

## КРАТКАЯ АННОТАЦИЯ РАБОТЫ

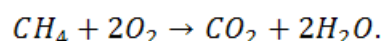
### «Создание высокоэффективных катализаторов полного окисления метана на основе благородных металлов»

*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, CO<sub>2</sub>) и азота (NO<sub>x</sub>). По последним данным, наиболее вредным парниковым газом является метан – его молекула вследствие высокой стабильности (T<sub>свсп</sub>=537 °С) и значительной теплоёмкости (C<sub>p</sub>(г)=35.71 кДж/моль.К) [1] имеет «магнитуду парникового эффекта» примерно в 20 раз выше аналогичной величины для CO<sub>2</sub>. Проблему также усугбляет 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<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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

деактивации 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 – определения влияния соотношения Pd:Pt, а также дисперсности частиц активного компонента, на активность и стабильность Pd-Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов полного окисления метана при различных температурах и составе исходной газовой смеси.

#### *Основные задачи*

Для достижения поставленной цели планируется приготовить серию Pd-Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> образцов с различным мольным соотношением Pd:Pt, а также монометаллических катализаторов сравнения. Для выявления размерного эффекта будет приготовлена серия образцов Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с различными размерами частиц PdO<sub>x</sub>. Далее планируется провести скрининг приготовленных катализаторов в условиях лабораторной каталитической установки 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<sub>x</sub> на каталитическую активность. На основании полученной информации планируется приготовить и исследовать наиболее эффективный образец.

#### *Предполагаемые подходы к решению задач (этапы исследований)*

1. Приготовление Pd-Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов, а также монометаллических катализаторов сравнения с варьированием мольного соотношения Pd:Pt (50:1 – 1:1);
2. Приготовление Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов с различным размером частиц PdO<sub>x</sub> (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 (CH<sub>4</sub> 1%, O<sub>2</sub> 5%, H<sub>2</sub>O 0-3%, баланс He);
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 образца на основе полученных данных;
7. Проведение ресурсных испытаний данного образца на каталитической установке;
8. Анализ результатов, выводы.

*Имеющийся научный задел; экспериментальное оборудование*

Разработана воспроизводимая методика приготовления Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов с различным размером частиц активного компонента, а также методика приготовления биметаллических Pd-Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> образцов.

Приготовлены четыре Pd-Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора с различным мольным соотношением Pt:Pd (1:50, 1:7, 1:2, 1:1), а также два катализатора сравнения – Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Приготовлена серия Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов с различным размером частиц активного компонента.

Показана структурная чувствительность данной реакции в условиях присутствия и отсутствия водяных паров 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/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора, обладающего оптимальным размером частиц Pd и Pt, соответствующих наиболее активному и стабильному состоянию катализатора.

Проведены каталитические испытания Pd-Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов при различных температурах в условиях исходной газовой смеси без добавления 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 образцов.

*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. K. Eguchi, *Appl. Catal.*, **222**, 359 (2001)
  7. K. Perrson, *J. Catal.*, **231**, 139 (2005)