

УДК 542.971.3

Ш. А. ГИЛЬМУНДИНОВ, Л. Р. САСЫКОВА, А. М. НАЛИБАЕВА, В. Н. БУНИН

## ИЗУЧЕНИЕ АКТИВНОСТИ КАТАЛИЗАТОРОВ НА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ БЛОЧНЫХ НОСИТЕЛЯХ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВЫХЛОПНЫХ ГАЗОВ АВТОМОБИЛЬНОГО ТРАНСПОРТА

Приготовлены и исследованы в реакции  $\text{NO}_x + \text{C}_3\text{H}_6 + \text{O}_2$  металлические блочные Pd-Mo-катализаторы на носителе  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , модифицированном добавками  $\text{Ce}^{4+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ . Активность Pd-Mo катализаторов увеличивается при модификации носителя катионами  $\text{Ce}^{4+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ . Изучена активность Pt-Cu-катализаторов на цеолитсодержащих носителях NaY, ZSM-5 и их водородных формах. Высокая активность катализатора отмечена при нанесении активной фазы на носитель в  $\text{H}^+$ -форме. Испытаны оксидные катализаторы на металлическом блочном носителе с разным составом вторичного носителя ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ ) и составом активного вещества ( $\text{Co}+\text{Mn}$ ,  $\text{Fe}+\text{Mn}$ ), промотированного и не промодифицированного Pt. Установлено, что промодификация платиной уменьшает степень превращения NO на титансодержащем образце и в то же время введение оксида титана в состав вторичного носителя значительно увеличивает степень восстановления оксидов азота.

Очистка атмосферы городов от вредных примесей в настоящее время – одна из главнейших задач человечества [1]. Выбросы промышленных предприятий и выхлопные газы автомобильного транспорта, содержащие в своем составе токсичные компоненты (оксид углерода, оксиды азота, канцерогенные вещества и др.), значительно ухудшают экологическую обстановку. Оксиды азота по действию на человеческий организм – наиболее токсичные компоненты выхлопных газов, и их обезвреживание путем каталитического разложения или восстановления приобретает особое значение.

Каталитическая нейтрализация токсичных веществ – один из наиболее перспективных способов очистки отработанных газов. По современным требованиям катализаторы очистки должны быть высокоактивными, а объем и стоимость – низкими. Несмотря на то, что некоторые оксиды основных металлов, такие, как оксид кобальта, хромит меди и оксид хрома, являются активными катализаторами окисления CO и углеводородов, тем не менее благородные металлы обладают самой высокой собственной каталитической активностью, меньше дезактивируются под действием серы, более термостойки по сравнению с катализаторами из оксидов основных металлов и лучше всего подходят для очистки выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания. Проблема создания нового поколения катализаторов для охраны окружающей среды включает разработку катализаторной массы и технологии ее нанесения на монолитные ячеистые контакторы [2,3].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Каталитическую активность образцов характеризовали степенью превращения  $\text{NO}_x$  ( $\alpha\text{-NO}_x$ ). Реакцию проводили в проточном дифференциальном реакторе при следующих условиях: реакционная смесь (об. %): 0,05–0,08  $\text{NO} + 0,05\text{C}_3\text{H}_6 + 5$  или  $10\text{ O}_2 +$  + аргон (азот); объемная скорость потока 24000 ч<sup>-1</sup>.

В качестве вторичного носителя для приготовления катализаторов на металлических блоках использовали оксид алюминия марки А-1 и цеолиты NaY и ZSM-5. Внесение модифицирующих катионов Ce, Zr, La, Fe, Ti осуществляли методом пропитки оксида алюминия растворами нитратов солей соответствующих металлов с последующей сушкой и прокаливанием блока с нанесенным вторичным носителем при 500–600 °C. Количество модифицирующих добавок составляло 3% по отношению к весу  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Цеолиты наносили на поверхность металлического блока, используя алюмооксидное связующее. Водородные формы цеолитов получали путем их многократной обработки раствором  $\text{NH}_4\text{Cl}$  с последующей отмывкой от ионов хлора, сушки при 100–120 °C и прокаливании при 500 °C.

Катализаторы Pd-Mo/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  испытывали в присутствии 10 об.%  $\text{O}_2$  в газовой смеси. Состав активной фазы был одинаковым на всех катализаторах этой серии. Активность цеолитных катализаторов измеряли в присутствии 5 об.%  $\text{O}_2$ , процентное содержание активной фазы было также одинаковым на всех цеолитсодержащих катализаторах.

**Влияние природы и состава вторичного носителя металлического блока на активность оксидных систем  
в реакции  $\text{NO}_x + \text{C}_3\text{H}_6 + \text{O}_2 (0,05\text{NO}_x + 0,05\text{C}_3\text{H}_6 + \text{O}_2 + \text{Ar}; V=24\ 000\ \text{г}^{-1})$**

Катализатор	Конверсия $\text{NO}_x$ , %					Содержание $\text{O}_2$ , об. %
	250 °C	350 °C	350 °C	400 °C	500 °C	
Pd-Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20	10	11	10	5-8	10
Pd-Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +CeO <sub>2</sub>	19,4	40	32	12	14	10
Pd-Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +ZrO <sub>2</sub>	22,5	58	52	34	8,4	10
Pd-Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18	38	17	14	-	10
Pd-Mo/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	18	26	20	10	10
Pd/Mo+TiO <sub>2</sub>	10	15	30	39	50	10
PtCu/NaY	3,0	10	21	25	40	5
PtCu/HY	18,5	25,6	52	68	100	5
PtCu/ZSM	4-5	15,6	44	69	100	5
PtCu/HZSM	10,2	32	53	70,5	-	5
Fe Mn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	13	16	24	39	7,5
Fe Mn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +TiO <sub>2</sub>	29	31	36	49	55	7,5
Co Mn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15	36	18	29,6	-	7,5
Co Mn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +TiO <sub>2</sub>	34	22	28	41	33,8	7,5
Co Mn Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	16	21,6	33	43	7,5
Co Mn Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +TiO <sub>2</sub>	5	12	15	20	8	7,5

Сравнение Pd-Мо-катализаторов на носителе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, модифицированном добавками оксидов церия, лантана, циркония, железа и титана (см. таблицу), показывает, что состав носителя существенно влияет на катализитические свойства нанесенного активного вещества. При температуре 300 °C добавка церия увеличивает степень превращения NO<sub>x</sub> по сравнению с Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> от 10 до 42 и от 11 до 42% при 350 °C. В присутствии циркония α-NO<sub>x</sub> при этих же температурах возрастает до 58 и 52 % соответственно. Меньше влияют на активность добавки La<sup>3+</sup> и Fe<sup>3+</sup> при 350 °C α-NO<sub>x</sub> на катализаторах с этими добавками составляет 17 и 26%. Введение Ti<sup>4+</sup> в состав носителя этой серии катализаторов повышает температурный диапазон работы от 250 до 500 °C, хотя значительного увеличения активности не наблюдается.

Нанесение вторичного оксидного покрытия на блоки сотовой структуры, как правило, позволяет получать носители с развитой удельной поверхностью и пористой структурой [4,5]. Высокая термическая стабильность вторичного оксидного покрытия обеспечивается введением в него модифицирующих добавок. Например, в алюмооксидные вторичные покрытия вводят катионы церия, циркония, лантана, которые не только стабилизируют фазу γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, но и обеспечивают устойчивость к ядам или к спеканию Pt, Pd, Rh-активных компонентов катализаторов [6,7].

Повышение активности Pd-Мо-катализаторов в реакции NO<sub>x</sub>+C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>+O<sub>2</sub> в результате модифицирова-

ния носителя можно объяснить исходя из современных представлений влиянием кислотных поверхностных OH<sup>-</sup>-центров, увеличение силы и концентрации которых способствует ускорению лимитирующей стадии СКВ процесса – активации углеводорода. Кислотность поверхности катализатора существенно увеличивается при введении в состав носителя высокозарядных катионов Ce<sup>4+</sup>, Ti<sup>4+</sup>, Zr<sup>4+</sup>, La<sup>3+</sup>, Mo<sup>5+</sup> и др. Катализически активными могут быть не только сами высокозарядные катионы, доступные для реагирующих веществ, но и центры, которые они могут генерировать. Более низкая активность Pd-Mo на оксиде алюминия с добавкой Fe<sup>3+</sup>, по-видимому, обусловлена его более низкими кислотными свойствами по сравнению с оксидом молибдена, входящим в состав активной фазы, в результате чего понижается общая кислотность поверхности катализатора.

Общим для Pt-Сu-катализаторов на цеолитсодержащих носителях было отсутствие снижения конверсии оксидов азота в области высоких температур (400–500 °C), т.е. не наблюдалось характерного для этой реакции куполообразного хода зависимости степени превращения NO<sub>x</sub> от температуры (см. таблицу). Иными словами, не наблюдалось отрицательного влияния кислорода в высокотемпературной области. Катализаторы на носителе на основе H<sup>+</sup>-формы цеолитов NaY и ZSM-5 были более активными в реакции восстановления оксида азота пропиленом, чем на носителе на основе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Так, α-NO<sub>x</sub> на катализаторе Pt-Cu /HY при 300 °C со-

ставляла 25%, при 400 °C 68%, на Pt-Cu/ HZSM-5 при тех же температурах была равна 32 и 70,5%.

Нами изучен ряд оксидных катализаторов на блочном носителе, различающемся составом вторичного носителя ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+TiO<sub>2</sub>) и составом активного вещества (Co+Mn, Fe+Mn), промотированного и не промотированного платиной. Установлено, что введение во вторичный носитель оксида титана значительно увеличивает степень восстановления оксидов азота с помощью пропилена на обоих составах оксидных катализаторов во всем интервале исследуемых температур (от 150 до 500°C) и составляет при 250 °C на Co-Mn-катализаторе 34%, на Fe-Mn – 29%, при 500 °C на первом образце 33%, на втором 55%. Промотирование платиной улучшает восстановительную способность кобальтмарганцевого катализатора на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> только при высокой температуре. На титансодержащем образце в присутствии платины степень превращения NO снижается.

Исходя из изложенного можно сделать следующие выводы:

1. Приготовлены и исследованы в реакции NO<sub>x</sub>+C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>+O<sub>2</sub> металлические блочные Pd-Mo-катализаторы на носителе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, модифицированном добавками высокозарядных катионов Ce<sup>4+</sup>, Ti<sup>4+</sup>, Zr<sup>4+</sup>, La<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>. Показано, что активность Pd-Mo-катализаторов увеличивается при модифицировании носителя катионами Ce<sup>4+</sup>, Zr<sup>4+</sup>, обладающими высокими кислотными свойствами.

2. Приготовлены и испытаны в реакции NO<sub>x</sub>+C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>+O<sub>2</sub> Pt-Cu катализаторы на цеолитсодержащих носителях NaY, ZSM-5 и на их водородных формах. Показано, что при высоких температурах – 400–500 °C – на катализаторах этой серии не наблюдается отрицательного влияния кислорода, что объясняется высокой селективностью реакции NO<sub>x</sub>+C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, протекающей на кислых центрах катализатора. Более высокая активность катализатора отмечается при нанесении активной фазы на носитель в H<sup>+</sup>-форме.

3. Приготовлен и испытан в реакции NO<sub>x</sub>+C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>+O<sub>2</sub> ряд оксидных катализаторов на металлическом блочном носителе, различающемся составом вторичного носителя ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+TiO<sub>2</sub>) и составом активного вещества (Co+Mn, Fe+Mn), промотированного и не промотированного платиной. Установлено, что введение во вторичный носитель оксида титана значительно увеличивает степень восстановления оксидов азота с

помощью пропилена на обоих составах оксидных катализаторов во всем интервале исследуемых температур. Промотирование платиной улучшает восстановительную способность кобальтмарганцевого катализатора на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> только при высокой температуре. На титансодержащем образце в присутствии платины степень превращения NO снижается.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Кузьмина Р.И., Севастьянов В.П. Каталитическая очистка газовых выбросов от оксидов азота и углерода//Рос. хим. ж. 2000. Т.44, №1. С.71-76.
2. Kobal Ivan, Kimura Kazuski, Ohno Yuichi, Horino Hideyuki, Rzeznicka Izabela, Matsushima Tatsuo. Nitrogen emission process in the decomposition on nitrogen oxides on Pd (110), an angular and velocity distribution study// 12<sup>th</sup> International Congress on Catalysis, Granada, 2000, July 9-14. Proceedings. Pt.B.Amsterdam etc. Elsevier, 2000. P.1337-1342.
3. Александров Ю.А., Ивановская К.Е., Ворожейкин И.А. Сопряженное окисление оксида углерода и восстановление оксида азота на Pt-содержащем керамическом катализаторе с модифицирующими добавками//Ж.прикл.хим. 2003. Т. 76, №8. С.1298-1301.
4. Shyu J.S., Weber W.H., Gandhi H.S // J.Phys.Chem. 1988. V. 92, N17. P. 4964.
5. Zwinkels M.F.M., Jaras S.G., Menon G. // Proc. 6<sup>th</sup> Int. Symp. On Scientific bases for preparation of heterogeneous catalysis. Lauvain-la-Neuve, Belgium, 1994. P.85.
6. Frety R., Levy J., Perrichon V. et al.// Proc. 3<sup>rd</sup> Intern. Cong. on Catalysis and Automotive Pollution Control, CAP<sub>o</sub>C 3, Brussels, Belgium, 1994. V.2. P.265.
7. Lee B. Y., Inoue Y., Yasimori I. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1981. V.54. P.3711.

## Резюме

Ce<sup>4+</sup>, Ti<sup>4+</sup>, Zr<sup>4+</sup>, La<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup> көспаларымен түрләндірлген, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> тасымалдағышында металдық блокты Pd-Mo – катализаторы дайындалып, NO<sub>x</sub>+C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>+O<sub>2</sub> реакциясында зерттелді. Та-сымалдағышында Ce<sup>4+</sup>, Zr<sup>4+</sup> катиондарымен түрләндіргендеге Pd-Mo – катализаторының белсенділігі артады. Цеолитқұрамас тасы-малдағыштардағы NaY, ZSM-5 және олардың сутекті фор-маларындағы Pt-Cu катализаторларының белсенділігі зерттелді. Катализатордың жоғары белсенділігі белсенді фазаны H<sup>+</sup>-фор-мадағы тасымалдағышқа қондырғанда байқалды.

Екінші тасымалдағыштың (g-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, g-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+TiO<sub>2</sub>) әртурлі құрамымен және Pt промоторланған және промоторланбаған белсенді заттың (Co+Mn, Fe+Mn) құрамымен металдық блокты тасымалдағышындағы тотықты катализаторлар сыналды.

Pt енгізу, құрамында титаны бар үңгідеңі NO-ның айналым дәрежесін томендетеңі, ал екінші тасымалдағышқа титан тотықын енгізу азот тотықының тотықыздану дәрежесін едоуір ар-ттырады.

*Институт органического катализа*

*и электрохимии им. Д.В. Сокольского, МОН РК*

*г. Алматы*

*Поступила 4.04.2006 г.*