*. **2005**, 46, 5, 795-800. 16. (in Russ)
- [8] Popova N.M. Catalysts for purification gas emissions from industrial Productions. Alma-Ata: *Science, KazSSR*, **1991**, 176 (in Russ)
- [9] Sokolsky D.V., Popova N.M., Zabotin P.I. Catalytic purification of waste gases from chemical industries and vehicles. Alma-Ata: *Science, KazSSR*, **1973**, 176. (in Russ)
- [10] Popova N.M., Dossumov K. Catalysts for selective oxidation and decomposition of methane and other alkanes. *Almaty.: Science*, **2007**, 208 (in Russ)
- [11] Korobkin V.I. *Ecology. M.*, **2006**, 465p. (in Russ)
- [12] Golovnya E.V. Oxidation of ammonia on platinum meshes and block oxide catalyst of honeycomb structure: Abstract of thesis. Dis. Cand. Tech. Sciences. M.: RHU them. Mendeleev University. **2009**, 21 p. (in Russ)
- [13] Method for determining emissions of vehicles for carrying out summary calculations of atmospheric pollution in cities. RND 211.2.02.112004. Astana, **2004**. (in Russ)
- [14] Inventory of U.S. Greenhouse Gas Emissions and Sinks: 1990-1999. U.S. Environmental Protection Agency, 8 April 15, **2001**, Washington, DC, USA. (In Eng.)
- [15] Lukaniin V.N., Trofimenko Y.V. Industrial and transport ecology. М.: *Visshaya shkola*, **2001**, 273 p. (In Russ).

- [16] Kalygin V.G. Industrial ecology. *M.: MNEPU*, 2000, 239 p. (In Russ).
[17] Medvedev V.T. Engineering ecology. *M.: Gardariki*, 2002, 687 p. (In Russ).
[18] Akhatov A.G. Ecology and International law. *M.: AST-PRESS*, 1996, P.512 (In Russ.).
[19] Haggin I. Chem. and Eng. News, 1993, 71, 15, 34. (in Eng)
[20]. Li Y., Armor J.N. *J. Catal.*, 1994, 145, 1, 109. (in Eng)

ӘОЖ: 502.(47+57); 544.4; 544.47

**А.С. Сасс, И.Ж. Сабитова, А.Т. Масенова, Н.Р. Кензин,
К.С. Рахметова, А.К. Усенов, Л.В. Комашко, В.И. Яскевич**

Д.В. Сокольский атындағы Жанармай, катализ және электрохимия институты, Алматы қ., Қазақстан

КӨМІРСУТЕКТЕРДІ ТЕРЕҢ ТОТЫҚТЫРУҒА АРНАЛҒАН БЛОК ТИПТЕС ПЛАТИНА КАТАЛИЗАТОРЛАРЫН ЖАСАУ. ХАБАРЛАМА 1

Аннотация. Атмосфераны ластаушы негізгі көздер бұл өнеркәсіптік кәсіпорындар мен автокөліктер болып табылады. Өнеркәсіптің ийдаланылған газдары мен газды тасталындыларында көптеген улы газдар бар, олар тек адамдар және жануарлар ағзаларына ғана емес, сондай-ақ қоршаған ортаға кері әсерін тигізеді. Пайдаланылған газдар компоненттерінің негізгі құрамы: тұншықтырғыш газ СО, көмірсутектер СпНm, азот оксидтері NOx және басқалар. Атмосфераға шығарылатын улы қоспалар мөлшерлерін азайтудың тиімді жолдарының бірі, бұл оларды толықтай катализдік тотықтыру әдісі болып табылады. Бұл мақалада кәрезді құрылымды каналдары бар металды блоктар негізіндегі платиналы катализаторлар жасалынды, олардың метан мен пропанды терең тотықтыру реакцияларындағы активтілігі мен тұрақтылығы зерттелді. Келесі параметрлердің әсері бойынша кешенді зерттеулер жүргізілді: бастапқы материал табиғаты, әртүрлі технологиялық өңдеулер әсерінен болатын өзгерістер, отырғызылатын активті компоненттердің әсерлері, тасымалдағыштардың беттік қабаттары мен кеуектілігіне үлгілерді дайындау жағдайларының әсерлері. Церий оксиді немесе фосфор қышқылын қосу жоғары температуралық өңдеуде алюминий оксидінің термотұрақтылығын жоғарылатады. Хлоридтерден сіндіру арқылы платиноидтарды отырғызу кезінде барлық дерлік хлор – иондар тасымалдағышпен байланысады да әрі қарай термоөңдеулерде, тотықтыру сондай-ақ тотықсыздандыру орталарында да олар жойылмайды.

Түйін сөздер: тотығу, катализаторлар, метан, пропан, тасымалдағыш.