

УДК 544.47

Краснокутский Е.В., Ведь В.Е., Кузнецова М.М.

## УНИВЕРСАЛЬНЫЕ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ВТОРИЧНЫЕ НОСИТЕЛИ КАТАЛИЗАТОРОВ ОЧИСТКИ ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ ТЕПЛОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ УСТАНОВОК

Настоящая работа посвящена исследованию систем «каталитически активное покрытие – вторичный носитель». Вторичный носитель представляет собой алюмокремниевую стеклокристаллическую композицию с добавками 3d-переходных элементов в ее состав. Изучено влияния присутствия 3d-переходных элементов в составе промежуточных покрытий на изменение активности палладийсодержащего катализатора. Исследованы основные показатели эффективности протекания неизотермического гетерогенно-каталитического процесса конверсии бензола в зависимости от типов переходных металлов, входящий в состав промежуточных покрытий. Проведен комплексный анализ морфологии как промежуточных стеклосодержащих вторичных носителей катализаторов, так и поверхности нанесенных на них слоев каталитически активных соединений, что позволило оценить влияние характерных особенностей строения покрытий на поверхностную константу скорости процесса конверсии и коэффициент массоотдачи.

### Введение

Автомобильный транспорт и мусороперерабатывающие комплексы являются основными потребителями производимых в мире. Как и в системах дожигания отработавших газов двигателей внутреннего сгорания, так и системах каталитических очистки отходящих газов мусороперерабатывающих комплексов, имеют место динамически меняющиеся параметры газового потока, омывающего катализатор. Перепады температур могут достигать до 200 К, а скоростей газового потока до 50 % от средней скорости. Указанные условия приводят к механическому разрушению не только каталитической поверхности, но и носителя катализатора, что снижает срок эффективного функционирования очистных систем. Эффективное функционирование катализатора в процессах очистки газовых выбросов определяется также его химической активностью, которая является функцией не только его качественного и количественного состава, но также зависит от качественного и количественного состава носителя катализатора. Во многих случаях, когда носителем катализатора является металл или керамика, изменение химического состава в широких пределах не представляется возможным. Это приводит к идее создания промежуточного (вторичного) носителя катализатора, локализованного на поверхности первичного носителя (металла или керамики) и размещающего на своей поверхности слой каталитически активных соединений. Подобная многослойная система за счет возможности варьирования в широких пределах качественного и количественного составов промежуточного покрытия лишена недостатков двухслойных систем («носитель-катализатор»), а также предоставляет возможность управлять термомеханическими и каталитическими свойствами каталитического покрытия.

### Постановка задачи

Термомеханическая устойчивость и каталитическая активность катализаторов в обезвреживании газовых выбросов автомобильного транспорта, теплоэнергетических

установок и мусороперерабатывающих комплексов определяется, как известно, качественным и количественным составом каталитических покрытий. Однако не в последнюю очередь каталитическая активность также определяется промотирующими и модифицирующими свойствами носителя катализатора. Промотирующие свойства носителя являются функцией его качественного, количественного состава, а также микроструктуры и термической предыстории. Экспериментальные и теоретические исследования состава носителя катализатора позволяют найти такие его значения, которые позволят значительно повысить термомеханическую устойчивость и каталитическую активность катализаторов. Однако поскольку носителями каталитических покрытий являются материалы либо керамической, либо металлической природы, на состав носителей накладываются значительные ограничения, связанные с их механическими и эксплуатационными свойствами.

Для обхода указанного ограничения нами предложено использовать промежуточные (вторичные) носители стеклокристаллической природы. Вторичные носители формируются на поверхности первичного носителя (металла или керамики), а затем на поверхности вторичного носителя создается слой каталитически активного покрытия. Приведенная трехслойная система позволяет обойти ограничение состава носителя катализатора, что является ее неоспоримым преимуществом. С другой стороны, следует отметить, что трехслойная система, как впрочем, и двухслойная система типа «носитель-катализатор», имеет недостаток, связанный с разницей температурных коэффициентов линейного расширения (ТКЛР). Указанная разница неминуемо приводит к возникновению механических напряжений между слоями каталитической системы и, как следствие, к ее механическому разрушению в условиях динамических термических параметров эксплуатации блоков каталитической нейтрализации.

Именно использование нами вторичных носителей стеклокристаллической природы позволяет избежать накопления критических термомеханических напряжений между слоями первичного носителя, вторичного носителя и слоя каталитически активных компонентов. Это связано с возможностью подбора такого качественного и количественного состава стеклокристаллического носителя, который позволит получить промежуточное по своему значению ТКЛР и позволит использовать вторичного носителя в роли демпфера между слоями первичного носителя и катализатора.

Перед исследованием поставлена цель определения эффективности эксплуатационных характеристик катализаторов в процессах обезвреживания газовых выбросов и выявления управляющих факторов, посредством которых можно повысить рабочие параметры на основе комплексного исследования поверхностной структуры носителей каталитических покрытий, их морфологии, морфологии разрабатываемых катализаторов.

### **Морфология поверхностей синтезированных вторичных носителей и катализаторов**

Синтезируемые вторичные покрытия в соответствии с предложенной нами методикой формируются на поверхности фольги и представляют собой системы оксидов в виде аморфных или стеклокристаллических адгезиов. Первичным носителем является фольга сплава NiCrA (the same as NiCr80/20, Ni80Cr20, Chromel A, N8, Nikrothal 8, Resistohm 80, Cronix 80, Nichrome V, HAI-NiCr 80). В настоящей работе исследуются следующие составы оксидных систем вторичных носителей: manganese-aluminum-silicon (MAS), nickel-aluminum-silicon (NAS) cobalt-aluminum-silicon (CAS), растровая электронная микроскопия поверхностей которых приведена на рис. 1.

Покриття всіх вищеуказаних композицій мають високу механічну міцність, сплошність і адгезію до поверхні металу. На поверхні фольги були сформовані покриття. Механічна міцність покриттів вивчалася в декількох місцях. Було показано відсутність тріщин і сколів на поверхні покриття в місцях вигинів. Термічну стабільність каталітично активного покриття на поверхні металічної фольги досліджували троекратним тепловим ударом від 1000°C до кімнатної температури, внаслідок чого не було виявлено відшарування покриття.

Дослідження структури покриттів проводилося з допомогою оптичної, скануючої електронної та атомно-силової мікроскопії.

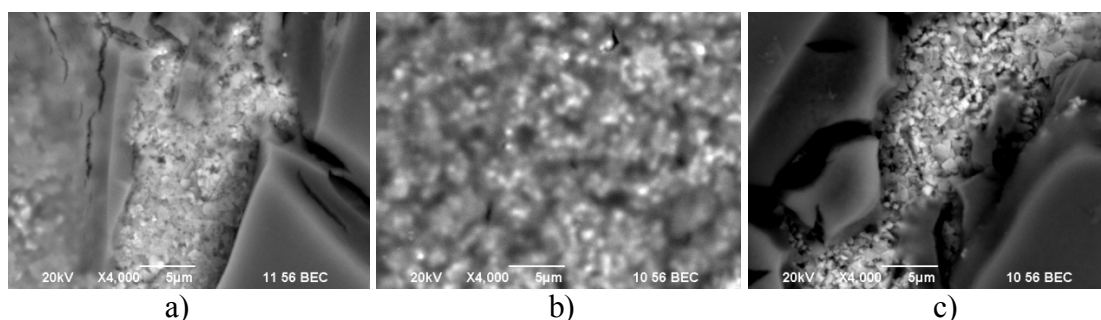


Рисунок 1 – Зовнішній вигляд склокристалічних покриттів складу Ni-Al-S (а), Co-Al-S (б), Mn-Al-S (в). Растрована електронна мікроскопія

Як видно з рис. 1б Co-містять покриття є сплошними, повністю покривають носій фольгу сплаву NiCrA і мають зернисту структуру поверхні, що містить незначельну кількість кристалічних включень передбачуваного складу  $\text{Co}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ ,  $\text{Co}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$  (за даними рентгеноструктурного аналізу). Ni-містять покриття характеризуються наявністю великих структурних елементів типу каналів і височин. Ширина каналів становить від 5 до 15 мкм. Кінці каналів і тріщин характеризуються гострими кутами і відсутністю слідів оплавлення. Така структура характерна для кристалічних покриттів, що підтверджується даними рентгеноструктурного аналізу покриття NAS. Покриття містить наступні кристалічні компоненти  $\text{Ni}_{10.3}\text{Al}_{11.3}\text{Si}_{2.4}\text{O}_{32}$ ,  $\text{Ni}_{27}\text{Al}_{13.9}\text{Si}_{5.1}\text{O}_{48}$ ,  $\text{Ni}_{12.48}\text{Al}_7\text{Si}_{4.5}\text{O}_{32}$ ,  $\text{Ni}_3\text{Al}_2\text{SiO}_8$ . Mn-містять покриття характеризуються наявністю великих структурних елементів типу каналів і височин. Ширина каналів становить від 5 до 15 мкм. Кінці каналів і тріщин характеризуються гострими кутами і відсутністю слідів оплавлення. Така структура характерна для кристалічних покриттів, що підтверджується даними рентгеноструктурного аналізу покриття MAS. Покриття містить наступні кристалічні компоненти  $\text{Mn}_{0.86}\text{Al}_{1.14}(\text{SiO}_4)\text{O}$ ,  $\text{Mn}_{1.9}\text{Al}_{3.8}\text{Si}_{8.3}\text{O}_{24}$ ,  $\text{Mn}_3\text{Al}_{12}(\text{SiO}_4)_3$ ,  $\text{Mn}_{46}(\text{Al}_{92}\text{Si}_{100}\text{O}_{384})$ .

Відповідно до запропонованої нами методики на поверхні вторинних носіїв формуються шари каталітично активних сполук. В даній роботі в якості каталітично активного речовини було обрано оксид палладію PdO. Растрована електронна мікроскопія отриманих покриттів представлена на рис. 2.

Рисунок 2 показує, що каталітично активний шар оксиду палладію повністю екранує структуру поверхні вторинного носія, з чого випливає, що товщина шару PdO досягає до 1 мікрону, що відповідає кількості нанесеного оксиду палладію.

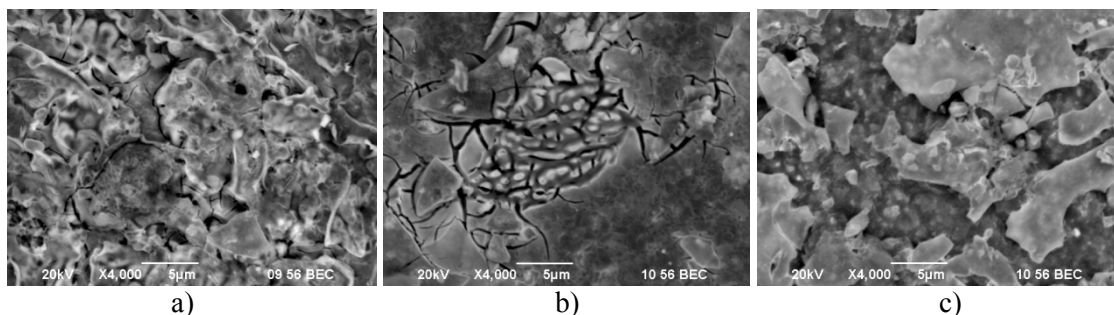


Рисунок 2 – Внешний вид покрытия PdO на поверхностях стеклокристаллических покрытий составов Ni-Al-S (a), Co-Al-S (b), Mn-Al-S (c). Растровая электронная микроскопия

Из рис. 2 (a) следует, что в случае использования в качестве вторичного носителя Ni-содержащую стеклообразную фазу катализатор на основе оксида палладия формирует сплошную поверхность, характеризующуюся развитой системой микротрещин и отсутствием сглаженных и оплавленных краев трещин. Рисунок 2 (b) показывает, что на поверхности Co-содержащего покрытия слой оксида палладия формирует более густую сеть трещин, по сравнению с системой на основе никеля. Данная поверхность характеризуется также наличием незначительного количества округлений сколов и трещин. На рис. 2 (c) показана структура поверхности каталитического слоя оксида палладия на вторичном Mn-содержащем носителе. Слой PdO полностью заполняет каналы и трещины вторичного покрытия и формирует на его поверхности агрегаты размером от 5 до 25 нм. Каталитическая поверхность характеризуется наличием выраженных острых углов, сколов и отсутствием округлых и оплавленных граней и ребер.

Внешний вид рассмотренных каталитических поверхностей свидетельствует об отсутствии процессов стеклования в момент формирования слоя оксида палладия, что приводит к малой или отсутствующей миграции PdO в толщу вторичного носителя. Это позволяет предположить о близкой по значению скорости конверсии газовых выбросов на синтезированных поверхностях в условиях внешнEDIффузионного торможения.

### Определение каталитической активности композитных покрытий

Каталитическую активность синтезированных каталитических покрытий в процессах конверсии газов, подлежащих очистке, определяли с помощью модельной установки проточного типа. Испытания каталитических преобразователей проводились в реакциях окисления бензола. Для определения газообразных компонентов, входящих в состав отработанных газов, использовались измерительные приборы «Инфракар» и «Окси». Условия определения каталитической активности следующие: линейная скорость разовой смеси – 1.5 м/с, размер частиц катализатора –  $5 \times 10$  мм, скорость нагрева – 10 °C/мин. Состав модельной смеси, содержащей бензол, г/м<sup>3</sup>: бензол – 10, воздух – все остальное.

Для определения влияния состава вторичного носителя каждый образец импрегнировали каталитически активными соединениями PdO одинакового качественного и количественного состава. Полученные таким образом каталитические композиции были изучены на исследовательском стенде.

На рисунке 3 показана температурная зависимость степени конверсии испытуемого соединения – бензола – для покрытий серии составов алюминий-бор.

Как показывают экспериментальные данные, приведенные на рис. 3, температурные зависимости степени конверсии бензола для случаев использования вторичных носителей катализаторов различных составов имеют свои особенности.

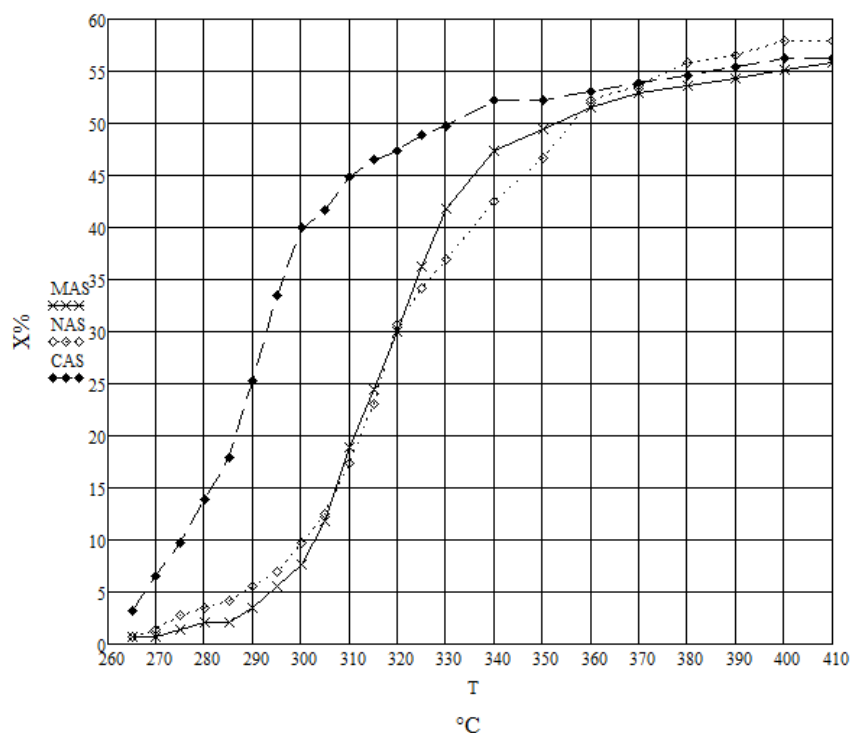


Рисунок 3 – Температурная зависимость степени конверсии бензола X для покрытий составов MAS, NAS и CAS

Каждая зависимость рисунка 3 имеет два участка: низкотемпературный (соответствующий лимитированию процесса конверсии бензола химическими процессами на поверхности каталитического покрытия) и высокотемпературный (соответствующий лимитированию процесса конверсии бензола особенностями массопереноса в системе «газовый поток – поверхность каталитического покрытия»).

На изменение зависимостей степени конверсии от температуры в низкотемпературной области оказывают влияние такие факторы, как количество доступных для адсорбции каталитических центров, а также их распределение по энергиям.

В области высоких температур все активные центры, принимающие участие в каталитических процессах, становятся приблизительно энергетически равноценными, поэтому ключевым фактором, определяющим полноту превращения бензола в конечный продукт  $\text{CO}_2$ , является количество и доступность активных центров для адсорбирующихся молекул исходных веществ.

Температурные зависимости степени превращения бензола в конечный продукт карбон (IV) оксид имеют две области протекания гетерогенно-каталитического процесса. Разделение массива экспериментальных точек на группы, соответствующие областям протекания конверсии бензола, в соответствии с позволяет определять такие параметры, как наблюдаемое значение энергии активации и предэкспоненциального множителя, а также величину коэффициента массоотдачи согласно, методики определения которых учитывают два механизма окисления бензола: каталитический механизм на поверхности каталитического преобразователя и термический радикальный механизм в ядре газового потока.

Основные показатели эффективности протекания гетерогенно-каталитического процесса конверсии бензола на поверхности синтезированных катализаторов приведены в табл. 1.

Таблиця 1 – Показатели эффективности процесса гетерогенной каталитической конверсии бензола

Вторичный носитель	Наблюдаемое значение энергии активации, Дж/(моль × К)	Предэкспоненциальный множитель, м/с	Поверхностная константа скорости при 320 °С, м/с	Длина реактора на которой 95% конверсии достигается при 320 °С в условиях отсутствия диффузионного торможения, м	Коэффициент массоотдачи при 380 °С, м/с
NAS	177,000	$4.1 \times 10^{16}$	10.3	0.83	0.0161
CAS	197,000	$1.6 \times 10^{19}$	64.5	0.13	0.0156
MAS	206,000	$1.6 \times 10^{19}$	10.3	0.83	0.0152

### Анализ экспериментальных данных

Каталитические покрытия, синтезированные на поверхности вторичных Ni-содержащих, Mn-содержащих и Co-содержащих вторичных носителей, характеризуются близкими значениями степени конверсии бензола и соответственно близкими значениями коэффициентов массоотдачи в высокотемпературной области. Данный факт объясняется следующим образом. В высокотемпературной области, лимитируемой процессами массоотдачи, особенности химической кинетики на поверхности катализатора не влияют на массоперенос. Следовательно на значение коэффициента массоотдачи влияет только степень заполнения поверхности катализатора активными центрами. Действительно, полное отсутствие признаков плавления и стеклования слоя катализатора на поверхности покрытия NAS и наличие вкраплений кристаллической фазы в нем, а также незначительные признаки стеклования катализатора на поверхности покрытия CAS, способствует более полной локализации оксида палладия PdO именно на поверхности, а не в глубине слоя вторичного покрытия, где он будет значительно более труднодоступен для реагентов из газовой фазы. Таким образом, подобность структур поверхностей слоя катализатора на вторичных носителях свидетельствует о близких значениях поверхностных концентраций оксида палладия и, следовательно, коэффициентов массоотдачи и степени конверсии бензола в высокотемпературной области.

В случае использования Co-содержащего вторичного носителя наблюдаются самые высокие значения скорости конверсии газов в низкотемпературной области, соответствующей лимитированию процесса гетерогенно-каталитической конверсии стадией поверхностной химической кинетики. По условию экспериментального исследования содержание палладия на всех рассмотренных носителях является одинаковым. Также с помощью исследования морфологии поверхностей и кинетического анализа экспериментальных данных гетерогенно-каталитической конверсии в высокотемпературной области показано отсутствие миграции палладия в толщу вторичного носителя. Единственной отличительной характеристикой покрытия CAS является наличие в нем оксида кобальта. Это приводит к заключению, что наличие оксида кобальта во вторичном носителе оказывает существенное промотирующее влияние на каталитические свойства палладиевого катализатора. Кобальтовое промотирование настолько сильно, что оказывает заметное влияние на поверхностный слой катализатора даже в случае толщины покрытия оксида палладия достигающей 2 мм.

**Выводы**

Проведенное нами комплексное исследование морфологии поверхности катализаторов и их каталитической активности в процессах окисления бензола позволило выявить общие закономерности строения и физико-химических свойств поверхности вторичного носителя, обеспечивающих увеличение поверхностной константы скорости химической реакции и коэффициента массоотдачи от газового потока к поверхности катализатора.

Особенности температурной зависимости степени конверсии бензола для катализаторов на различных вторичных носителях объясняются различиями в особенностях взаимодействия оксида палладия с системами оксидов NAS, CAS и MAS на химическом уровне в момент формирования каталитического покрытия. Из экспериментальных данных следует, что значительное увеличение константы скорости при заданной температуре может быть достигнуто:

- выбором состава вторичного носителя, содержащего промотирующие компоненты;
- выбором состава вторичного носителя, при формировании которого будут выделяться кристаллические включения;
- выбором состава вторичного носителя с максимально возможной температурой стеклования во избежание растворения слоя катализатора в носителе.

## Литература

1. Basf Catalysts Llc., 2009. Pt-Pd diesel oxidation catalyst with CO/HC light-off and HC storage function. US 7576031 B2 USA.
2. Ividen Co., Ltd., 2012, Honeycomb structure and exhaust gas conversion apparatus. EP2127725 B1 Japan.
3. Krasnokutskii E.V., Ved V.E., 2013a, Substantiating Reaction Mechanism of Thermocatalytic Benzene Conversion, Theoretical Foundations of Chemical Engineering, 47, 1, 60-65, DOI: 10.1134/S004057951301003X.
4. Levenspiel, O., 1999, Chemical Reaction Engineering, New York: Wiley.
5. Makhanov B., Satayev M., Krasnokutsky Ye., Ved V., Saipov A., 2015, New Type of Harmful Gas Emissions Catalytic Converter, Industrial Technology and Engineering, 4, 5–18.
6. Ngk Insulators, Ltd., 2008, Use of a honeycomb structure in an exhaust gas converter system. EP1384507 B1 Japan.
7. Richards, R., 2006, Surface and nanomolecular catalysis. Boca Raton, FL, CRC/Taylor & Francis.
8. Tovazhnyanskii L.L., Ved' V.E., Koshchii V.A., Rovenskii A.I., Krasnokutskii E.V., 2013, Mobile Thermocatalytic Waste Processing Complex, Chemical Engineering Transactions, 35, 907-912, DOI: 10.3303/CET1335151.
9. Tovazhnyanskii L.L., Ved' V.E., Koshchii V.A., Rovenskii A.I., Meshalkin V.P., Krasnokutskii E.V., 2011, Effectiveness of Operation of Sewerage System of Mobile Complex of Thermocatalytic Waste Treatment, Theoretical Foundations of Chemical Engineering, 45, 6, 838-841, DOI: 10.1134/S0040579511060169.
10. Ved' V., Tovazhnyanskiy L., Krasnokutskiy Ye., Koshchiy V., 2015, Modelling Of Hydrocarbons Catalytic Conversion Process, Chemistry & Chemical Technology, 9, 1, 101-106.

УДК 544.47

Краснокутський Є.В., Ведь В.Є., Кузнецова М.М.

**УНІВЕРСАЛЬНІ БАГАТОФУНКЦІОНАЛЬНІ ВТОРИННІ НОСІЇ  
КАТАЛІЗАТОРІВ ОЧИЩЕННЯ ГАЗОВИХ ВИКИДІВ ТЕПЛОЕНЕРГЕТИЧНИХ  
УСТАНОВОК**

Спосіб формування на поверхні металів або кераміки каталітично активних компонентів шляхом приєднання їх до поверхні проміжного склокристалічного покриття. Вивчено вплив наявності 3d-перехідних елементів у складі проміжного покриття на зміну активності каталізатора, що містить паладій. Вивчені основні показники ефективності процесу неізотермічного гетерогенно-каталітичного перетворення бензену в залежності від типів перехідних металів, що входять до складу проміжного покриття. Проведено комплексний аналіз морфології вторинних носіїв, а також покриттів каталізатора, сформованих на їх поверхні, що дозволило оцінити вплив характерних особливостей структури поверхні на константу швидкості та коефіцієнт масовіддачі.

Krasnokutsky Ye.V., Ved V.E., Kuznetsova M.M.

**UNIVERSAL MULTI-FUNCTIONAL SECONDARY CATALYST CARRIERS FOR  
PURIFICATION OF GAS EMISSION OF THERMAL POWER EQUIPMENTS**

A method of deposition on the surface of metals or ceramics catalytically active compounds by attaching them to the intermediate glass crystalline coatings. The effect of the presence of 3d-transition elements in the intermediate coating to modify the activity of a palladium containing catalyst was studied. The basic indicators of the efficiency of non-isothermal heterogeneous catalytic conversion process of benzene depending on the types of transition metals which are part of the intermediate coating were studied. Comprehensive analysis of the morphology of a glass-intermediate secondary catalyst carriers and surface coating them with layers of catalytically active compounds was carried out, which allowed to estimate the effect of the characteristic features of the structure of the coating surface on the rate constant of the process of conversion and mass transfer coefficient.