

КРАТКАЯ АННОТАЦИЯ РАБОТЫ

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

Худорожков Александр Константинович

Введение

Для дожигания остаточного метана в выхлопе автомобильных двигателей, работающих на природном газе, на данный момент широко используются алюмо-палладиевые катализаторы. Тем не менее, одной из основных проблем при использовании таких катализаторов является их низкая стабильность в условиях протекания реакции. По мнению большинства исследователей, это связано с дезактивацией активного компонента водяным паром – продуктом реакции и компонентом выхлопа¹⁻³. Ключевыми факторами, влияющими на активность палладиевых катализаторов полного окисления метана, являются дисперсность частиц, фазовый состав и зарядовое состояние активного компонента⁴⁻⁶. В частности, в ряде работ⁷⁻⁹ было показано, что в условиях реакции происходит формирование активной, но малостабильной смешанной фазы Pd⁰-PdO. Одним из путей повышения устойчивости катализатора к отравлению водой является его промотирование более стабильными металлами, такими как, например, Pt¹⁰⁻¹². Однако, вследствие высокой стоимости и значительно меньшей активности Pt¹³ в реакции дожигания метана, важной характеристикой образца является соотношение Pt:Pd в образце, позволяющее обеспечить максимальную эффективность катализатора в целевой реакции в среднем температурном диапазоне (350-450 °C) и при различном содержании реагентов в исходной смеси. Несмотря на достаточно большое количество работ, посвящённых изучению таких систем, на данный момент не существует единого мнения о роли платины в Pd-Pt/Al₂O₃ катализаторах полного окисления метана¹⁴⁻¹⁶. Ряд исследователей считают, что Pt выступает в качестве промотора, т.е. стабилизирует смешанную фазу Pd⁰-PdO, являющуюся активным компонентом в монометаллических палладиевых катализаторах. Другие же склоняются к мнению, что Pt непосредственно участвует в протекании реакции, т.е. входит в состав активного центра.

Цель работы

Создание высокоактивного и стабильного Pd-Pt/Al₂O₃ катализатора полного окисления метана на основе оптимизации дисперсности частиц палладия и соотношения активного компонента (Pd) и промотора (Pt) в объёме и на поверхности катализатора.

Основные задачи

Для достижения поставленной цели планируется приготовить серию Pd-Pt/Al₂O₃ образцов с различным мольным соотношением Pd:Pt, а также монометаллических катализаторов сравнения. Для выявления размерного эффекта будет приготовлена серия образцов Pd/Al₂O₃ с различными размерами частиц PdO_x. Далее планируется провести скрининг приготовленных катализаторов на лабораторной каталитической установке с проточно-циркуляционным реактором как в присутствии, так и в отсутствие водяного пара в исходной модельной смеси при различных температурах. По результатам испытаний с привлечением данных физических методов анализа (РФЭС, РФА, ПЭМ) как свежих, так и состаренных в условиях реакции катализаторов, будут сделаны выводы о влиянии соотношения Pd:Pt и дисперсности частиц PdO_x на каталитическую активность. На основании полученной информации планируется приготовить и исследовать наиболее эффективный образец.

Также, с учётом полученных результатов, планируется приготовление серии опытных образцов катализаторов, которые далее будут испытаны на каталитическом стенде, имитирующем условия работы реального автомобильного двигателя.

Предполагаемые подходы к решению задач (этапы исследований)

1. Приготовление Pd-Pt/Al₂O₃ катализаторов, а также монометаллических катализаторов сравнения с варьированием мольного соотношения Pd:Pt (50:1 – 1:1);
2. Приготовление Pd/Al₂O₃ катализаторов с различным размером частиц PdO_x (2, 5, 10 нм);
3. Скрининг полученных образцов на лабораторной каталитической установке с варьированием температуры проведения процесса (380 и 430 °С) и содержания водяного пара в исходной смеси (СН₄ 1%, О₂ 5%, Н₂О 0-5%, баланс Не);
4. Анализ полученных данных;
5. 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;
6. Приготовление и характеристика наиболее эффективного Pd-Pt/Al₂O₃ образца на основе полученных данных;
7. Проведение ресурсных испытаний данного образца на каталитической установке;
8. Анализ результатов, выводы;
9. Приготовление опытных монометаллических Pd/Al₂O₃ образцов с различной дисперсностью частиц Pd, а также биметаллических Pd-Pt/Al₂O₃ катализаторов с варьированием размеров частиц Pd и соотношения Pd:Pt в составе катализатора;

10. Характеризация приготовленной серии опытных катализаторов рядом физико-химических методов исследования (ПЭМ, РФА, РФЭС, АЭС) для подтверждения соответствия размеров частиц, состава катализаторов и структуры поверхности требуемым;
11. Проведение испытаний на каталитическом стенде, анализ результатов, выводы.

Имеющийся научный задел; экспериментальное оборудование

Разработана воспроизводимая методика приготовления Pd/Al₂O₃ катализаторов с различным размером частиц активного компонента, а также методика приготовления биметаллических Pd-Pt/Al₂O₃ образцов.

Приготовлены четыре Pd-Pt/Al₂O₃ катализатора с различным мольным соотношением Pt:Pd (1:50, 1:7, 1:2, 1:1), а также два катализатора сравнения – Pd/Al₂O₃ и Pt/Al₂O₃.

Приготовлена серия Pd/Al₂O₃ катализаторов с различным размером частиц активного компонента.

Показана структурная чувствительность данной реакции в условиях присутствия и отсутствия водяного пара в исходной смеси на примере монометаллических 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 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.

Проведены каталитические испытания Pd-Pt/Al₂O₃ катализаторов при различных температурах в условиях исходной газовой смеси без добавления и с добавлением водяного пара. Сделаны предварительные выводы о стабилизирующей роли платины в составе биметаллического катализатора в реакции полного окисления метана, а также о влиянии соотношения Pd:Pt и зарядового состояния активного компонента и промотора на каталитические свойства образцов¹⁷.

Приготовлен, охарактеризован и испытан на каталитической установке биметаллический катализатор с оптимизированными размерами частиц Pd, а также соотношением Pd:Pt в объёме и на поверхности образца. Показано, что данный образец обладает максимальной активностью и стабильностью среди всех исследованных в данной работе.

Использованная литература

- [1] P. Briot, M. Primet, *Appl. Catal.*, 1991, **68**, 301
- [2] T.R. Baldwin, R. Burch, *Appl. Catal.*, 1990, **66**, 337

- [3] K. Persson, K. Jansson, S. Järas, *J. Catal.*, 2007, **245**, 401
- [4] Y. Ozawa, Y. Tochihara, M. Nagai, S. Omi, *Chem. Eng. Science*, 2003, **58**, 671
- [5] P. Castellazzi, G. Groppi, P. Forzatti, A. Baylet, P. Marecot, D. Duprez, *Catal. Today*, 2010, **105**, 18
- [6] P. Castellazzi, G. Groppi, P. Forzatti, E. Finnochio, G. Busca, *J. Catal.*, 2010, **275**, 218
- [7] W.R. Schwartz, L.D. Pfefferle, *J. Phys. Chem. C*, 2012, **116**, 8571
- [8] M.A. Mashkovtsev, A.K. Khudorozhkov, I.E. Beck, A.V. Porsin, I.P. Prosvirin, V.N. Rychkov, V.I. Bukhtiyarov, *Catal. Industry*, 2011, **3**, 350
- [9] K. Fujimoto, F.H. Ribeiro, M. Avalos-Borja, E. Iglesia, *J. Catal.*, 1998, **179**, 431
- [10] Y. Ozawa, Y. Tochihara, A. Watanabe, M. Nagai, S. Omi, *Appl. Catal. A*, 2004, **259**, 1
- [11] K. Narui, H. Yata, K. Furuta, A. Nishida, Y. Kohtoku, T. Matsuzaki, *Appl. Catal. A*, 1999, **179**, 165
- [12] V.P. Ananikov, L.L. Khemchyan, Yu.V. Ivanova, V.I. Bukhtiyarov, A.M. Sorokin, I.P. Prosvirin, S.Z. Vatsadze, A.V. Medved'ko, V.N. Nuriev, A.D. Dilman, V.V. Levin, I.V. Koptug, K.V. Kovtunov, V.V. Zhivonitko, V.A. Likhobov, A.V. Romanenko, P.A. Simonov, V.G. Nenajdenko, O.I. Shmatova, V.M. Muzalevskiy, M.S. Nechaev, A.F. Asachenko, O.S. Morozov, P.B. Dzhevakov, S.N. Osipov, D.V. Vorobyeva, M.A. Topchiy, M.A. Zotova, S.A. Ponomarenko, O.V. Borshchev, Y.N. Luponosov, A.A. Rempel, A.A. Valeeva, A.Yu. Stakheev, O.V. Turova, I.S. Mashkovsky, S.V. Sysolyatin, V.V. Malykhin, G.A. Bukhtiyarova, A.O. Terent'ev, I.B. Krylov, *Russ. Chem. Rev.*, 2014, **83**, 885.
- [13] A. Yu. Stakheev, A.M. Batkin, N.S. Telegina, G.O. Bragina, V.I. Zaikovskiy, I.P. Prosvirin, A.K. Khudorozhkov, V.I. Bukhtiyarov, *Top. Catal.*, 2013, **56**, 306
- [14] G. Lapisardi, L. Urfels, P. Gelin, M. Primet, A. Kaddouri, E. Garbowski, S. Toppi, E. Tena, *Catal. Today*, 2006, **117**, 564
- [15] N.M. Kinnunen, J.T. Hirvi, M. Suvanto, T.A. Pakkanen, *J. Mol. Catal. A*, 2012, **356**, 20
- [16] P. Castellazzi, G. Groppi, P. Forzatti, *Appl. Catal. B*, 2010, **95**, 303
- [17] А.К. Худорожков, А.В. Бухтияров, И.П. Просвирин, Е.Ю. Герасимов, В.И. Бухтияров, ИАН, Сер. Хим., **12**, 2802 (2015)