

На правах рукописи



РОГОЖНИКОВ Владимир Николаевич

**РАЗРАБОТКА СПОСОБА ФОРМИРОВАНИЯ СЛОЯ Al_2O_3 НА
СТРУКТУРИРОВАННОМ МЕТАЛЛИЧЕСКОМ НОСИТЕЛЕ ДЛЯ
КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРИМЕНЕНИЙ**

02.00.15 – Кинетика и катализ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Новосибирск – 2017

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук.

Научный руководитель

кандидат химических наук
Порсин Андрей Викторович

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор
Остроушко Александр Александрович,
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина»,
заведующий отделом химического материаловедения, г.н.с. НИИ физики и прикладной математики

доктор химических наук
Исупов Виталий Петрович,
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук,
в.н.с., заведующий лабораторией интеркаляционных и механохимических реакций

Ведущая организация

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)»

Защита состоится "21" июня 2017 г. в 14 часов на заседании диссертационного совета Д 003.012.01, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук по адресу: 630090, г. Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 5.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института катализа СО РАН и на сайте <http://catalysis.ru>

Автореферат разослан

"__" _____ 2017 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
д.х.н., профессор РАН



О. Н. Мартьянов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Катализ играет значимую роль в химических процессах. Более 85 % всех химических продуктов производится при помощи катализаторов, 15–20 % экономической деятельности индустриальных стран непосредственно связано с использованием катализаторов.

Особое место занимают катализаторы, нанесенные на структурированные носители. Варьирование структурой и теплофизическими свойствами материала носителя позволяет улучшать такие важные взаимосвязанные параметры процесса, как тепло- и массоперенос, газодинамическое сопротивление, градиент температур и концентраций в объеме реактора, селективность процесса, а также снижать количество используемого катализатора.

Степень разработанности темы. К структурированным носителям относятся высокопористые ячеистые материалы, сотовые структуры из керамических или металлических материалов, тарельчатые структуры, металлические сетки, волокнистые материалы.

Структурированные носители обладают высокой геометрической поверхностью на единицу объема. Так шариковые носители диаметром 1 мм при плотной упаковке имеют геометрическую поверхность $42 \text{ см}^2/\text{см}^3$, геометрическая поверхность у сотовых носителей (Corning, плотность каналов 96 шт./ см^2) имеет такую же величину. Геометрическая поверхность металлотетчатых структур может достигать $70 \text{ см}^2/\text{см}^3$ и выше. Это позволяет увеличить доступную для реакции поверхность катализатора в объеме реактора и, как следствие, эффективность реактора.

Например, в сравнении с сотовыми носителями, обладающими прямыми изолированными каналами, металлотетчатые структуры обладают в десятки раз большим коэффициентом массопереноса. Кроме того, радиальный перенос вещества в сетках улучшает однородность газового

потока. Высокая теплопроводность металла способствует выравниванию температурного поля и предотвращает локальные перегревы. Механическая прочность, разные размеры ячейки сетки, диаметр проволоки, плотность упаковки сетки позволяют конструировать реактора разной формы.

Нанесение каталитически активного покрытия на структурированный носитель является критической стадией приготовления структурированных катализаторов. Каждый из методов, используемых для нанесения покрытий, обладает своими достоинствами и недостатками. Например, метод пропитки суспензией подходит для нанесения покрытий на сотовые структуры, обладающие прямыми каналами, но не подходит для структур с хаотично меняющимся сечением каналов. Удаление излишков суспензии из таких каналов затруднено, что может привести к забиванию проходного сечения отдельных каналов и образованию трещин в покрытии.

Методы нанесения покрытия, основанные на кристаллизации вещества из раствора непосредственно на поверхности структурированного носителя, встречаются в литературе редко. Отдельной проблемой является тот факт, что классическая теория нуклеации не отвечает на ряд вопросов, связанных с первичной нуклеацией на твердой гетерогенной поверхности. Общепринятой теории для описания гетерогенной нуклеации не существует.

Оксид алюминия является одним из самых распространенных носителей активного компонента в катализе, благодаря его уникальным свойствам, таким как высокая удельная поверхность, термическая стабильность, кислотные свойства поверхности. В литературе встречается способ, основанный на кристаллизации гидроксида алюминия из алюминатных растворов, при котором на поверхности носителя формируется слой гидроксида алюминия, переводимый в оксид алюминия термической обработкой. Данный способ практически не исследован детально, а в литературе представлен главным образом упоминаниями в патентах, не раскрывающих суть процесса.

Целью данной работы является разработка способа формирования слоя Al_2O_3 на структурированном металлическом носителе и исследование катализаторов на основе Al_2O_3 , нанесенного на структурированный металлический носитель.

Для достижения цели необходимо решение следующих **задач**:

1. Исследование процесса гетерогенной кристаллизации гидроксида алюминия из алюминатных растворов на металлическом носителе.

2. Исследование физико-химических свойств Al_2O_3 , получаемого при прокаливании гидроксида алюминия, нанесенного на металлический структурированный носитель.

3. Приготовление и исследование катализаторов селективного каталитического восстановления оксидов азота аммиаком и глубокого окисления углеводородов на основе слоя Al_2O_3 , нанесенного на структурированный металлический носитель.

Научная новизна. Проведено исследование процесса гетерогенной кристаллизации гидроксида алюминия в форме байерита из разбавленных алюминатных растворов на поверхности металлического носителя. Для исследования индукционного периода гетерогенной кристаллизации использована связь между разложением алюминатных растворов с образованием гидроксид-ионов и растворением алюминия, в результате которого выделяется водород, измеряемый в эксперименте. Показано влияние концентрации алюминатного раствора, площади поверхности и природы затравки, находящейся на поверхности носителя, на индукционный период кристаллизации байерита. Исследованы стадии роста кристаллов байерита на поверхности структурированного носителя. Исследованы морфология и физико-химические свойства слоя Al_2O_3 , получаемого прокаливанием нанесенного слоя байерита. Исследованы физико-химические и каталитические свойства катализаторов на основе слоя $\eta-Al_2O_3$, нанесенного на металлический структурированный носитель, для реакций

глубокого окисления углеводородов и селективного каталитического восстановления оксидов азота аммиаком.

Теоретическая и практическая значимость работы. Полученные данные по процессу гетерогенной кристаллизации байерита из разбавленных алюминатных растворов на поверхности металлического носителя вносят существенный вклад в развитие представлений о механизме гетерогенной кристаллизации гидроксида алюминия из алюминатных растворов.

Понимание процесса гетерогенной нуклеации в растворах алюмината натрия открывает возможность для развития технологических основ нанесения прочного равномерного слоя байерита и η - Al_2O_3 на поверхность носителей, таких как металлические сетки, сотовые структуры, высокопористые ячеистые структуры.

Разработанные катализаторы могут быть использованы в каталитических реакторах для сжигания топлива, а так же очистки отработавших газов от углеводородов и оксидов азота в различных технологических процессах.

Структурированные носители с нанесённым слоем η - Al_2O_3 могут быть также использованы для разработки катализаторов и каталитических реакторов для ряда других процессов, например, для дожигания летучих органических веществ, получения синтез-газа, селективного окисления углеводородов, дегидратации метанола и др.

Методология и методы исследований. Исследования закономерностей кристаллизации гидроксида алюминия на поверхности носителя выполняли на разработанной установке для точного измерения количества выделяемого водорода в реакции алюминия с гидроксидом натрия, который образуется в процессе разложения алюминатных растворов. Этот водород непосредственно связан с процессом кристаллизации. Для исследования морфологии, особенностей роста объемных кристаллов, а также поверхности слоя оксида алюминия использована растровая

электронная микроскопия. Для исследования физико-химических свойств оксида алюминия и катализаторов использованы следующие методы: рентгеновский фазовый анализ, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, электронная спектроскопия диффузного отражения, определение пористой текстуры при низкотемпературной адсорбции азота, просвечивающая электронная микроскопия, оптическая микроскопия. Каталитические характеристики определяли в проточном реакторе.

Положения, выносимые на защиту:

- результаты исследования гетерогенной кристаллизации байерита из разбавленных алюминатных растворов на поверхности металлического носителя;

- результаты исследования свойств слоя оксида алюминия, образованного при термическом разложении байерита, нанесенного на металлический структурированный носитель;

- результаты исследования катализаторов глубокого окисления углеводородов и селективного каталитического восстановления оксидов азота аммиаком на основе слоя η - Al_2O_3 , нанесенного на металлический структурированный носитель.

Степень достоверности результатов исследований. Научные результаты диссертационного исследования обладают высокой степенью достоверности. Достоверность полученных результатов подтверждается репрезентативностью полученных данных; соответствием экспериментальных данных литературным данным; корреляцией экспериментальных результатов, полученных различными современными физико-химическими методами исследований.

Апробация работы. Основные результаты в диссертационной работе докладывались и обсуждались на всероссийских и международных конференциях: 4th International School – Conference on Catalysis for young scientists “Catalysis design: from molecular to industrial level” (Kazan, 2015); XX

Международная конференция по химическим реакторам CHEMREACTOR-21 (Delft, 2014); Вторая всероссийская молодежная научная конференция с международным участием "Экологобезопасные и ресурсосберегающие технологии и материалы" (г. Улан-Удэ, 2014); 6-ая Всероссийская научно-практическая конференция «Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа» – (Томск, 2013); XVIII Международный междисциплинарный симпозиум «Порядок, беспорядок и свойства оксидов» (ODPO-18) (г. Ростов-на-Дону, 2015).

Личный вклад автора. Принимал участие в постановке задач и определении способов их решения, проектировании и монтаже стенда для испытаний катализаторов окисления углеводородов и селективного восстановления оксидов азота, а также стенда, предназначенного для точного измерения количества выделяемого водорода, самостоятельно изготавливал отдельные элементы стендов, отлаживал режимы работы стендов и разрабатывал методики испытаний и измерений. Самостоятельно готовил катализаторы и проводил их испытания, обрабатывал результаты испытаний, проводил анализ научной литературы. Представлял результаты на научных конференциях и совместно с соавторами и научным руководителем готовил статьи для публикации.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 3 статьи в рецензируемых журналах, 5 тезисов докладов на конференциях.

Структура и объем работы. Работа изложена на 151 странице, содержит 71 рисунок и 8 таблиц. Диссертация содержит введение, 4 главы, заключение, список цитируемой литературы. Список литературы содержит 255 ссылок на работы российских и зарубежных авторов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении представлена актуальность разработки катализаторов селективного восстановления оксидов азота, глубокого окисления углеводородов, достоинства структурированных носителей катализаторов.

Также сформулированы цели и задачи работы, научная новизна, практическая значимость работы и положения, выносимые на защиту.

Первая глава диссертации представляет собой литературный обзор, который содержит 6 параграфов, включая заключение. В главе рассмотрены методы нанесения носителей катализатора на структурированные носители; современный уровень представлений о гетерогенной нуклеации; свойства алюминатных растворов; свойства оксида алюминия, получаемого через алюминатный синтез; катализаторы глубокого окисления углеводородов и селективного восстановления оксидов азота аммиаком, нанесенные на оксид алюминия.

Обоснован выбор $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ для каталитических применений. Определены условия образования байерита, как предшественника $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$, в алюминатных растворах. Образование байерита происходит при низкой температуре раствора (близкой к комнатной температуре) и низких концентрациях алюминатного раствора (менее 1 М).

Вторая глава содержит описание экспериментальной установки испытания катализаторов, экспериментальной установки исследования разложения алюминатных растворов, условий испытаний и методов приготовления катализаторов глубокого окисления углеводородов и селективного каталитического восстановления оксидов азота аммиаком. Описаны методы исследования физико-химических свойств катализаторов. Описаны методики предварительной обработки металлической поверхности и нанесения $\text{Al}(\text{OH})_3$ на поверхность структурированного носителя.

Третья глава посвящена изучению кристаллизации $\text{Al}(\text{OH})_3$ из пересыщенного раствора алюмината натрия на твердой поверхности разной химической природы (пластик, отожженная фехрелевая сетка, $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$), а также исследованию физико-химических свойств получаемого оксида алюминия. Пересыщенный раствор алюмината натрия получали растворением Al в растворе NaOH . Для определения индукционного периода

использованы временные зависимости выделения H_2 . Данный подход основан на наличии связи между кристаллизацией $Al(OH)_3$ и выделением H_2 , которую отражают суммарное уравнение растворения Al и уравнение осаждения (кристаллизации) $Al(OH)_3$:



При достижении пересыщенного состояния раствора алюмината натрия начинается осаждение гидроксида алюминия. Щелочь, образующаяся при кристаллизации $Al(OH)_3$ согласно уравнению (2), опять вступает в реакцию и приводит к увеличению скорости реакции (1) и выделению H_2 .

Схематично общий вид кривых выделения водорода представлен на рис. 1. Весь процесс можно разбить на 4 зоны. В зоне **A** происходит растворение алюминия. По мере снижения концентрации $NaOH$ и количества Al скорость выделения водорода снижается в конце зоны **A**. В зоне **B** выделение водорода практически прекращается. Граница между зонами **A** и **B** соответствует насыщенному состоянию раствора алюмината натрия.

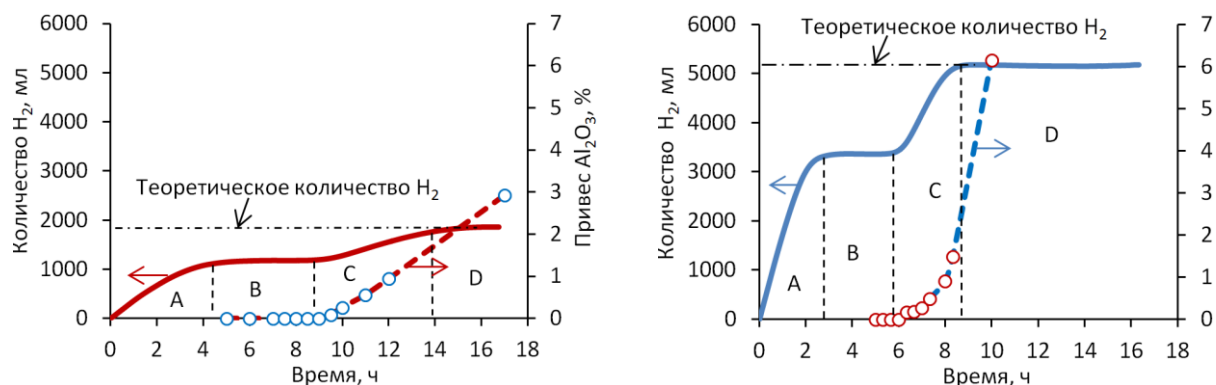


Рисунок 1. Временные зависимости выделения водорода и привеса $Al(OH)_3$. Объем раствора 0,67 литра; масса сеток – 63 г; начальная концентрация $NaOH$ – 2 г/л (слева), 6 г/л (справа); загрузка Al – 1,9 г/л (слева), 5,8 г/л (справа). Круглые маркеры показывают момент изъятия образцов из раствора для определения привеса и исследования методом растровой электронной микроскопии (РЭМ).

Окончание зоны **B** соответствует началу второй стадии растворения алюминия (зона **C**) согласно уравнениям (1) и (2). Зона **B** (зона

пересыщенного раствора) представляет собой индукционный период. Граница между зонами **B** и **C** соответствует началу кристаллизации $\text{Al}(\text{OH})_3$. Это подтверждается данными привеса $\text{Al}(\text{OH})_3$ (рис.1). Зона **D** соответствует состоянию раствора, когда весь алюминий растворен. Графическое определение индукционного периода дает значение 4 и 3 часа соответственно для раствора с исходной концентрацией NaOH 2 г/л и 6 г/л.

Данные РЭМ подтверждают начало кристаллизации $\text{Al}(\text{OH})_3$ на границе **B-C**. В образце, изъятом из раствора вблизи границы **B-C** (9,5 ч на рис. 1, слева). Формирующиеся из раствора на поверхности отожженной сетки частицы $\text{Al}(\text{OH})_3$ представляют собой одиночные первичные (далее материнские) частицы в форме конусных пирамид, имеющие размер 0,5–1,5 мкм, и конгломерат из сросшихся пирамидальных частиц $\text{Al}(\text{OH})_3$ (рис. 2 А). В образцах, изъятых из раствора раньше, частицы $\text{Al}(\text{OH})_3$ отсутствуют. Пирамидальная форма частиц характерна для байерита [1]. Образование первичных частиц $\text{Al}(\text{OH})_3$ происходит только на пластинчатых частицах $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, покрывающих примерно половину поверхности фехралевого сплава (рис. 2 В). Остальная часть поверхности представляет сплавы окисленных фаз железа и хрома (рис. 2 С). Частицы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и окисленные фазы железа и хрома на поверхности фехралевого сплава образуются в результате обжига сетки.

На боковой поверхности материнской частицы наблюдаются ярко выраженные поверхностные дислокации (3) (на рис. 3 слева), которые являются зонами роста новых (вторичных) частиц. Можно выделить уже сформировавшиеся вторичные частицы (1) и только зарождающиеся вторичные частицы (2). Дальнейшее развитие кристаллизации приводит к трансформации отдельных частиц в конгломераты (рис. 3, справа).

Направление роста вторичных частиц всегда противоположно направлению роста материнской частицы. За счет роста на боковой поверхности сросшийся конгломерат частиц интенсивно разрастается в

ширину. Рост вторичных частиц происходит непосредственно из поверхности материнской частицы, т.е. часть поверхности вторичных частиц, примыкающая непосредственно к поверхности материнской частицы, является общей.

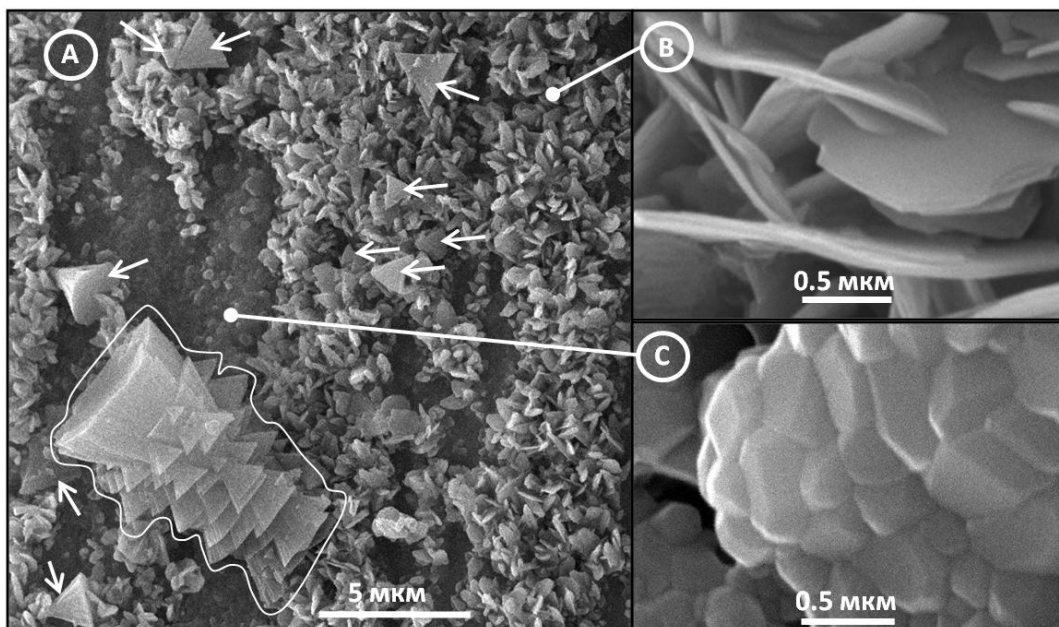


Рисунок 2. Изображения РЭМ поверхности отожжённой сетки. А – формирование первых одиночных пирамидальных частиц (показаны стрелками) и конгломерата сросшихся пирамид (контурная линия). В – пластинчатые частицы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. С – плотно упакованные частицы сплава оксидов железа и хрома.

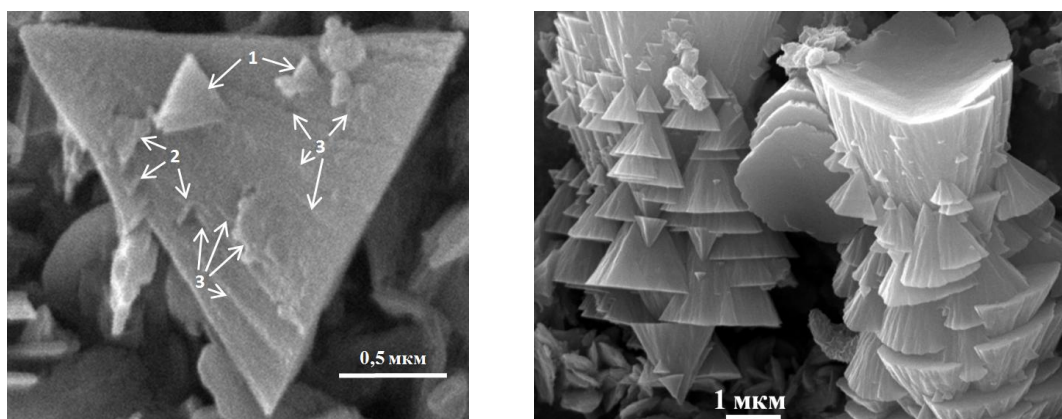


Рисунок 3. Изображения РЭМ. Вторичная нуклеация на первичной частице $\text{Al}(\text{OH})_3$ (слева): 1 – сформировавшиеся пирамидальные вторичные частицы; 2 – зарождающиеся вторичные частицы; 3 – поверхностные дислокации. Справа – конгломераты сросшихся частиц в результате развития вторичной нуклеации.

В результате роста конгломератов и их разрастания, как в длину, так и в ширину постепенно заполняется вся поверхность сетки, включая ту часть, которая состоит из Fe, Cr (рис. 4 А). Дальнейшая кристаллизация приводит к формированию конечного слоя, который равномерно покрывает поверхность сетки (рис. 4 В).

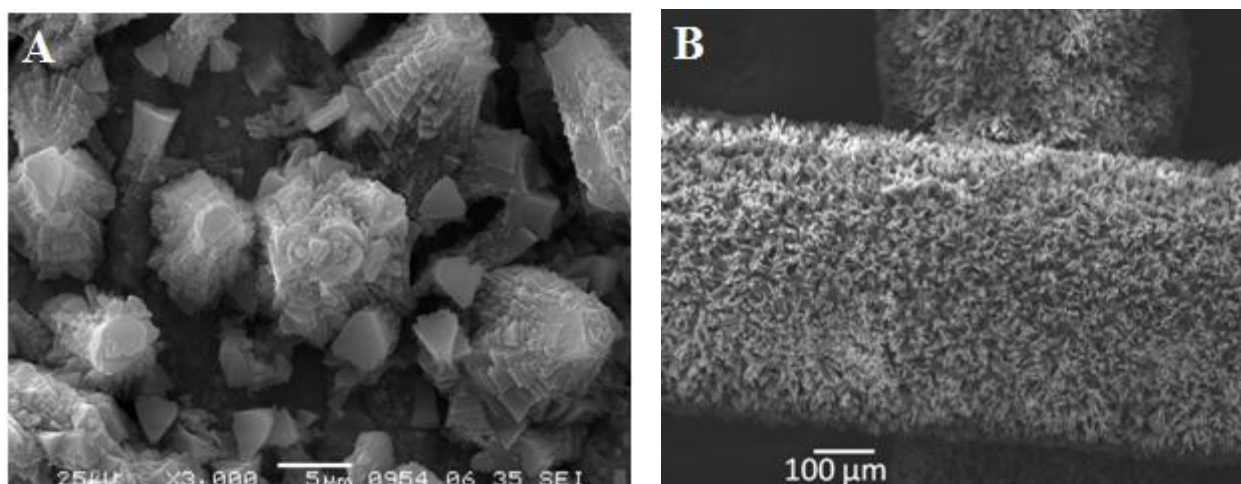


Рисунок 4. А – Изображения РЭМ. Дальнейшее заполнение поверхности (время изъятия образца 12 часов). В – Фрагмент сетки с нанесенным конечным слоем η - Al_2O_3 (время изъятия образца 25 часов).

Увеличение количества твердой поверхности (сетки 1–3; пластик 7–10 на рис. 5) равноценно увеличению количества поверхностных дефектов. Это приводит к увеличению вероятности контакта преднуклеационного кластера с поверхностным дефектом твердой поверхности, образования зародыша и, как следствие, к сокращению индукционного периода. Обработка данных по кристаллизации на пластике показывает, что индукционный период обратно пропорционален площади твердой поверхности. Отсутствие индукционного периода при кристаллизации на предварительно сформированном слое байерита объясняется отсутствием необходимости формирования зародышей и процесс кристаллизации начинается с вторичной нуклеации - роста кристаллов. Индукционный период при кристаллизации на слое η - Al_2O_3 и θ - Al_2O_3 практически отсутствует и занимает промежуточное положение между байеритом и отожженной сеткой, на которой кристаллизация происходит на

α - Al_2O_3 . Данный результат можно объяснить бóльшим количеством поверхностных дефектов η - Al_2O_3 и θ - Al_2O_3 , чем на α - Al_2O_3 .

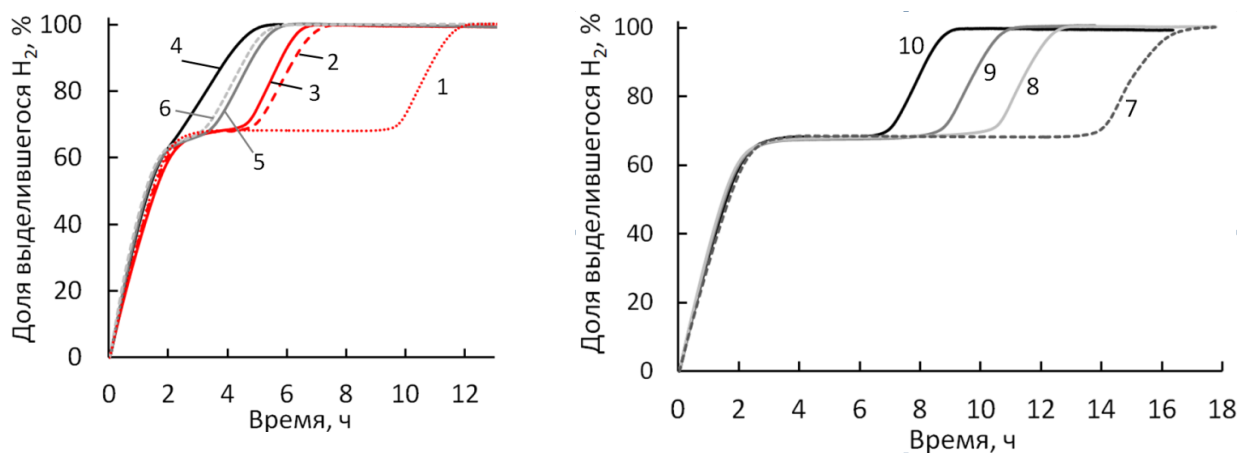


Рисунок 5. Временные зависимости выделения H_2 при кристаллизации $\text{Al}(\text{OH})_3$. Сетка после отжига площадью, см^2 : 1 – 377 см^2 , 2 – 730 см^2 , 3 – 1470 см^2 . Сетка со слоем: байерита – 4, η - Al_2O_3 – 5, θ - Al_2O_3 – 6. Пластик площадью, см^2 : 343 – 7; 588 – 8; 713 – 9; 1078 – 10.

Первичная гетерогенная нуклеация рассматривается в виде двухстадийного процесса, в котором особое место занимает существование в растворе преднуклеационного кластера – предшественника твердого зародыша [2]. В разбавленных алюминатных растворах образование предшественника зародыша твердой фазы (преднуклеационного кластера) происходит через агрегацию и полимеризацию Кеггин-ионов. Дальнейший рост кластера приводит к увеличению его размера и, в конечном счете, к трансформации в стабильный кристалл [3].

Преобразование первичных пирамидальных частиц в конгломерат идет в пересыщенном растворе по двум маршрутам: а) последовательное присоединение Кеггин-ионов; б) образование вторичных частиц на поверхности материнской частицы через присоединение преднуклеационных кластеров. Дальнейший рост частиц приводит к увеличению скорости вторичной нуклеации, высвобождению щелочи и снижению степени пересыщения раствора. В результате происходит обратный процесс трансформации алюминатных ионов от кластеров Кеггин-структур в сторону

простых Кеггин-структур. На этой стадии происходит переход к винтовому механизму роста частиц, который приводит, в конечном итоге, к образованию частиц игольчатой формы.

Механическое перемешивание раствора увеличивает индукционный период до 55–75 часов. При более интенсивном перемешивании кристаллизация не начинается и после 75 часов. При прекращении перемешивания кристаллизация инициируется в течение часа. Это может быть связано с разрушением преднуклеационных кластеров, что делает невозможным образование зародышей.

Данные рентгенофазового анализа (РФА) показывают, что образующийся $\text{Al}(\text{OH})_3$ представляет собой байерит. После прокаливания при $600\text{ }^\circ\text{C}$ байерит переходит в $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$; при $900\text{ }^\circ\text{C}$ – в $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$. После $600\text{ }^\circ\text{C}$ $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ имеет узкое распределение пор в диапазоне 40–50 Å и удельную поверхность $240\text{ м}^2/\text{г}$. Прокаливание при 800, 900 и $1000\text{ }^\circ\text{C}$ приводит к снижению удельной поверхности (соответственно до 93, 64, 61 $\text{м}^2/\text{г}$).

Четвертая глава посвящена исследованию металлотетчатых катализаторов на основе $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ для процесса СКВ- NO_x аммиаком и глубокого окисления углеводородов. Для испытания были приготовлены каталитические блоки цилиндрической формы высотой 45 мм и диаметром 15 мм.

И в СКВ- NO_x , и в окислительных катализаторах использовано модифицирование $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ оксидом вольфрама. Использование WO_3 основано на изменении кислотных свойств Al_2O_3 .

Согласно данным РФА (рис. 6А) WO_3 на $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ находится в виде смешанного оксида $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$. По данным просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) WO_3 находится в высокодисперсном состоянии в виде мелких частиц размером около 0,5 нм (рис. 6В). Увеличение параметра решетки оксида алюминия свидетельствует о том, что часть ионов W входит в решетку Al_2O_3 .

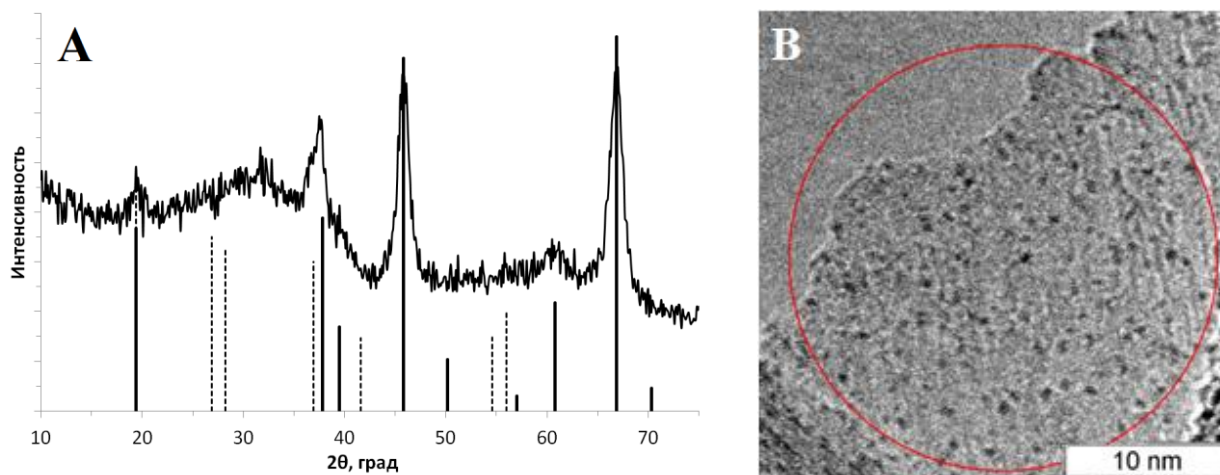


Рисунок 6. А – Дифрактограмма образца W/Al₂O₃ в сравнении с модельными для η-Al₂O₃ (сплошные линии) и для Al₂(WO₄)₃ (пунктирные линии), В – Снимок ПЭМ. Частицы соединений W размерами около 0,5 нм в образце W/Al₂O₃.

В реакции СКВ-NO_x аммиаком испытаны катализаторы, нанесенные на η-Al₂O₃, следующих составов: MnO₂(10%)-CeO₂(10%), CuO(10%)-MnO₂(10%)-W(20%), Fe₂O₃(5%), Fe₂O₃(5%)-MnO₂(10%)-WO₃(20%), Fe₂O₃(5%)-CeO₂(10%)-WO₃(20%) содержание модифицирующих оксидов приведено в весовых процентах от Al₂O₃. Марганцевые катализаторы проявляют активность NO_x при низких температурах (менее 200 °С), но на них образуется большое количество N₂O (например, кривая 2 на рис.7). За счет того, что реакция образования N₂O идет с участием аммиака (4NH₃ + 4NO + 3O₂ → 4N₂O + 6H₂O), а также возможно окисление аммиака с образованием NO (4NH₃ + 5O₂ → 4NO + 6H₂O), полная конверсия NO_x не достижима на марганцевых катализаторах. Введение в состав Mn катализаторов меди, вольфрама или железа способствует снижению закиси азота, но рабочее окно катализатора сдвигается в область высоких температур.

Железосодержащие (не содержащие Mn) катализаторы обладают высокой селективностью по N₂. Незначительные количества N₂O появляются при температуре выше 450 °С. Однако, катализатор Fe/η-Al₂O₃ имеет низкую конверсию NO_x (рис. 7). Наибольшая конверсия NO_x достигается на Fe-Ce-W

катализаторе. Температурное окно Fe-Ce-W катализатора хотя и сдвигается в область высоких температур по сравнению с Mn-Ce катализатором (примерно на 100 °C), но является самым широким (от 280 °C и более 500 °C). Двукратное увеличение количества катализатора в каталитическом блоке обеспечивает почти 100% конверсии оксидов азота.

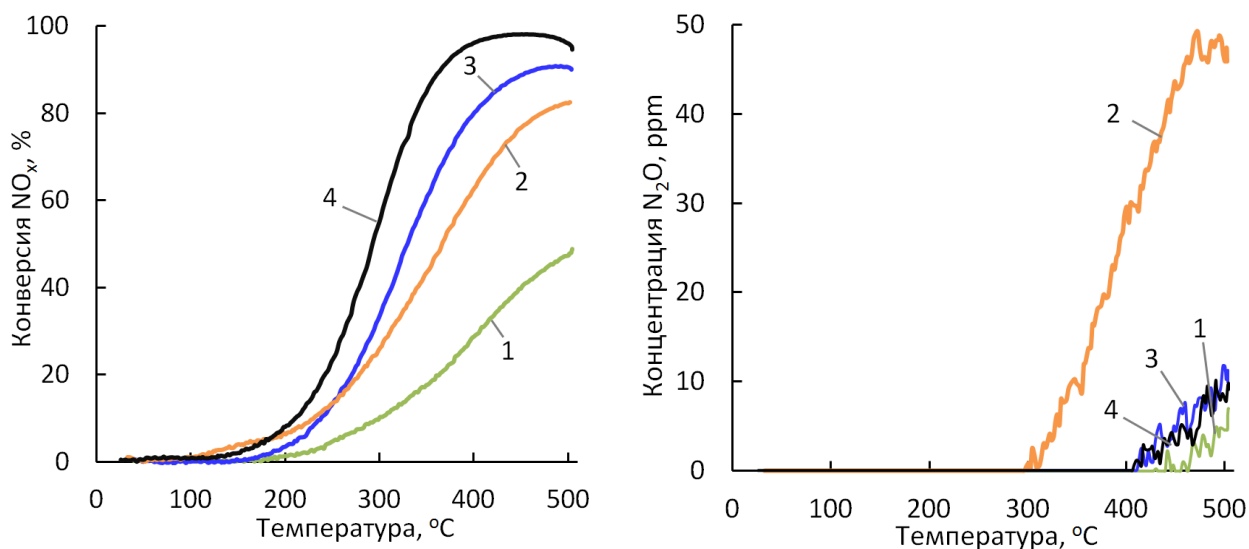


Рисунок 7. Конверсия NO_x (слева) и образование N_2O (справа) на Fe-содержащих катализаторах: 1 – Fe/ $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$; 2 – Fe-Mn-W/ $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$; 3, 4 – Fe-Ce-W/ $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Содержание компонентов (в пересчете на оксиды) относительно Al_2O_3 : Fe_2O_3 – 5%; MnO_2 – 10%; CeO_2 – 10%; WO_3 – 20%. Содержание $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ в каталитическом блоке, мг: 1, 2, 3 – 460; 4 – 840.

Высокая конверсия NO_x на Fe-Ce-W катализаторе, как упоминалось выше, связана с изменением кислотных центров вследствие взаимодействия WO_3 с Al_2O_3 . Кроме того, введение оксида железа также приводит к увеличению количества Брендстедовских кислотных центров, которые являются центрами адсорбции аммиака [4]. Во-вторых, входящий в состав катализатора CeO_2 способен выделять атомарный кислород за счет окислительно-восстановительного процесса $\text{Ce}^{4+} \leftrightarrow \text{Ce}^{3+}$, что делает его активным в реакции окисления NO до NO_2 . В этом случае часть NO_x восстанавливается по маршруту так называемой «быстрой реакции» с эквимольными количествами NO и NO_2 ($4\text{NH}_3 + 2\text{NO} + 2\text{NO}_2 \rightarrow 4\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$). Скорость «быстрой реакции» много выше, чем скорость основной

реакции ($4\text{NH}_3 + 4\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 4\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$).

Полученные Fe-Ce-W катализаторы обеспечивают высокую степень конверсии NO_x (98 %) при высокой нагрузке катализатора 40000 ч^{-1} . При кинетических ограничениях для достижения высоких степеней конверсии, требуется большое время контакта. В литературе по этой причине подобные катализаторы тестируются при относительно низкой объёмной скорости, в диапазоне $2250\text{--}20000 \text{ ч}^{-1}$.

Кривые зажигания углеводородов на Pt катализаторах и спектр рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) образца PtW/ η - Al_2O_3 представлены на рис. 8 и 9.

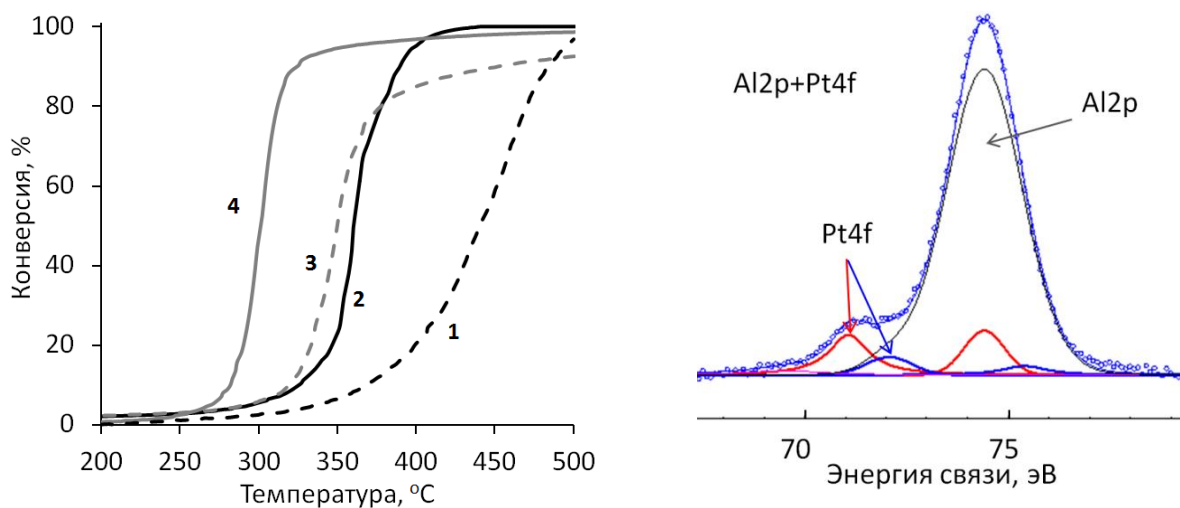


Рисунок 8. (слева). Конверсия углеводородов (пропан-бутановая смесь) на Pt/ η - Al_2O_3 : 1 – до и 2 – после восстановления ($300 \text{ }^\circ\text{C}$ в смеси 3% H_2 в азоте 3 часа); на Pt-W/ η - Al_2O_3 : 3 – до и 4 – после восстановления (3 % H_2 в азоте, в течение 3-х часов при $300 \text{ }^\circ\text{C}$).

Рисунок 9. (справа). Спектр РФЭС образца PtW/ η - Al_2O_3 Al2p+Pt4f.

Восстановление катализаторов и добавление W к платиновому катализатору, снижают T_{50} (T_{50} – температура, при которой достигается 50 % конверсии). Восстановление Pt-содержащих катализаторов снижает T_{50} на $80 \text{ }^\circ\text{C}$ и $50 \text{ }^\circ\text{C}$ соответственно для Pt/ Al_2O_3 и PtW/ Al_2O_3 катализатора. Согласно литературным данным, активность платины зависит от ряда параметров, среди которых так же и степень окисления платины. Чем ниже окисления платины, тем выше активность платины. Состояние платины

изменяется при введении вольфрама. Добавление вольфрама снижает энергию связи электрона Pt4f с 73,5 эВ в образце Pt/ η -Al₂O₃, до 71,1 эВ в PtW/ η -Al₂O₃ образце (рис. 9). Появление дополнительного состояния Pt (E_{св.}=72,1 эВ) в образце PtW/ η -Al₂O₃, вызвано взаимодействием платины с оксидом вольфрама, что возможно, связано с тем, что платина (рис. 10) и вольфрам (рис. 6В) находятся на η -Al₂O₃ в высокодисперсном состоянии.

В сотовой структуре, состоящей из линейных каналов, реализуется ламинарный поток. Оценка числа Рейнольдса для прямолинейного канала сотовой структуры дает значение $Re = 63$, что значительно меньше критического, выше которого ламинарное течение переходит в турбулентное ($Re_{кр} \approx 2100$). Как следствие, возникают внешние диффузионные ограничения, когда затрудняется массоперенос из объема к стенкам канала (к поверхности катализатора). В противоположность этому, в сетчатой структуре благодаря перемешиванию реализуется турбулентный режим течения, который устраняет внешние диффузионные ограничения. Коэффициент массопереноса в сетчатых структурах в десятки раз выше, чем в сотовых структурах, что обеспечивает более высокую степень конверсии, чем в сотовом блоке (рис. 11).

Катализатор Pt/Al₂O₃ на металлическом сетчатом носителе продемонстрировал стабильную работу в течение 100 часов в реакции сжигания дизельного топлива, содержащем 50 ppm серы. Более того, отмечается увеличение активности катализатора при меньших температурах, получаемых в каталитическом блоке на меньших нагрузках реактора. Взаимодействие SO₂ с Pt/Al₂O₃ катализатором приводит к образованию сульфатных соединений на поверхности Al₂O₃, что улучшает активность катализатора.

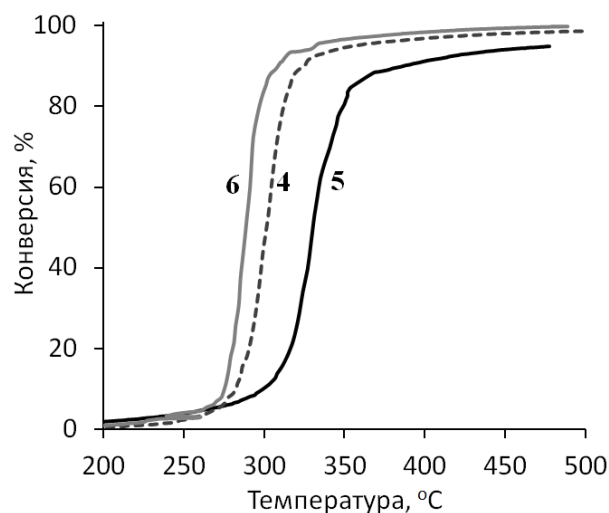
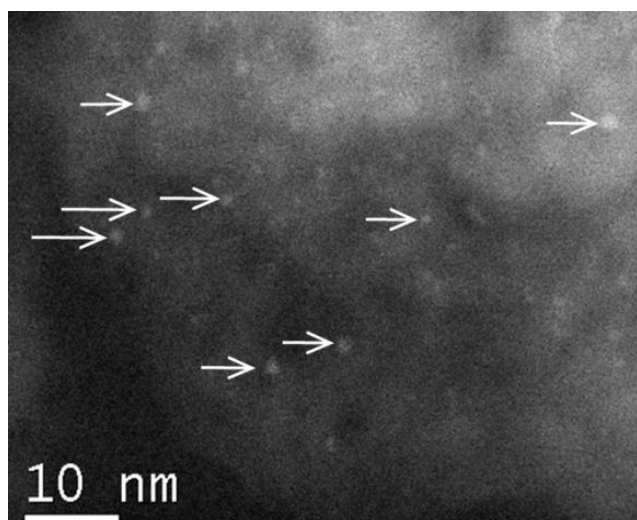


Рисунок 10. (слева). Снимок образца Pt/η-Al₂O₃ ПЭМ высокого разрешения.

Рисунок 11. (справа). Влияние геометрических характеристик носителя на конверсию C_xH_y на восстановленном Pt-W/η-Al₂O₃ катализаторе. 4 – на сетке 18 меш; 5 – на сотовом металлическом носителе; 6 – на сетке 35 меш. Содержание Pt во всех блоках 0,25 г/л. Геометрическая поверхность носителя: 4 – 27 см³/см³; 5 – 29 см³/см³; 6 – 70 см³/см³.

Выводы

1. Проведено исследование гетерогенной кристаллизации Al(OH)₃ на поверхности металлического носителя из разбавленного раствора алюмината натрия. Изучены морфология частиц, их рост и последовательное формирование слоя на поверхности носителя.

2. Для определения окончания индукционного периода и начала кристаллизации использован метод, основанный на связи между разложением алюминатного раствора и растворением Al. Показано, что увеличение площади поверхности твердого носителя, и концентрации алюминатного раствора сокращает индукционный период первичной гетерогенной нуклеации. Величина индукционного периода обратно пропорциональна площади поверхности носителя.

3. Исследованы и определены условия способа формирования слоя Al₂O₃ на поверхности металлического структурированного носителя. Однородный слой образуется при использовании раствора 2 г/л NaOH и загрузкой Al 1,93 г/л.

4. Исследованы свойства слоя Al_2O_3 , образующегося на поверхности металлического структурированного носителя. Формируемый слой имеет толщину 50 мкм и представлен η - Al_2O_3 с удельной поверхностью 240 $\text{м}^2/\text{г}$ и распределением пор 40-50 Å.

5. Показаны возможности применений катализаторов на основе слоя η - Al_2O_3 , образующегося на металлическом структурированном носителе, на примере селективного каталитического восстановления оксидов азота аммиаком и глубокого окисления углеводородов. Катализатор СКВ NO_x аммиаком $\text{FeCeW}/\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ обеспечивает конверсию оксидов азота более 80 % выше 350 °С. Катализатор окисления углеводородов $\text{PtW}/\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ обеспечивает почти 100% конверсию углеводородов выше 300 °С.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Porsin A.V., Kulikov A.V., Rogozhnikov V.N., Serkova A.N., Salanov A.N., Shefer K.I. Structured reactors on Metal Mesh Catalyst for Various Applications // Catalysis Today. - 2016. - V. 273. - P. 213-220.

2. Шефер К.И., Мороз Э.М., Рогожников В.Н., Порсин А.В. Состав оксидных соединений, нанесенных на металлическую сетку при синтезе катализаторов окисления углеводородов // Известия Российской академии наук. Серия физическая. - 2016. - Т. 80. - С. 1525-1528.

3. Porsin A.V., Kulikov A.V., Dalyuk I.K., Rogozhnikov V.N., Kochrergin V.I. Catalytic Reactor with Metal Gauze Catalysts for Combustion of Liquid Fuel // Chemical Engineering Journal. - 2015. - V. 282. - P. 233-240.

4. Шефер К.И., Мороз Э.М., Рогожников В.Н., Порсин А.В. Состав оксидных соединений, нанесенных на металлическую сетку при синтезе катализаторов окисления углеводородов. // Тезисы докладов XVIII Международного междисциплинарного симпозиума «Порядок, беспорядок и свойства оксидов» (ODPO-18), Ростов-на-Дону, 05 - 10 сентября, 2015. - С. 310-312.

5. Куликов А.В., Рогожников В.Н., Загоруйко А.Н., Амосов Ю.И., Порсин А.В. Каталитические нагревательные элементы для решения некоторых проблем транспортировки нефти. // Тезисы докладов 6-ой Всероссийской научно-практической конференции «Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа», Томск, 24 - 26 сентября, 2013. - С. 8, Р-28.

6. Рогожников В.Н., Куликов А.В., Порсин А.В. Исследование низкотемпературного восстановления оксидов азота на катализаторах Mn/CeO₂. // Тезисы докладов Второй всероссийской молодежной научной конференции с международным участием «Экологобезопасные и ресурсосберегающие технологии и материалы», Улан-Удэ, 15 - 17 мая, 2014. - С. 222-224.

7. Rogozhnikov V.N., Porsin A.V., Kulikov A.V., Dalyuk I.K., Kochergin V.I. Catalytic Reactor for Combustion of Liquid Fuel with Catalyst Supported on Metallic Gauze // XXI International Conference on Chemical Reactors "CHEMREACTOR-21" (CR-21). Abstracts, Delft, 22 - 25 September, 2014. - P. 135-136.

8. Rogozhnikov V.N., Porsin A.V., Kulikov A.V., Zaikovskii V.I. Deep Oxidation of Propane-Butane Mixture on Pt-WO₃/Al₂O₃/Metal Gauze Catalyst. 4th International School-Conference on Catalysis for Young Scientists "CATALYST DESIGN. From Molecular to Industrial level" (ISCC-2015). Abstracts, Kazan, 5 - 6 September, 2015, - P. 93-94.

Список использованной литературы:

1. Lee Y.-P., Liu Y.-H., Yeh C.-S. Formation of bayerite, gibbsite and boehmite particles by laser ablation // Physical Chemistry Chemical Physics - 1999. - V. 1 - P. 4681-4686.

2. Erdemir D., Lee A.Y., Myerson A.S. Nucleation of crystals from solution: classical and two-step models // Accounts of Chemical Research. - 2009. - V. 42. - N. 5. - P. 621-629.

3. Li H., Addai-Mensaha J., Thomas J.C., Gerson A.R. The crystallization

mechanism of $\text{Al}(\text{OH})_3$ from sodium aluminate solutions // Journal of Crystal Growth. - 2005. - V. 279. - P. 508-520.

4. Cao F., Su S., Xiang J., Wang P., Hu S., Sun L., Zhang A. The activity and mechanism study of Fe–Mn–Ce/ γ - Al_2O_3 catalyst for low temperature selective catalytic reduction of NO with NH_3 // Fuel. - 2015. - V. 139. - P. 232-239.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю к.х.н. Порсину Андрею Викторовичу за помощь и поддержку в работе над диссертацией.

К.т.н. А. В. Куликову за помощью в изготовлении стендов для исследований.

Автор также глубоко признателен коллегам, за помощь в организации работы и интерпретации результатов:

Д.х.н. Э. М. Мороз, к.х.н. К. И. Шефер и к.х.н. Д. А. Зюзину за исследование образцов методом РФА;

К.х.н. А. Н. Саланову и А. Н. Серковой за исследование образцов методом РЭМ;

К.х.н. Р. И. Квону, к.х.н. А. В. Бухтиярову и к.х.н. А. В. Нартовой за исследование образцов методом РФЭС;

К.х.н. В. И. Зайковскому за исследование образцов методом просвечивающей электронной микроскопии;

К.ф.-м.н. Т. В. Лариной за исследование образцов методом ЭСДО;

Т. Я. Ефименко за адсорбционные исследования образцов;

Н. П. Яцко за данные элементного анализа.

Рогожников Владимир Николаевич

РАЗРАБОТКА СПОСОБА ФОРМИРОВАНИЯ СЛОЯ Al_2O_3 НА СТРУКТУРИРОВАННОМ МЕТАЛЛИЧЕСКОМ НОСИТЕЛЕ ДЛЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРИМЕНЕНИЙ

Автореф. дисс. на соискание учёной степени кандидата химических наук.

Подписано в печать 17.04.2017. Заказ № 25. Формат 60x84/16. Усл. печ. л. 1.

Тираж 100 экз. Отпечатано в издательском отделе Института катализа СО

РАН 630090, Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 5

<http://catalysis.ru>