

*К. Ж. КАЙГАЛТЫРОВА, Н. М. ПОПОВА, Г. М. ЛЬДОКОВА*

## **ВЛИЯНИЕ МЕТОДА ПРИГОТОВЛЕНИЯ Pd- И СМЕШАННЫХ Pd-КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОКИСЛИТЕЛЬНУЮ ОЧИСТКУ ГАЗОВ ОТ CO И C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>**

Исследованы влияние методов приготовления Pd- и смешанных Pd-катализаторов на окислительную очистку газов от CO и C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> и распределение компонентов по грануле в целях усовершенствования известного палладиевого катализатора ШПАК-0,5. Показано, что катализаторы на  $\theta - \text{Al}_2\text{O}_3$ , приготовленные из ацетата палладия в толуоле, обладают требуемой активностью в процессе окисления CO и C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>. В грануле катализаторов, полученных из ацетата палладия, Pd расположен на глубине 0,1–0,25 мм в корочке у поверхности с концентрацией до 2%. Активность катализаторов после прогрева при 1173 К в воздухе сохранилась неизменной и соответствует требованиям, предъявляемым к катализаторам очистки газов автотранспорта.

### **ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

В целях усовершенствования известного палладиевого катализатора ШПАК-0,5 окислительной очистки газовых выбросов от токсичных компонентов CO и углеводородов было изучено влия-

ние методов получения Pd- и смешанных Pd-катализаторов [1, 2].

Основными требованиями при усовершенствовании Pd-катализатора окислительной очистки газов являлись достижение температуры 70%-ного окисления CO и пропилена не ниже 443 К

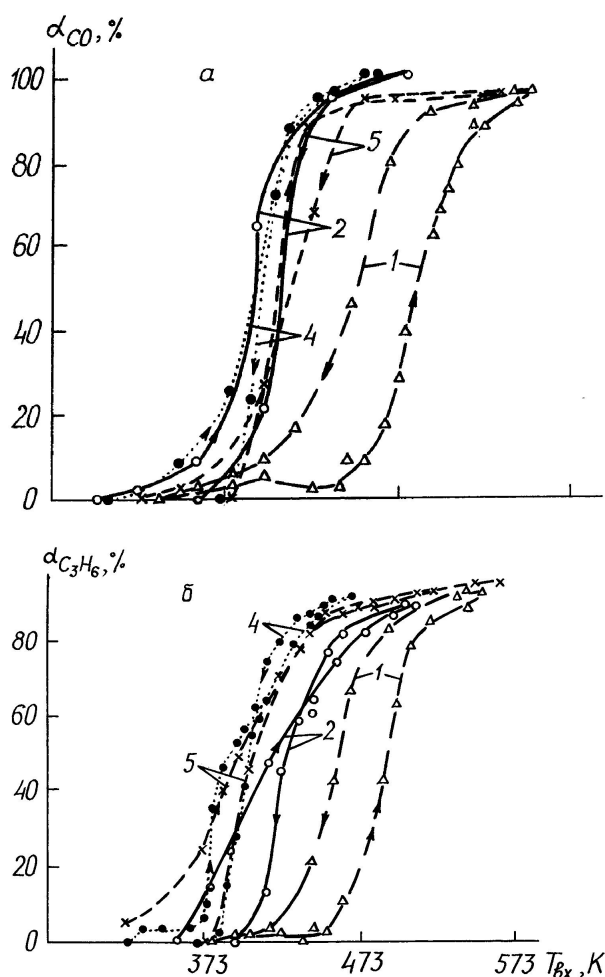


Рис. 1. Влияние метода приготовления Pd катализаторов на их эффективность. На кривых цифры 1–5 соответствуют методу приготовления 0,38–0,5% Pd катализаторов реакционной смеси 0,3%CO (а) и 0,06% C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> (б) в воздухе, W = 36·10<sup>3</sup>ч<sup>-1</sup>

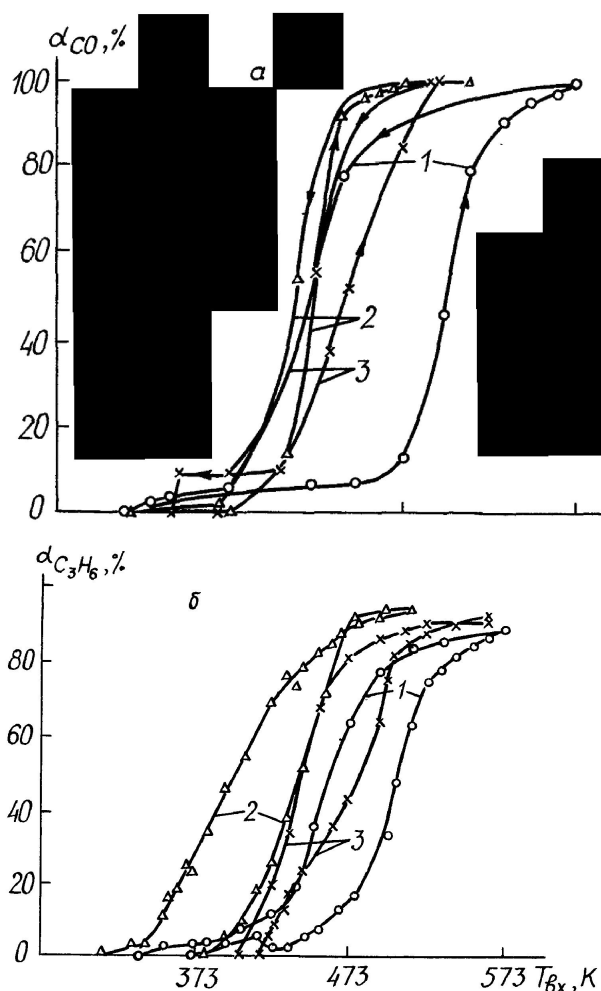


Рис. 2. Окисление смеси 0,3%CO (а) и 0,06% C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> (б) в воздухе на Pd- и смешанных Pd-катализаторах при W = 36·10<sup>3</sup>ч<sup>-1</sup>. 1 – 0,1%Pd, 2 – 0,1%Pd – 1%Ce, 3 – 0,1%Pd – 1%Co катализаторы (метод 5)

и термическая устойчивость при прогреве до 1173 К 25 ч в воздухе.

При разработке состава и способа получения палладиевых катализаторов использовали гранулированный  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученный методом термохимической активации (ТХА), прогретый при 1073–1123 К в течение 4 ч ( $S_{уд} = 147$  м<sup>2</sup>/г, объем пор 0,63 см<sup>3</sup>/г, диаметр гранул 4–5 мм, содержащий 49% пор с  $r = 10$ –100 нм).

Готовили катализаторы по влагоемкости при варьировании комплексных соединений палладия (Na<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>, Pd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>), состава пропитывающего раствора и органических восстановителей – этанола, формальдегида (CH<sub>2</sub>O), поливинилового спирта (0,5% ПВС) и формиата натрия (HCOONa) [2–5]. Далее представлены составы пропитывающих растворов, использу-

емых для получения катализаторов пятью методами:

- 1) Na<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> в водно-этанольном растворе [2];
- 2) H<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> с добавлением 0,5% раствор ПВС, затем CH<sub>2</sub>O в избытке NaOH (Na:Pd=17);
- 3) Na<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>, в 0,5% водном растворе ПВС;
- 4) Pd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> в толуоле с добавлением 2 молей уксусной кислоты на моль ацетата Pd [3-4];
- 5) H<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>, в водном растворе 0,5% ПВС, затем в водном растворе 10% HCOONa.

Катализаторы после пропитки носителя сушились в воздухе или N<sub>2</sub>, затем активировались в воздухе (673–873 К) или водороде (573 К).

Результаты влияния метода получения и концентрации Pd на эффективность катализаторов окисления СО и пропилена приведены на рис. 1, 2.

На рис. 1 представлены прямой и обратный ход кривых окисления СО и С<sub>3</sub>Н<sub>6</sub> на 0,38–0,5% Pd/θ – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторах, приготовленных методами 1, 2, 4, 5. Видно, что эффективность катализаторов, полученных из ацетата палладия (кривая 4), при всех температурах выше, чем для других контактов (Т α<sub>70%</sub> по СО – 383 и С<sub>3</sub>Н<sub>6</sub> – 418 К). Располагая Pd-катализаторы по мере возрастания их эффективности в зависимости от способа их приготовления, можно получить следующие ряды по окислению СО: 4 > 1 > 2 > 5 и С<sub>3</sub>Н<sub>6</sub>: 4 > 5 > 2 > 1. На представленных кривых практически для всех катализаторов наблюдается петля гистерезиса, ширина которой минимальна для наиболее эффективных катализаторов. Наибольшая ширина петли гистерезиса характерна для контакта, изготовленного по методу 1 восстановлением Na<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> водно-этанольным раствором с последующим прогревом при 673 К, 1 ч на воздухе.

Исследуемые катализаторы прошли высокотемпературный прогрев (при 1173 К в течение 25 ч), имитирующий длительность работы катализаторов в реальных газах. После прогрева на Pd-катализаторах температура 70%-ной конверсии СО и пропилена составляла 418–428 и 433–438 К соответственно.

На рис. 2 представлены кривые окисления СО и С<sub>3</sub>Н<sub>6</sub> на смешанных 0,1%Pd–1%Ce и 0,1%Pd–1%Co катализаторах, приготовленных по методу 5, в сравнении с Pd/θ – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Показано, что по степени 70%-ного превращения СО и С<sub>3</sub>Н<sub>6</sub> активность Pd – Ce (Т<sub>α<sub>CO,CH</sub>70%</sub> = 423 К) и Pd – Co (Т<sub>α<sub>CO</sub>70%</sub> = 453 и Т<sub>α<sub>CH</sub>70%</sub> = 478 К) образцов выше, чем для Pd-контакта (кривая 1). Ширина петли гистерезиса на смешанных Pd-катализаторах по сравнению с Pd-контактом при окислении СО уменьшилась (рис. 2, а, кривые 2, 3) и осталась широкой при конверсии более крупной молекулы пропилена (рис. 2, б, кривые 2, 3).

Таким образом, Pd- и смешанные Pd-катализаторы на θ – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, приготовленные методами 4 и 5, обладают требуемой активностью в процессе одновременного окисления СО и С<sub>3</sub>Н<sub>6</sub>. Активность катализаторов после прогрева при 1173 К в воздухе сохранилась неизменной (Т<sub>α<sub>CO</sub>70%</sub> = 418–428 и Т<sub>α<sub>CH</sub>70%</sub> = 433–438 К) и соответствует требованиям предъявляемым к катализаторам очистки газов ДВС.

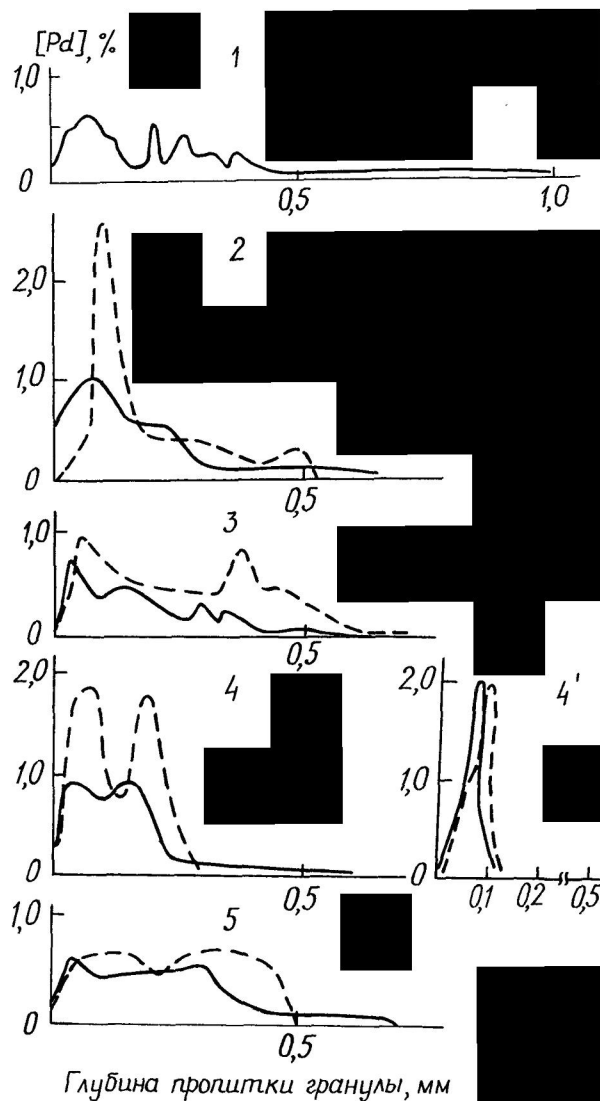


Рис. 3. Концентрационные профили палладия в 0,38 – 0,5% Pd – катализаторах на γ- (1) и θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2-5). Кривые 1-5 соответствуют методу приготовления, 4' – 0,14% Pd (метод 4) до (сплошные) и после прогрева при 1173 К, 25 ч (штриховые линии)

Представляет интерес выяснить, как располагаются Pd и другие компоненты в грануле приготовленных нами катализаторов. Известно, что коэффициент использования катализатора в условиях внутридиффузионного торможения максимален при распределении металла не по всему объему гранулы, а вблизи ее поверхности. Ранее экспериментально было показано, что для реакций окисления на низкопроцентных катализаторах из благородных металлов, протекающих при малом времени контакта (≤ 0,01 с), максимальная степень окисления СО достигается при глубине расположения палладия в гранулу до 0,1–0,3 мм [1, 6, 7].

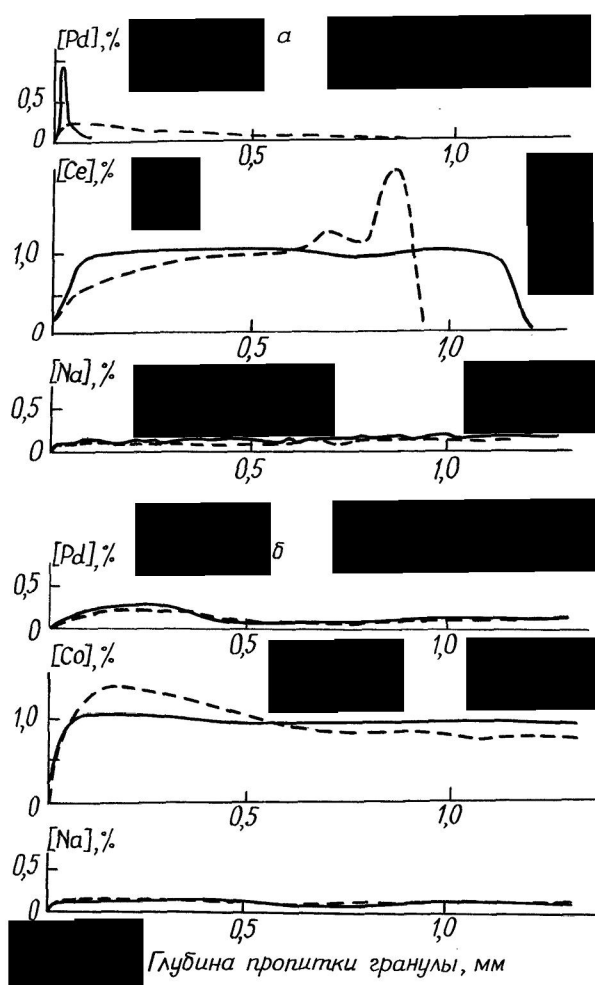


Рис. 4. Концентрационные профили палладия, церия, кобальта и натрия в Pd-Ce (а) и Pd-Co (б) катализаторах на  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  (метод 5). 0,1% Pd+1% Ce (а) и 0,1% Pd+1% Co (б); исходный образец – сплошные и после прогрева 1173 К, 25 ч – штриховые линии

На рис. 3, 4 представлены данные о влиянии метода получения и состава палладиевых катализаторов на профиль распределения элементов в грануле, определенный методом рентгеновского микрозонда\*. Видно, что состав пропитывающего раствора и вводимый в него восстановитель сильно влияют на глубину пропитки и концентрацию палладия в корочке. В исходных 0,38–0,50% Pd-катализаторах, полученных методами 1–3, Pd распределяется по грануле носителя с постепенно снижающейся концентрацией от 0,6–1 до 0,01% на глубину до 0,5–1,0 мм (рис. 3, кривые 1–3). При прогреве контактов при 1173 К, 25 ч палладий частично перераспределяется внутри зерна. Поливиниловый спирт, как и этанол, при-

водит неравномерному расположению палладия в основном на глубине 0,6 мм (рис. 3, кривые 1, 2). Введение в смесь  $\text{H}_2\text{PdCl}_4$  с ПВС щелочного раствора  $\text{CH}_2\text{O}$  способствует концентрированию до 1% Pd в поверхностных слоях на глубине до 0,15 мм. Однако при высокотемпературном прогреве наружная часть гранул остается свободной (рис. 3, кривая 2).

Для 0,14–0,4%Pd-катализаторов, приготовленных из ацетата палладия по методу 4 (см. рис. 3, кривые 4 и 4'), наблюдалось концентрирование палладия до 2% на глубину 0,1–0,25 мм; при высокотемпературном прогреве почти не происходит перемещения палладия по грануле.

Использование метода 5 способствует выравниванию концентрации Pd до 0,5–0,65% в наружных частях гранулы на глубину 0,5–0,7 мм (рис. 3, кривая 5).

Следовательно, для контактов, приготовленных из ацетата палладия, в которых палладий концентрируется равномерно в поверхностных слоях гранул на глубину до 0,1–0,25 мм, наблюдались минимальные температуры 70%-ного окисления CO и  $\text{C}_3\text{H}_6$ . Очевидно, что такой глубины проникновения палладия достаточно для окисления CO и  $\text{C}_3\text{H}_6$  одновременно. В случае Pd-контакта, приготовленного по методу 2, наружные слои гранулы остаются менее заполненными палладием и, возможно, это снижает активность контакта, особенно в отношении окисления  $\text{C}_3\text{H}_6$ , по сравнению с контактами, полученными из ацетата палладия.

Распределение элементов в гранулах смешанных Pd-Ce- и Pd-Co-катализаторов, приготовленных методом 5, представлены на рис. 4.

В исходном Pd – Ce катализаторе (см. рис. 4, а) Pd расположен в грануле на глубине до 0,1 мм, церий равномерно распределен на глубине 1,2 мм, а натрий – равномерно по всей грануле. Прогрев контакта при 1173 К, 25 ч приводит к смещению палладия в глубь гранулы и снижению его концентрации на поверхности в 4 раза. Обеднены поверхностные слои и оксидом церия, который перемещен в глубину (0,9 мм) с максимумом концентрации 2%. В случае Pd – Co контакта (см. рис. 4, б) натрий и кобальт распределены равномерно по глубине гранулы, а палладий в основном на глубину 0,4 мм. При высоко-

\* Анализ выполнен сотрудниками отдела № 19, ОАО «Катализатор», г. Новосибирск

температурном прогреве концентрация палладия и его распределение практически не изменяются, кобальт частично перемещается к внешней поверхности, из-за чего его концентрация в поверхностных слоях (0,15–0,25 мм) увеличивается с 1 до 1,5%. Это связано, возможно, с взаимодействием оксидов палладия и кобальта с образованием смешанного оксида.

Таким образом, показано влияние метода приготовления на распределение компонентов в катализаторах. Выявлено, что концентрация и расположение Pd в грануле существенно влияют на эффективность катализаторов. Наиболее эффективными являются Pd-катализаторы, полученные методом 4, в котором палладий распределен в виде кольца в корочке у поверхности гранулы на глубине 0,1–0,25 мм с концентрацией до 2%. В менее активных катализаторах, полученных методами 1–3, Pd располагается в грануле на большую глубину 0,5–0,6 мм. В Pd-Ce-катализаторе 1%Pd сконцентрирован в корочке на глубину 0,05 мм, а в Pd-Co образце – на 0,4 мм (0,25%).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Попова Н.М. Катализаторы очистки выхлопных газов автотранспорта. Алма-Ата: Наука, 1987. 224 с.
2. А.с. 166656 СССР. Способ обезвреживания газов, содержащих СО /Сокольский Д.В., Попова Н.М., Сыздыкбаева М.Б. № 881143. Оpubл. 1.12.64; Бюл. № 23
3. Пат. № 20446653 РФ. Способ получения катализатора для очистки газовых выбросов автотранспорта и промышленности / Лыдокова Г.М., Попова Н.М., Кайгалтырова К.Ж., Савостин Ю.А. и др. Оpubл. 27.10.1996г., Бюл. № 30.
4. Заявка № 5040602 (021186) на патент РФ. Катализатор для очистки газовых выбросов автотранспорта и промышленности / Лыдокова Г.М., Попова Н.М., Кайгалтырова К.Ж., Савостин Ю.А. и др. Заявлен 29.04.1992 г. Положительное решение Роспатента от 16.06.1995 г.
5. Кайгалтырова К.Ж., Лыдокова Г.М., Попова Н.М. Изучение влияния способа получения палладиевых катализаторов на их эффективность в процессе окисления оксида углерода и пропилена // Международ. научно-практическая конф. «Химия: наука, образование, промышленность. Возможности и перспективы развития». Павлодар, 2001. С. 122-128.
6. А.с. 649455 СССР. Способ приготовления катализатора для обезвреживания выхлопных газов ДВС / Сокольский Д.В., Попова Н.М., Сыздыкбаева М.Б. и др. Оpubл. 28.02.79. Бюл. №8 .
7. А.с. 405575 СССР. Способ приготовления импрегнированных катализаторов с регулируемого толщиной активного слоя / Сокольский Д.В., Попова Н.М., Лыдокова Г.М., Щелкина Г.А. Оpubл. 05.11.73, Бюл. №45.

#### Резюме

Белгілі ШПАК-0,5 палладий катализаторын жетілдіру мақсатымен СО және  $C_3H_6$ -дан газдарды тотықтыра тазартуға Pd және аралас Pd-катализаторын дайындау әдісінің әсерін және компоненттердің грануламен таралуы зерттелді. Тoluолда палладий ацетатынан дайындалған q- $Al_2O_3$ -тегі катализаторлары СО және  $C_3H_6$  тотығу үрдісінде қажетті белсенділікке ие болатынын көрсетеді. Палладий ацетаты алынған катализатор грануласында палладий беттік қабатта концентрациясы 2%-ке дейін 0,1–0,25 мм тереңдікте орналасқан. Ауада 1173 К қыздырғанда катализатордың белсенділігі өзгеріссіз сақталды және автокөліктердегі газдарды тазартатын катализаторларға қойылатын талаптарға сәйкес келді.

*Институт органического катализа  
и электрохимии им.Д.В.Сокольского МОН РК,  
г.Алматы* *Поступила 02.03.2006 г.*