

УДК 66.097

Шейкина М. С., Вишневская Т.А., Мальцева Н. В.  
Санкт-Петербургский государственный технологический институт  
(технический университет), Санкт-Петербург, Россия

## РАЗРАБОТКА СФЕРИЧЕСКОГО КАТАЛИЗАТОРА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ОЧИСТКИ ВОЗДУХА ОТ СО

Каталитическое окисление такого загрязнителя атмосферного воздуха как монооксид углерода до безвредного  $\text{CO}_2$  уже многие десятилетия актуально и привлекает особое внимание. Многообразие задач очистки промышленных выбросов и воздуха рабочей зоны от СО ставит задачи разработки новых катализаторов его окисления. При создании эффективных нанесённых катализаторов важным является выбор пористого носителя, во многом определяющего успех разработки [1]. В конкретных задачах газоочистки достаточно часто ставятся вопросы снижения газодинамического сопротивления слоя катализатора, а значит, и оптимизации формы и размера зерен. Кроме того, присутствуют требования низкотемпературной очистки газоздушных сред с относительно невысокими концентрациями СО, обычно обеспечиваемые катализаторами, содержащими не менее 2-3 % масс. драгоценного металла, что экономически не выгодно.

Целью исследования является разработка сферического металлоксидного (MeO), катализатора с минимизированным содержанием палладия, предназначенного для низкотемпературной очистки воздуха от примесей СО.

Настоящее сообщение включает результаты выбора сферического  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -носителя, состава и условий формирования MeO-контактов методом пропитки по полной влагеёмкости.

В качестве  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -носителя выбран сферический (диаметр 1,7-2,0 мм) активный оксид алюминия, получаемый методом капельной формовки структурированных алюмогидроксидных суспензий, характеризующийся высокой механической прочностью на раздавливание ( $P_0$  не менее 20 МПа), развитым суммарным объёмом пор ( $V_{\Sigma}=0,65-0,70 \text{ см}^3/\text{г}$ ) и удельной поверхностью ( $S_{\text{уд}}^{\text{БЭТ}}$ ,  $\text{м}^2/\text{г}$ ), в зависимости от кристаллической модификации: 220-240 для  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (прокален при  $600^\circ\text{C}$ ) и 130-140 для  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  (прокален при  $900^\circ\text{C}$ ).

В первой серии приготовленных образцов MeO-катализаторов исследовали влияние выбора соли-предшественника при нанесении CuO на сферический  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Состав катализатора 5% CuO и 95%  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Температура обработки 20, 120, 300, 450  $^\circ\text{C}$ .

В таблице 1 приведены результаты определения суммарного объёма пор  $V_{\Sigma}$ , см<sup>3</sup>/г (влагоёмкость по пикнометрической жидкости – воде); механической прочности на раздавливание  $P_0$ , МПа (прибор МП-2); насыпной плотности  $\Delta$ , г/см<sup>3</sup>(гравиметрически); интегральной кислотности по функции Гаммета (потенциометрически).

Таблица 1 – Характеристики образцов первой серии

Параметр	1Kt-1-450	1Kt-2-450	1Kt-3-450	1Kt-4-450	1Kt-5-450
Предшественник MeO	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> •3H <sub>2</sub> O	Cu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> •H <sub>2</sub> O	CuCl <sub>2</sub> •2H <sub>2</sub> O	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> •6H <sub>2</sub> O	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> •6H <sub>2</sub> O
$\Delta$ , г/см <sup>3</sup>	0,66	0,67	0,65	0,67	0,66
$V_{\Sigma}$ , см <sup>3</sup> /г	0,71	0,64	0,68	0,67	0,71
$P_0$ , МПа	22,2	21,0	22,2	21,7	22,9
$H_0$	7,5	6,0	6,9	7,2	7,4

По результатам изготовления и оценки текстурных характеристик первой серии образцов для дальнейшего исследования были выбраны соединения-предшественники – нитраты меди и кобальта, т.к. в случае ацетата меди потребовалась двукратная пропитка, при нанесении нитрата никеля образуется нежелательная шпинель, а при использовании хлорида меди даже в прокаленных образцах обнаруживаются остаточные хлориды.

Во второй серии образцов варьировали фазовое состояние носителя  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а также соотношение между оксидами меди и церия; CeO<sub>2</sub> вводили в качестве сокатализатора [2]. Соединения-предшественники активных компонентов – Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>•3H<sub>2</sub>O и Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>•6H<sub>2</sub>O. Температура обработки образцов после нанесения 20-120-300-450 °С.

Таблица 2 – Характеристики образцов второй серии

Параметр	2Kt-1-450	2Kt-2-450	2Kt-3-450	2Kt-4-450	2Kt-5-450
Активный компонент	5CuO -3CeO <sub>2</sub>	5CuO -5CeO <sub>2</sub>	5CuO -0CeO <sub>2</sub>	5CuO -3CeO <sub>2</sub>	5CuO -5CeO <sub>2</sub>
Носитель	92 $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	90 $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	95 $\theta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	92 $\theta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	90 $\theta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
$\Delta$ , г/см <sup>3</sup>	0,65	0,66	0,63	0,65	0,66
$V_{\Sigma}$ , см <sup>3</sup> /г	0,70	0,66	0,71	0,65	0,65
$P_0$ , МПа	22,9	24,7	23,1	23,4	23,9
$H_0$	6,9	6,7	6,9	7,3	7,3

Результаты, представленные в таблице 2, показали, что по текстурным характеристикам образцы этой серии равноценны; некоторое увеличение показателя  $H_0$  наблюдается у образцов на  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  по сравнению с образцами на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Для третьей серии образцов использовалась двукратная пропитка носителя ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) растворами солей  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Варьировалась последовательность пропиток, отраженная в обозначении образцов. При этом состав всех образцов одинаков, в % масс. 7 CuO - 3 CoO-5 CeO<sub>2</sub>-85  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Температура обработки образцов после нанесения 20-120-300-450 °С.

Таблица 3 – Характеристики образцов третьей серии

Параметр	3Kt-1 -450	3Kt-2 -450	3Kt-3 -450	3Kt-4 -450
Последовательность пропиток	(7 CuO - 3 CoO) / (5 CeO <sub>2</sub> /85 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ )	(3 CoO - 5 CeO <sub>2</sub> ) / (7 CuO/85 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ )	(7 CuO - 5 CeO <sub>2</sub> ) / (3 CoO/85 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ )	(7 CuO - 3 CoO - 5 CeO <sub>2</sub> ) / (85 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ )
$\Delta$ , г/см <sup>3</sup>	0,62	0,63	0,59	0,70
$V_{\Sigma}$ , см <sup>3</sup> /г	0,55	0,54	0,63	0,50
$P_0$ , МПа	24,1	24,8	25,2	26,7
$H_0$	7,6	7,6	7,5	7,4

Для оценки влияния фазового состояния сокатализатора ( $\text{CeO}_2$ ) были приготовлены ещё два образца с конечной температурой обработки 700 °С, обеспечивающей окончательное формирование  $\text{CeO}_2$ .

- 1) 3Kt-1-700: после первой пропитки раствором соли  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  образец прокалили при 700 °С для полного разложения соли до  $\text{CeO}_2$ ; завершающая термообработка после второй пропитки -700°С;
- 2) 3Kt-4 -700: после однократной пропитки смешевым раствором из всех трёх солей образец также прокалили до 700 °С

Повышенная до 700°С температура прокаливания несколько увеличила и без того высокую механическую прочность образцов при близких показателях  $\Delta$ ,  $V_{\Sigma}$ ,  $H_0$ . С учётом простоты приготовления выделяется образец 3Kt-4, показавший некоторый рост насыпной плотности, закономерное снижение  $V_{\Sigma}$ , уменьшение показателя  $H_0$  и наибольшее значение  $P_0$ . С учётом однократности пропитки этого образца он, без сомнения, интересен для дальнейшего исследования.

В таблице 4 представлены результаты испытаний выбранных образцов в процессе окисления СО на лабораторной проточной установке при следующих условиях: очищаемая среда – воздух с

относительной влажностью 65-70 %, содержащий примесь CO с концентрацией  $C_{исх}=0,4$  % об.; время контакта = 0,24 с. Эффективность очистки рассчитывали как частное от деления разности концентраций CO ( $C_{исх} - C_{кон}$ ) на  $C_{исх}$ , выраженное в %. Концентрации  $C_{исх}$  и  $C_{кон}$  определяли методом реакционной газовой хроматографии с использованием ГХ «ЦВЕТ-100».

Таблица 4 - Сопоставление эффективности образцов MeO-катализаторов в процессе каталитической очистки воздуха от CO

Образец	Состав образца	Температура процесса T, °C, соответствующая эффективности окисления CO, X, %		
		10	50	95
1Kt-1-450	5CuO / 95 $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	116	236	320
3Kt-3-450	(7 CuO - 5 CeO <sub>2</sub> ) / (3CoO/85 $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	134	167	240
3Kt-4-450	(7 CuO – 3 CoO – 5 CeO <sub>2</sub> ) / (85 $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	103	142	190
3Kt-2-450	(3CoO - 5 CeO <sub>2</sub> ) / (7CuO/85 $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	83	133	179

Результаты испытаний свидетельствуют о высокой каталитической активности представленных образцов сферических MO-катализаторов окисления CO, обеспечивающих высокую эффективность очистки воздуха в указанных условиях в присутствии паров воды и при температуре, не превышающей 200°C. Продолжение исследований посвящено промотированию разработанных MO-катализаторов палладием с нанесением его различными способами и в количестве 0,05-0,3 % масс.

## ЛИТЕРАТУРА

1 Минибаев, Р.Р. Диффузионно-кинетические модели процесса окисления CO / Р.Р.Минибаев, А.С.Али // Материалы Всероссийского НТК «Инновационные материалы в технологии и дизайне», 19-20 марта 2015г., Санкт-Петербург. СПбГИКиТ. 2015. С 22-28.

2 Александрова, Ю.В. Влияние технологии приготовления на свойства Al-Ce-Zr-носителей /Ю.В.Александрова, Т.А. Вишневская, Н.В. Мальцева [ и др.] // Известия СПбГТИ(ТУ), №55, 2020. – СПб. С. 3-9.