

NEWS

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

ISSN 2224-5286

Volume 4, Number 424 (2017), 81 – 86

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, S.A.Kurguzikova

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

DEVELOPMENT OF BLOCK TYPE PLATINUM CATALYSTS FOR DEEP OXIDATION OF HYDROCARBONS (Report 2)

Abstract. In this report the comparison of catalytic activity of various platinoids (Pt, Pd, Rh), concentration of noble metal and influence of transition metal additions (Co, Ni, Mn) in propane conversion on Al-Ce block catalysts was investigated. The propane was used as a model molecule of oxidation process. The most active in the process of propane oxidation are platinum catalysts, and in their activity are arranged in order Pt>Pd> Rh. The extreme dependence of propane conversion was found at the ratio (0.15-0.25%) of the active metal concentration. The extreme dependence of the noble metal concentration and the decrease of activity at addition of transition metals indicate the presence of the same active stabilization centers on the support surface for both platinum group and transition metals.

Keywords: conversion, propane, oxidization, platinum, catalysts.

УДК 502.(47+57); 544.4; 544.47

A.C. Sass, I.Zh. Sabitova, A.T. Massenova,
N.R. Kenzin, K.S. Rakhmetova, A.K. Ussenov, S.A. Kurguzikova

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 2)

Аннотация. В данном сообщении было проведено сравнение каталитической активности различных платиноидов (Pt, Pd, Rh), а также концентрации благородного металла и добавок переходных металлов (Co, Ni, Mn) на конверсию пропана, как модельной молекулы, в процессе полного окисления на блочных алюмоцериевых катализаторах. Наибольшую активность в процессе окисления пропана проявляют платиновые катализаторы, а по своей активности располагаются в ряд Pt>Pd>Rh. Обнаружена экстремальная зависимость конверсии пропана в интервале концентраций активного металла 0,15-0,25%. Экстремальная зависимость концентрации благородного металла и уменьшение активности при добавках переходных металлов свидетельствуют о наличии на поверхности носителя одних и тех же активных центров стабилизации как для платиновых, так и металлов переменной валентности.

Ключевые слова: конверсия, пропан, окисление, платина, катализаторы.

Введение. В последние годы растет проблема охраны окружающей среды от интенсивного загрязнения атмосферного воздуха отработавшими газами, которое становится более значительным в связи с ростом автомобильного парка мира и промышленных производств. Выхлопные газы

автомобилей содержат свыше 200 различных компонентов, в том числе токсичные вещества, среди которых наиболее опасными являются оксиды азота и углерода, углеводороды [1-4]. В связи с этим все более актуальной становится разработка технологии, значительно снижающей содержание вредных веществ в газовых выбросах промышленности и автотранспорта.

Наиболее эффективным способом снижения концентрации оксидов азота и углерода, а также углеводородов в отработавших газах является каталитическая очистка [5-9]. Катализаторы для процессов окисления должны иметь развитую поверхность, высокую механическую и термическую стабильность. Преимущество блочных катализаторов сотовой структуры по сравнению с гранулированными аналогами в том, что они обладают низким гидродинамическим сопротивлением, высокой термической стабильностью и прочностью; высоким соотношением доступной поверхности к объему материала [10-12].

В качестве катализаторов процессов окисления используют благородные металлы, оксидные катализаторы на основе простых и сложных оксидов переходных металлов и смешанные катализаторы, содержащие благородные металлы и оксиды металлов [13-15].

Целью данной работы является 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°C, а затем прокалены при 500°C 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°C. Растворы, содержащие благородные металлы ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, H_2PdCl_4) были приготовлены непосредственно перед пропиткой путем смешения заданного количества раствора, например, платинохлористоводородной кислоты с дистиллированной водой. Содержание благородного металла составляло 0,1% от веса катализаторного блока. В качестве модифицирующих добавок были использованы соли нитрата кобальта, никеля и маарганца.

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 5000 ч⁻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 определения каталитической активности системы из благородных металлов, металлов переменной валентности и носителя были изучены блочные катализаторы в реакции полного окисления молекулы пропана. На рис. 1 представлена конверсия пропана на катализаторах Pt, Pd, Rh/Al-Ce, как видно наибольшей каталитической активностью обладает 0,1% Pt/Al-Ce и можно составить ряд активности катализаторов: Pt>Pd>Rh. Платиновый катализатор, несмотря на вдвое

меньшее атомарное количество, при одинаковом весовом процентном содержании демонстрирует более высокую активность, чем палладиевые и родиевые катализаторы (рис. 1, табл. 1).

Таблица 1 - Влияние температуры реакции окисления на конверсию пропана

Температура, °C	Конверсия пропана, %		
	0,1%Pt	0,1%Rh	0,1%Pd
50	0	0	0
100	17,37	1,62	15,03
150	47,00	7,68	33,22
200	99,78	14,92	54,77
250	99,89	23,72	99,88
300	99,98	41,22	99,99
350	99,99	84,85	100
400	100	98,37	-
450	-	99,85	-

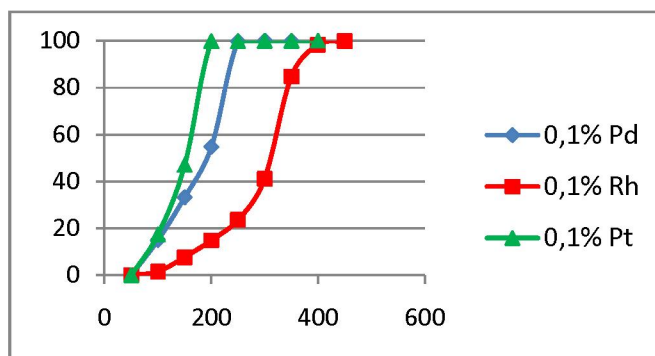


Рисунок 1 - Температурные зависимости конверсии пропана в воздухе (1:35) на Pt, Pd, Rh/Al-Се-катализаторах

Таблица 2 - Влияние температуры реакции окисления на конверсию пропана

T, °C	Конверсия пропана, %			
	0,1%Rh	0,15%Rh	0,2%Rh	0,4%Rh
50	0	0	0	0
100	2,87	5,48	11,44	12,82
150	4,54	8,48	25,59	21,35
200	10,19	18,50	56,97	51,95
250	42,98	61,38	83,33	87,20
300	76,39	99,30	99,16	96,55
350	95,49	99,83	100	100
400	96,77	100	-	-
450	98,20	-	-	-
500	100	-	-	-

Для определения оптимальной концентрации нанесенного металла были использованы Rh/Al-Се катализаторы. Выбор в пользу родиевых катализаторов был связан с более пологой кривой конверсии пропана (рис. 1). Варьирование концентрации родия в реакции окисления пропана от 0,1-0,4% привело к увеличению активности в интервале концентрации от 0,1 до 0,2%, а при

дальнейшем увеличении концентрации (0,4%) наблюдается уменьшение активности катализатора (рис. 2, табл. 2). Особенно хорошо это заметно на изотермах конверсии пропана при различных температурах (рис. 3). Как видно, некоторые кривые имеют экстремальный характер с максимумом активности при концентрациях нанесенного металла от 0,15 до 0,25%. По-видимому, именно в этом интервале находится оптимальная концентрация родия для окисления пропана.

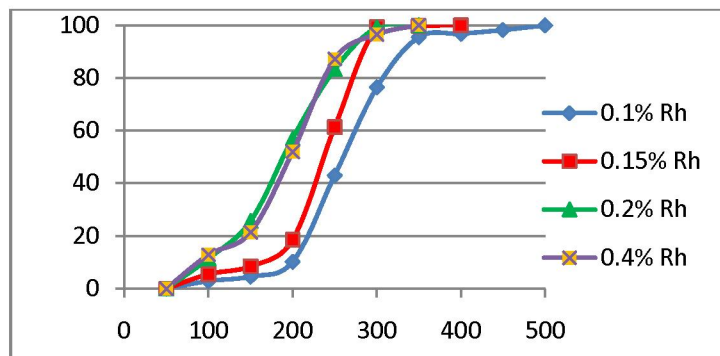


Рисунок 2 - Температурные зависимости конверсии пропана в воздухе (1:35) на Rh/Al-Ce-катализаторах

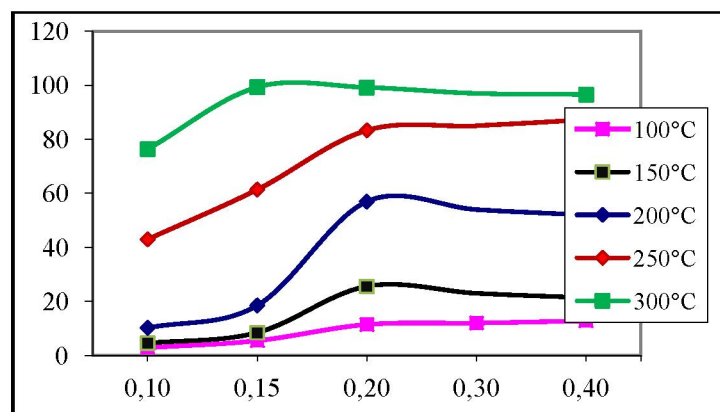


Рисунок 3 - Изотермы конверсии пропана на Rh/Al-Ce-катализаторах

Для определения влияния дополнительных добавок переходных металлов были исследованы катализаторы с предварительно нанесенными на Al-Ce-носитель Ni, Co, Mn и их нитратных солей (табл. 3).

Таблица 3 - Влияние температуры реакции окисления на конверсию пропана

T, °C	0,1% Pt	0,1 % Pt – 0,4% Co	по 0,1 % (Pt – Co – Ni – Mn)	0,1 % Pt - 2% Ni – 1% Co	2%Ni – 1% Co	Носитель (Al-Ce)
50	0	0	0	0	0	0
100	17,37	9,65	9,77	3,55	1,62	0,44
150	47,00	43,65	21,48	7,77	7,68	3,74
200	99,78	99,56	76,56	19,93	14,94	6,69
250	100	100	94,19	67,77	23,72	6,76
300	-	-	99,06	90,31	41,22	8,52
350	-	-	-	99,06	84,85	7,92
400	-	-	-	-	98,37	19,19
450	-	-	-	-	99,85	53,14
500	-	-	-	-	-	99,81

После разложения на воздухе нитратов при 500°C на модифицированный (Ni, Co, Mn) носитель дополнительно поверх наносили платину в виде H_2PtCl_6 и вновь прогревали при 500°C. При нанесении Ni, Co на Al-Ce-носитель активность катализатора увеличивается. Однако при

нанесении платины на модифицированные носители наблюдается обратная зависимость, чем меньше концентрация нанесенных добавок, тем выше активность катализатора. Смесь модифицирующих (Co, Ni, Mn) добавок на носитель значительно сильнее ингибирует процесс окисления пропана, чем добавка кобальта (рис. 4).

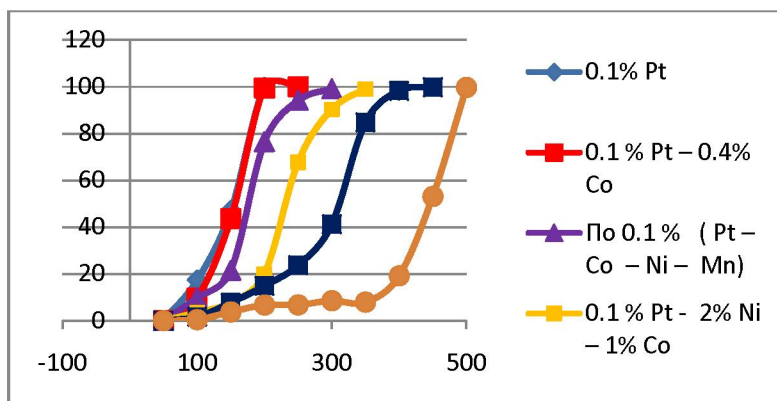


Рисунок 4 - Температурные зависимости конверсии пропана в воздухе (1:35) на различных катализаторах

Таким образом, активность металлов переменной валентности в реакции окисления оказалась ниже металлов платиновой группы. Экстремальный характер зависимости активности родиевых катализаторов от концентрации (рис. 2 и 3), уменьшение активности платиновых катализаторов при предварительном нанесении на носитель Co, Ni, Mn (рис. 4) свидетельствует об активном влиянии носителя в образовании активных центров в реакции окисления. При концентрации родия 0,15-0,25% происходит насыщение активных центров стабилизации носителя, эти же центры занимают добавки неблагородных металлов, что и приводит к снижению каталитической активности смешанных катализаторов.

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

ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Попова Н.М., Досумов К. Катализаторы селективного окисления и разложения метана и других алканов. - Алматы: Ғылым, 2007. - 208 с.
- [2] Петрунин В.В. / Плата за негативное воздействие на окружающую среду в 2006 году// Финансы. – 2006. – № 4. – С.25 – 30.
- [3] Экологическая безопасность транспортных потоков /под ред.А.Б.Дьякова – М.: Транспорт., 1999. -128с.
- [4] Луканин В.Н., Буслаев А.П., Трофименко Ю.В и др. Автотранспортные потоки и окружающая среда: Учебное пособие для вузов. М.: ИНФРА-М, 1998 – 408 с.
- [5] Зотов Л.Л. Экологическая безопасность производства и автомобильного транспорта: Учеб.пособие: СПб.: СЗГУ, 2003. – 90с.
- [6] Попова Н.М. Катализаторы очистки газовых выбросов промышленных производств. Алма-Ата: Наука, КазССР, 1991, 176 с.
- [7] Носков А.С., Пай З.П. Технологические методы защиты атмосферы от вредных выбросов на предприятиях энергетики. Новосибирск, СО РАН, ГПНТБ, 1996, 156 с.
- [8] Алтынбекова К.А., Соколова Л.А., Космамбетова Г.Р. В сб.: Каталитическая очистка газов. Алма-ата:Наука, 1985, ч.IV, 7с .
- [9] Балабеков О.С., Балтабаев Л.Ш. Очистка газов в химической промышленности.-М:Химия, 1991, - 251 с.
- [10] Кузьмина Р.И., Севостьянов В.П. Каталитическая очистка газовых выбросов от оксидов азота и углерода // Российский химический журнал, 2000. -Т. 44, №1.-С. 71-77.
- [11] Завьялова У.Ф., Третьяков В.Ф., Бурдейная Т.Н., Цырульников П.Г. Блочные катализаторы нейтрализации выхлопных газов, синтезированные методом горения // Химия в интересах устойчивого развития, 2005, №13, 751-755 с.
- [12] Шикина Н.В., Гаврилова А.А., Ушаков В.А., Исмагилов З.Р. Наноструктурированные катализаторы блочного типа для глубокого окисления углеводородов // Вестник Кузбасского государственного технического университета, 2013, №5, 31-39 с.
- [13] Исмагилов З.Р., Керженцев М.А., Яшник С.А., Шикина Н.В. Катализаторы для эффективного сжигания топлива // Российские нанотехнологии, 2009., №11-12, 32-34 с.

[14]Завьялова У.Ф., Барбапова А.С., Лермонтов А.С. Самораспространяющийся синтез блочных катализаторов нейтрализации выхлопных газов Pd-CeO₂/Al₂O₃ // Кинетика и катализ. - 2007. - Т. 48. - № 1. - С. 171-176.

[15]Исупова Л.А. Блочные катализаторы в технологии двухступенчатого окисления аммиака // Катализ в промышленности, 2012, №6, 52-59 с.

REFERENCES

[1] Popova N.M., Dosumov K. Catalysts for selective oxidation and decomposition of methane and other alkanes. *Almaty: Gylym*, **2007**, 208p. (in Russ).

[2] Petrunin V. V. *Finansy*. - **2006**, № 4, 25-30p. (in Russ).

[3] Edited by Dyakova A.B. Ecological safety of traffic flows. - *M.: Transport*, **1999**, 128 p. (in Russ).

[4] Lukanin V.N., Buslaev A.P., Trofimenko U.V. and oth. Autotransport flows and the environment: Textbook for high schools. - *M.: INFRA-M*, **1998**, 408 p. (in Russ).

[5] Zotov L.L., Environmental safety of production and road transport: Textbook. - *SPb.: SZTU*, **2003**, 90 p. (in Russ).

[6] Popova N.M. Catalysts for purifying gas emissions from industrial production. *Alma-Ata: Nauka, KazSSR*, **1991**, 176 p. (in Russ).

[7] Noskov A.S., Pai Z.P. Technological methods of protecting the atmosphere from harmful emissions at energy enterprises. *Novosibirsk, SO, RAN, GPNTB*, **1996**, 156 p. (in Russ).

[8] Altynbekova K.A., Sokolova L.A., Kosmambetova G.R. Catalytic purification of gases. - *Alma-ata: Nauka*, **1985**, IV, 7p. (in Russ).

[9] Balabekov O.S., Baltabaev L.Sh. Purification of gases in the chemical industry. - *M.: Khimiya*, **1991**, 251 p. (in Russ).

[10] Kuzmina R.I., Sevostyanov V.P. *Rossiiskii khimicheski zhurnal*. **2000**, 44, 1, 71-77p. (in Russ).

[11] Zavyalova U.F., Tretyakov V.F., Burdeinaya T.N., Cyulnikov P.G. *Khimiya v interesakhustoichevogorazvitiya*. **2005**, 13, 751-755 (in Russ).

[12] Shikina N.V., Gavrilova A.A., Ushakov V.A., Ismagilov Z.R. *Vestnik KGTU*. **2013**, 5, 31-39 (in Russ).

[13] Ismagilov Z.R., Kerzhencev M.A., Yashnik S.A., Shikina N.V. *Rossiiskiy nanotechnologii*. **2009**, 11-12, 32-34 (in Russ).

[14] Zavyalova U.F., Barbashova A.S., Lermontov A.S. *Kinetika i cataliz*. **2007**, 48, 1, 171-176 (in Russ).

[15] Isupova L.A. *Kataliz v promyshlennosti*. **2012**, 6, 52-59 (in Russ).

ӨОЖ: 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, С.А. Кургузикова**

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

КӨМІРСУТЕКТЕРДІ ТЕРЕҢ ТОТЫҚТЫРУҒА АРНАЛҒАН БЛОК ТИПТЕС ПЛАТИНА КАТАЛИЗАТОРЛАРЫН ЖАСАУ. ХАБАРЛАМА 2

Аннотация. Бұл хабарламада пропан конверсиясына әртүрлі платиноидтардың (Pt, Pd, Rh) каталитикалық активтіліктері және асыл металдар мен ауыспалы валентті металдар (Co, Ni, Mn) концентрацияларының әсері көрсетілген. Пропан молекуласы блокты алюмоцерилі катализаторлар қатысындағы толық тотығу процесінің модельді молекуласы ретінде алынды. Пропанның тотығу процесінде платиналы катализаторлар айтарлықтай активтілікке ие, активтілігі бойынша оларды келесі қатарға Pt>Pd>Rh орналастыруға болады. 0,15-0,25% активті металл концентрациясының интервалында пропан конверсиясының экстремалды тәуелділігі анықталды. Асыл металл концентрациясының экстремалды тәуелділігі және ауыспалы металдар қатысындағы активтіліктің төмендеуі, тасымалдағыштың беттік қабатында платиноидтар, ауыспалы валентті металдар үшін де бірдей активті тұрақтылық орталықтарының болуын дәлелдейді.

Түйін сөздер: конверсия, пропан, тотығу, платина, катализаторлар.