

КРАТКАЯ АННОТАЦИЯ РАБОТЫ

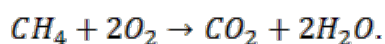
«Создание высокоэффективных катализаторов полного окисления метана на основе благородных металлов»

Худорожков Александр Константинович

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_{свсп}=537 °С) 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 угрозы «парникового эффекта».

Одним из перспективных вариантов нейтрализации метана из отходящих газов в настоящее время является его полное каталитическое окисление 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 [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 работы

Цель данной работы – проверить влияние добавок оксидов Co, Ni и Pt на активность и стабильность палладиевых катализаторов полного окисления метана, подобрать оптимальный состав катализатора и способ введения промотора, позволяющий повысить устойчивость катализаторов к дезактивации парами воды, исследовать полученные образцы как на лабораторной каталитической установке, так и в условиях, близких к реальным.

Основные задачи

Для достижения поставленной цели планируется приготовить серию промотированных оксидами Pt, Co и Ni образцов, а также монометаллических катализаторов сравнения, провести скрининг приготовленных катализаторов в условиях лабораторной каталитической установки с проточно-циркуляционным реактором как в присутствии, так и в отсутствие водяных паров в исходной модельной смеси (CH₄ 1%, O₂ 5%, H₂O 0-3%, баланс Ar). По результатам испытаний отобрать серию наиболее эффективных катализаторов для дальнейшего исследования их рядом физико-химических методов и испытаний в условиях, близких к реальным условиям работы автомобильных двигателей. На основании полученных данных планируется приготовить и исследовать наиболее эффективный образец.

Предполагаемые подходы к решению задач (этапы исследований)

1. Приготовление промотированных оксидами Ni, Co и Pt Pd/Al₂O₃ катализаторов, а также катализаторов сравнения с варьированием метода нанесения, содержания промотора, а также дисперсности частиц PdO;
2. Скрининг полученных образцов на лабораторной каталитической установке с варьированием температуры проведения процесса (350-450 °С) и содержания водяных паров в исходной смеси (0-3 %);
3. Анализ полученных данных;
4. Исследование наиболее активных и стабильных образцов рядом физметодов для выявления взаимосвязи между физико-химическими свойствами активного компонента и промотора и их поведением в реакционных условиях;
5. Приготовление наиболее эффективного образца на основе полученных данных;
6. Проведение испытаний данного образца на каталитическом стенде;
7. Анализ результатов, оценка возможности коммерциализации разработки.

Имеющийся научный задел; экспериментальное оборудование

Разработана воспроизводимая методика приготовления Pd/Al₂O₃ катализаторов с различным размером частиц активного компонента, а также методика приготовления промотированных Pd-M/Al₂O₃ (M= Co, Ni, Pt) образцов.

Ресурсные испытания вышеописанных катализаторов при различных температурах и скоростях потока газовой смеси выявили ряд катализаторов, обладающих высокой стабильностью к воздействию водяных паров. В частности, показано, что промотированные оксидами Ni и Co образцы обладают большей активностью по сравнению с непромотированным Pd/Al₂O₃. Промотированные оксидами Pt катализаторы демонстрируют не только высокую активность, но и стабильность в условиях реакционной смеси в присутствии водяных паров. В данный момент проводятся испытания вышеописанных катализаторов с целью получения кинетических характеристик некоторых особо эффективных образцов. 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.

Показана также структурная чувствительность данной реакции в условиях присутствия и отсутствия водяных паров в исходной смеси на примере непромотированных образцов с размерами частиц оксида палладия 2, 5 и 10 нм, определён размер частиц активного компонента, соответствующий максимальной активности катализатора. На основе полученных данных, а также по результатам исследований монометаллических Pt/Al₂O₃ катализаторов в реакции полного окисления метана сделаны выводы о возможности получения максимально эффективного образца на основе Pd-Pt/Al₂O₃ катализатора, обладающего оптимальным размером частиц Pd и Pt, соответствующих наиболее активному и стабильному состоянию катализатора. Сделаны предварительные выводы о стабилизирующей роли платины в составе биметаллического катализатора в реакции полного окисления метана.

Использованная литература

-
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. В. Kucharchzyk, *Catal. Today*, **137**, 324 (2008)
 6. К. Eguchi, *Appl. Catal.*, **222**, 359 (2001)
 7. К. Perrson, *J. Catal.*, **231**, 139 (2005)