

ВЫБОР НОСИТЕЛЯ ДЛЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА

*И.А. Котарева, И.В. Ошанина, Г.М. Кузьмичева, *Т.В. Туркова,
Е.Р. Хайдарова, С.М. Занавескина, Л.Г. Брук, **О.Л. Каляя, О.Н. Темкин*

**ООО «Алвиго», **ФГУП «ГНЦ «НИОПИК»*

Изучено влияние природы носителя на активность катализаторов низкотемпературного окисления СО. На основании сравнения данных рентгенографического анализа носителей и активности катализаторов, полученных на их основе, показано, что лучшим носителем является $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Монооксид углерода(II) – одно из токсичных веществ, загрязняющих воздушный бассейн в результате природных (пожары, извержения вулканов) и техногенных (выбросы промышленных предприятий и автомобильного транспорта) процессов.

Проблема очистки воздуха жилых и производственных помещений и разработки для этой цели средств индивидуальной и коллективной защиты людей от монооксида углерода является весьма актуальной [1-3].

Функциональную часть средств защиты составляет катализатор низкотемпературного окисления оксида углерода(II). Известно несколько типов катализаторов окисления оксида углерода(II) [2, 3]. Одним из перспективных и наименее изученных является группа солевых (металло-комплексных) катализаторов. Предлагаемые механизмы в основном аналогичны механизмам гомогенного катализа и не учитывают важной роли носителя.

Целью исследования является изучение влияния природы носителя на активность нанесенных металлокомплексных катализаторов, содержащих хлориды меди и палладия.

Катализаторы окисления монооксида углерода готовили методом холодной пропитки в соответствии с [4].

Испытания активности катализаторов проводили в стеклянном реакторе, представляющем собой трубку диаметром 12 или 20 мм с полкой для катализатора. В реактор с определенной скоростью подавали газоздушную смесь (ГВС), содержащую монооксид углерода. Скорость ГВС измеряли при помощи газового счетчика. Концентрацию СО от 0.2 до 1% определяли методом газовой хроматографии. Кон-

центрацию СО от 0 до 200 мг/м³ определяли при помощи газоанализатора ПКГ-4-СО-МК-С, снабженного электрохимическим датчиком (ТУ 4215-004-29359805-03, производитель АООТ «Практик-НЦ», Россия). Данные о содержании СО в исходной и очищенной ГВС использовали для расчета степени превращения СО (α). Опыты проводили при определенной влажности ГВС (φ), которую контролировали при помощи прибора для измерения влажности ИВТМ-7-03-03-01(ТУ4311-001-29359805-01, производитель АООТ «Практик-НЦ», Россия).

Съемка образцов выполнялась на дифрактометре ДРОН-3М в интервале углов 2θ 5 - 50° ($\lambda\text{CuK}\alpha$, на дифрагированном пучке в непрерывном и пошаговом режиме со временем набора импульсов 5 сек. и величиной шага 0.05°). Все образцы снимались в одном режиме. Для предотвращения проявления преимущественной ориентации образцы при съемке вращались.

Качественный фазовый анализ образцов проводился с использованием автоматизированной базы данных PCPDFWIN PDF-2.

Размер кристаллитов определялся по формуле: $L=K\lambda/\beta\cos\theta$: ($K\sim 1$), λ - длина волны ($\lambda=1.54051 \text{ \AA}$), β -ширина дифракционного отражения на половине высоты пика, θ -угол дифракции.

Результаты и обсуждение

Для изучения влияния природы носителя были приготовлены и испытаны в процессе окисления оксида углерода(II) катализаторы, содержащие хлориды палладия и меди, на различных носителях: активированные угли, силикагели, молекулярные сита, оксид алюминия. Практически не проявили активности в изучаемом процессе

катализаторы на основе силикагелей марок КСК и НГНПЗ, а также на основе цеолитов (в частности, 13X). Активными в разной степени оказались катализаторы на основе активированных углей и оксида алюминия (рис. 1, 2).

Следовательно, процесс окисления оксида углерода(II) предъявляет очень специфические требования к носителю. Лучшим

носителем оказался оксид алюминия, очень плохими носителями проявили себя испытанные алюмосиликаты (цеолиты) и силикагели, а совершенно отличающиеся по природе от оксида алюминия активированные угли также оказались неплохими носителями для данного катализатора (рис. 1, 2).

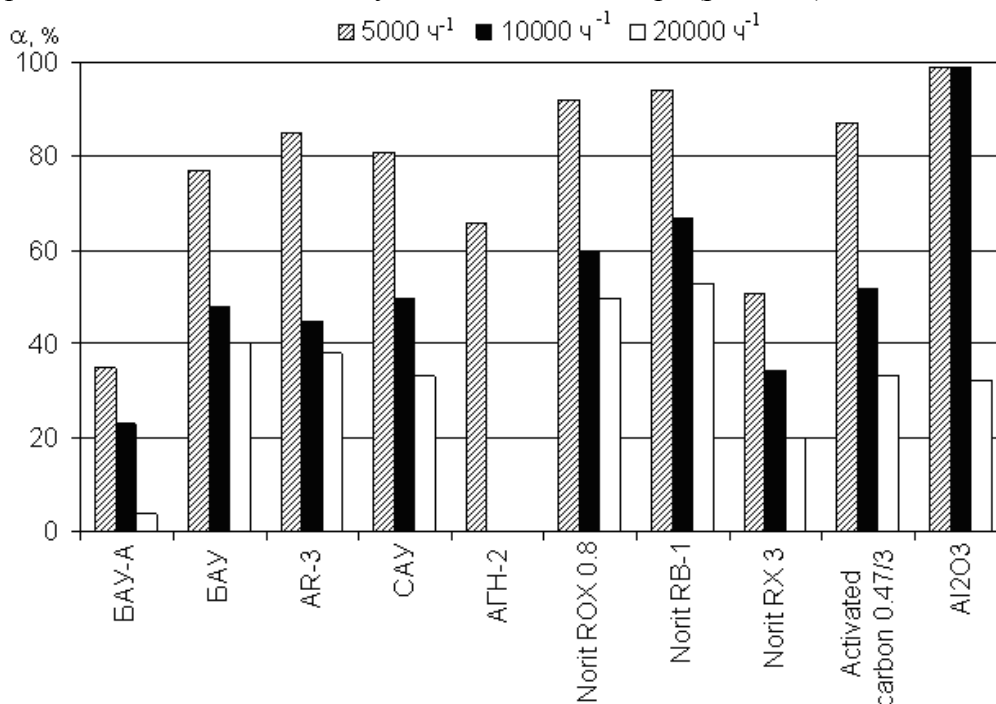


Рис.1 Сравнение активности катализаторов, приготовленных с использованием различных марок активированных углей и оксида алюминия (α - степень превращения CO, φ -влажность).

Состав: 1 % Pd, 15% Cu, модифицирующие добавки. Условия испытаний: $[CO_{вх}] = 10000 \text{ мг/м}^3$, $T = 22 \pm 2^\circ\text{C}$, $\varphi = 40-60\%$.

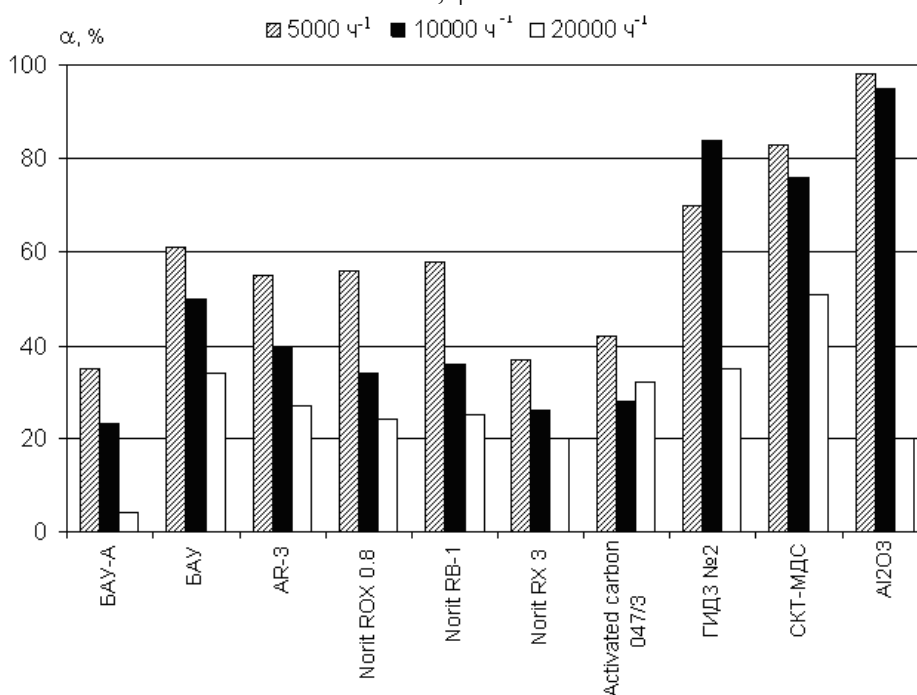


Рис.2. Сравнение активности катализаторов, приготовленных с использованием различных марок активированных углей и оксида алюминия. Состав: 0.5% Pd, 15% Cu, модифицирующие добавки.

Условия испытаний: $[CO_{вх}] = 10000 \text{ мг/м}^3$, $T = 22 \pm 2^\circ\text{C}$, $\varphi = 40-60\%$.

Нам не удалось обнаружить связь между характеристиками использованных углеродных сорбентов и активностью соответствующих катализаторов (к сожалению, характеристики активированных

углей не достаточно полны (табл. 1)). Судя по полученным данным, отсутствует связь каталитической активности с величиной удельной поверхности носителя и с суммарным объемом пор.

Таблица 1. Технические характеристики углей:

Показатели	БАУ-А	АГН-2	САУ	NORIT ROX-0.8	NORIT RB-1	NORIT RX-3	ГИДЗ №3*	СКТ-МДС
Насыпная плотность, г/см ³	0.49	0.548	0.48	0.390	0.50	0.41	0.538	0.548
Площадь поверхности, м ² /г	–	–	–	900	1100	1200	–	–
Удельная поверхность по бензолу, м ² /г	810.3	870.5	–	–	–	–	707	839.5
Удельная поверхность по азоту, м ² /г	817.6	874.5	–	–	–	–	710	843
Суммарный объем пор по влагоемкости, см ³ /г не менее	1.6	0.65	–	1.0	–	–	–	–
Суммарный объем пор, см ³ /г	–	0.63	–	–	–	–	0.573	0.621
Объем макропор, см ³ /г	–	0.275	–	–	–	–	–	–
Объем микропор, см ³ /г не менее	0.372	0.04	0.37	–	–	–	–	0.432
Объем мезопор, см ³ /г не менее	0.194	0.315	0.15	–	–	–	–	0.189
Прочность на истирание, % не менее	–	70	90	–	–	–	–	–
Массовая доля влаги, % не более	10	10	–	5	–	–	–	–
Зольность, %	–	–	23-25	–	5	2	–	–
pH	–	–	6.5-7.0	7.0	–	–	–	–
Состав, мг/кг	–	–	–	Fe-200 Cu -3 Zn-2	–	Cu-10 Zn-3	–	–

*Характеристики угля ГИДЗ № 2 по заверениям разработчиков, близки к техническим характеристикам угля марки ГИДЗ №3.

Авторы благодарны доктору М.Л. Каля за предоставление образцов активированных углей.

Снижение содержания палладия приводит к снижению активности для всех катализаторов (рис. 2).

Поскольку катализатор на основе оксида алюминия проявляет максимальную каталитическую активность, то на следующем этапе исследовали связь между строением оксида алюминия и каталитическими свойствами получаемого из него катализатора.

Для проведения исследований были взяты восемь образцов промышленного оксида алюминия. Эти оксиды алюминия использовали для приготовления нанесенных металлокомплексных катализаторов окисления монооксида углерода, содержащих

одинаковые количества солей палладия, меди и модифицирующих добавок. Основные характеристики этих носителей приведены в таблице 2.

Испытания катализаторов проводили при нагрузке 12000 ч⁻¹, содержании СО в ГВС ~100 мг/м³, температуре ГВС 22±2⁰С и влажности ~50% (рис. 3). Было показано, что все катализаторы на основе различных марок оксида алюминия катализируют процесс окисления СО. Установить взаимосвязь α с такими характеристиками носителей, как удельная поверхность, объем пор и насыпная плотность (нужную фракцию получали после дробления исходных гранул и отсева зерен размером 1-2 мм) нам не удалось. Так,

активность образцов, имеющих удельную поверхность от 100 до 200 м²/г выше, чем активность образцов с поверхностью 80 или 250 м²/г. Отсутствует корреляция между α и насыпной плотностью. Возможно, что активность катализатора зависит от пористости носителя. К сожалению, недостаток данных не

позволяет сделать такой вывод.

Для выявления характеристик оксида алюминия, которые могут определять активность катализаторов окисления СО, было проведено исследование строения оксидов алюминия методом рентгенографического анализа.

Таблица 2. Основные характеристики оксидов алюминия:

Образец №	1, 2	3	4	5	6	7	8
Удельная поверхность, м ² /г	200	100-120	120-140	250	80	250	–
Общий объём пор, см ³ /г	0.74	–	–	0.66	–	0.5	–
Размер экструдата,							
Диаметр, мм	5.0	3	–	2.5	–	–	2.8
Длина, мм	6-10	3-5	–	3-10	–	–	4-6
Диаметр гранул, мм	–	–	5	–	2-4	3-5	–
Насыпная плотность экструдатов, г/см ³	0.51	–	0.85	0.70	–	0.80	–
Насыпная плотность фракции 1-2 мм, г/см ³	0.46	0.81	0.80	0.76	0.63	0.89	0.77
Массовая доля примесей:							
Железа	0.05	–	–	0.07	–	–	–
Натрия	0.03			0.06			

Один из наиболее активных катализаторов был получен на основе оксида алюминия №1. На дифрактограмме этого образца (рис. 4, табл. 4) в изученном интервале углов 2θ 5 - 50° можно выделить три явно выраженные дифракционные отражения: $2\theta \sim 20^\circ, \sim 38^\circ, \sim 46^\circ$. Сопоставление экспериментальных и литературных данных ($2\theta = 19.60^\circ - 35\%$, $31.96^\circ - 45\%$, $37.64^\circ - 65\%$, $39.53^\circ - 40\%$, $45.83^\circ - 80\%$, $60.51^\circ - 10\%$, $66.82^\circ -$

100%, банк данных PDF, карточка 29-0063) позволяет сделать вывод о том, что образец №1 содержит $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Размер частиц $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в образце №1 – $L = 182 \text{ \AA}$.

Аналогичная картина получена для образца №2 (табл. 4). Размер кристаллитов в этом образце больше: $L = 386 \text{ \AA}$. Активность катализаторов, приготовленных с использованием оксидов алюминия с различным размером кристаллитов, одинакова ($\alpha = 98\%$).

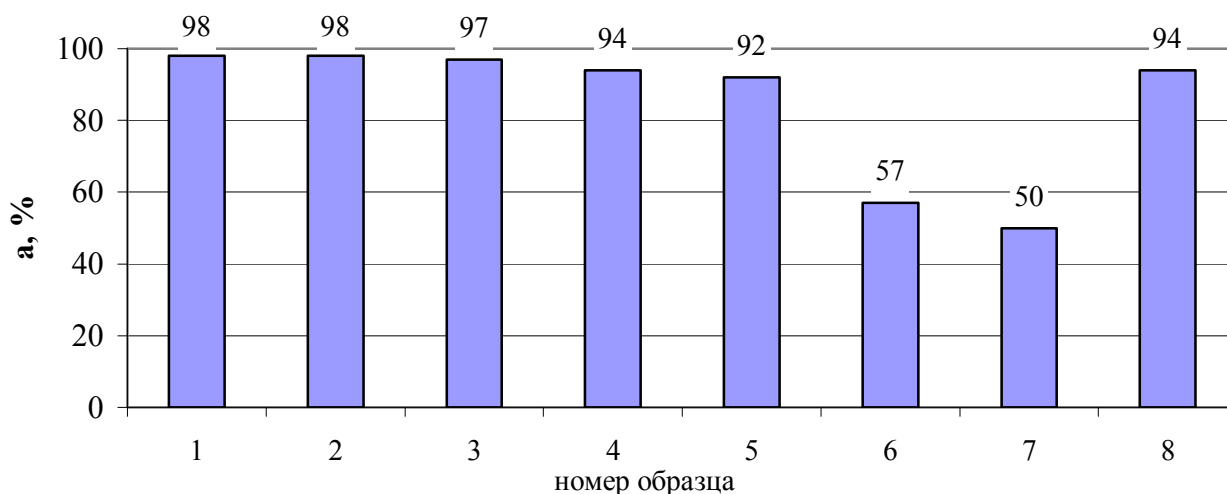


Рис. 3. Данные об активности катализаторов, приготовленных на основе различных марок оксидов алюминия.

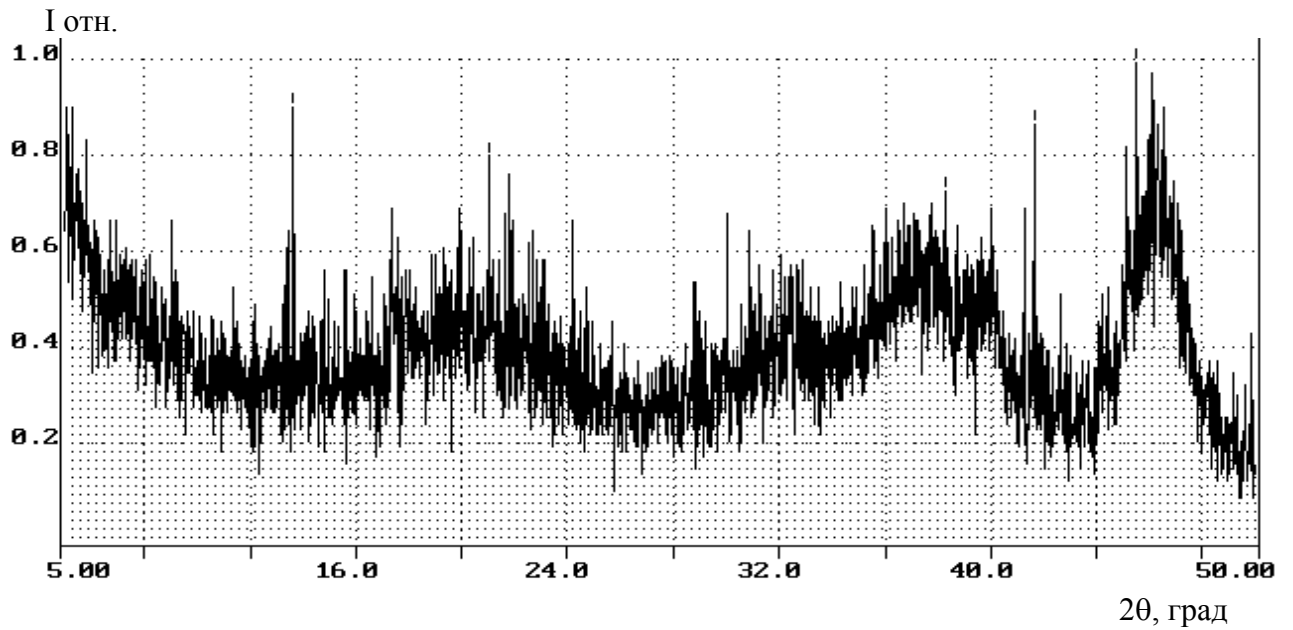


Рис. 4. Дифрактограмма Al₂O₃ - образец №1.

На дифрактограмме образца Al₂O₃ №5 наиболее выражены дифракционные отражения в интервале углов 2θ~38° и ~46°. Размер частиц γ-Al₂O₃: L=641Å. Катализатор на основе этого оксида алюминия катализирует процесс окисления СО менее активно, чем катализатор на основе образцов № 1 и 2 (α=92%).

На дифрактограмме образца Al₂O₃ №3 присутствует только один ярко выраженный пик γ-Al₂O₃ при 2θ~20° и менее выраженные пики при 2θ~38°, ~46°. Степень превращения СО в присутствии катализатора, приготовленного с использованием этого образца, высокая (α=97%).

На дифрактограмме образца №4 с размером частиц L=965Å исчезло отражение с 2θ~20°, принадлежащее γ-Al₂O₃, но появилось отражение при

2θ~43°. Данное отражение тоже принадлежит модификации γ-Al₂O₃, рентгенометрические данные, которой представлены в базе PDF, карточка 34-0493 (2θ=19.51°-11%, 37.47°-50%, 39.80°-40%°, 44,41°-11%, 61.54°-11%, 67.31°-100%). Однако в этих данных нет характерного отражения с 2θ~46°, которое присутствует на дифрактограмме лучшего образца. Катализатор на основе образца №4 активно катализирует процесс окисления СО при низкой температуре (α=94%).

Оксиды алюминия №6 и 7 дают дифракционные картины с дополнительными отражениями, не принадлежащими фазе γ-Al₂O₃. Например, дифрактограмма образца №6 содержит пик с 2θ~47° наряду с пиками с 2θ~32° и 2θ~40°, принадлежащими фазе γ-Al₂O₃, (размер частиц L=640 Å).

Таблица 4. Результаты изучения разных марок оксида алюминия методом рентгенографического анализа.

№ образца	Углы дифракционных отражений 2θ, °	Степень превращения СО в присутствии катализаторов на основе образцов Al ₂ O ₃
1	20, 38, 46	98
2	20, 38, 46	98
3	20, 38, 46	97
4	38, 43, 46	94
5	38, 46	92
6	20, 32, 38, 40, 46, 47	57
7	15, 20, 28, 38	50
8	20, 38, 46	94

Образец №7 также содержит пики, не относящиеся к $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с $2\theta\sim 15^\circ$ и с $\sim 28^\circ$, и при этом исчезает характерный пик с $2\theta\sim 46^\circ$ фазы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Сравнение весьма ограниченных отражений $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ на данной дифрактограмме с рентгенометрическими данными, приведенными в базе PDF-2 (карточка 34-0493), не исключает их близость. Степень превращения СО в присутствии катализаторов на основе этих носителей невысокая ($\alpha=57$ и 50%).

В рентгенограмме образца № 8 присутствуют отражения, соответствующие $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, хотя они и сильно размыты. Активность катализатора, приготовленного на его основе, высокая ($\alpha=94\%$).

Наряду с рассмотренными образцами, для приготовления катализатора окисления СО использовали непрокаленный оксид алюминия. В процессе нанесения солей палладия и меди на этот образец произошло разрушение гранул

оксида алюминия. Интересно, что рентгенографический анализ показал отсутствие $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в изучаемом образце.

На основании проведенного исследования можно сделать вывод, что для приготовления катализаторов окисления СО целесообразно использовать $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Наличие большого числа примесей нежелательно.

В результате исследований были разработаны катализаторы, позволяющие снизить концентрацию СО ниже уровня ПДК в диапазоне содержания СО в воздухе $50\text{-}10000\text{ мг/м}^3$ при температуре $18\text{-}70^\circ\text{C}$ и при влажности воздуха от $10\text{-}98\%$ отн [5]. Эти катализаторы устойчивы к действию углеводородов (до 1000 мг/м^3) и к серосодержащим соединениям (до 20 мг/м^3).

Работа выполнена при финансовой поддержке Московского правительства.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Кузнецова, Л.И. Окисление оксида углерода дикислородом в присутствии палладиевых катализаторов. Перспективы создания новых низкотемпературных катализаторов реакции / Л.И. Кузнецова, К.И. Матвеев, Е.Г. Жижина // Кинетика и катализ. – 1985. – Т. XXVI, № 5. – С. 1029-1043.
2. Ракитская, Т.Л. Катализаторы низкотемпературного окисления монооксида углерода / Т.Л. Ракитская, А.А. Эннан, В.Л. Паина. – М.: Цинтихимнефтемаш, 1991. – 35 с.
3. Гетерогенные низкотемпературные палладиевые катализаторы процесса окисления СО / М.А. Ареллано [и др.] // Защита окружающей среды, здоровье, безопасность в сварочном производстве: докл. 1 Междунар. научно-практической конф., Одесса, 11-13 сент. 2002. – С. 397.
4. Пат. 0238700 EP, МКИ⁵ B1, B 01 D 53/36, B01J 23/89, B 01 J 23/22, B 01 J 27/198. Carbon monoxide oxidizing catalyst / Sugimori, Kenichiro. – №86104256.20; заявлено 30.09.1987; опубл. 23.01.1991, Бюлл. 91/04.
5. Пат. 2267354 РФ, МКИ⁸ B 01 J 23/89, B 01 J 31/30, B 01 D 53/62. Катализатор для очистки воздуха от монооксида углерода / Л.Г. Брук [и др.] – № 2004126047/04; заявлено 27.08.2004; опубл. 10.01.2006.