

УДК 66.094.373 + 548.51

## КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛЕГИРОВАННОГО АЛЮМИНАТА ЦИНКА

М.Н. Данчевская, С.Н. Торбин, Г.П. Муравьева, А.М. Большаков

*(кафедра физической химии)*

**Исследована каталитическая активность мелкокристаллического легированного алюмината цинка,  $ZnAl_2O_3$  (ганита). Синтез ганита проводился в две стадии в гидротермальных и сверхкритических условиях. Смеси гидроксида алюминия и оксида цинка с добавками растворов солей легирующих элементов обрабатывались сначала при температуре 200°, а затем при 400° и давлении 23 МПа. Каталитические свойства синтезированного алюмината цинка исследовались в реакциях конверсии монооксида углерода и пропана. Состав реакционной смеси имитировал состав выхлопных газов. Высокую каталитическую активность в этих реакциях проявили: ганит, легированный совместно церием и барием, а также двухфазная система из ганита, легированного медью и барием, с оксидом меди на поверхности.**

При дожигании примесей углеводородов, монооксида углерода и оксидов азота в дымовых газах и в выхлопных газах автомобилей используют так называемые трехфункциональные катализаторы (three way catalysts или TWC), обеспечивающие одновременную конверсию этих газов. Классическим примером такого катализатора является Pt/Rh-катализатор, нанесенный на  $\gamma$ -оксид алюминия, модифицированный церием [1]. Однако высокая стоимость благородных металлов, ограниченность ресурсов родия и все более высокие требования к ограничению содержания токсичных компонентов в отработанных газах автомобильных двигателей и промышленных дымовых газах вызывают необходимость создания новых, более эффективных TWC катализаторов, не содержащих родий.

В настоящее время все чаще в роли TWC катализаторов предлагается использовать массивные или нанесенные алюминаты шпинельного или перовскитного типа (алюминаты цинка, магния или редкоземельных металлов) [2–4].

Разработка способа синтеза легированного мелкокристаллического ганита может представлять интерес для создания катализаторов не только для переработки выхлопных и дымовых газов, но и для других промышленных каталитических процессов: окисления углеводородов [5], дегидрогенизации пропана [6] и изомеризации циклогексана [7].

Традиционными методами получения подобных катализаторов являются золь-гелевый метод, сухое смешивание прекурсоров или их соосаждение с последующей кальцинацией полученных смесей [8]. Есть также сообщение [9] о гидротермальном синтезе алюмината цинка.

Разработанный нами метод синтеза катализаторов на основе ганита заключается в двухступенчатой обработке смеси прекурсоров: сначала в гидротермальных, а потом в сверхкритических условиях. Этот метод позволяет получать мелкокристаллические порошки как однофазного чистого и легированного ганита, так и композитов на основе ганита. Были синтезированы: ганит ( $ZnAl_2O_4$ ); ганит, легированный церием и барием, ганит, легированный лантаном и барием, а также двухкомпонентная система из ганита и оксида меди.

### Экспериментальная часть

В качестве прекурсоров для синтеза каталитически активных композиций на основе легированного ганита использовали гидроксид алюминия, измельченный на пароструйной мельнице до частиц с размером не более 10 мкм, оксид цинка, оксид лантана, а также соли:  $Cu_2(OH)_2CO_3$ ,  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  и  $BaCl_2$ .

При синтезе алюмината цинка, легированного медью и барием и содержащего на поверхности оксид меди, гидроксид алюминия и оксид цинка брали в стехиометрическом соотношении. Количество основного карбоната меди в реакционной смеси соответствовало 20%-му содержанию оксида меди в конечном продукте. В реакционную систему добавляли 1 мас.% хлорида бария.

При синтезе алюмината цинка, легированного церием и барием, к эквимолярной смеси оксида цинка и гидроксида алюминия добавляли в виде водных растворов нитрат церия (1%) и хлорид бария (0,5%). Синтез ганита, легированного лантаном и барием, проводили аналогичным образом: к эквимолярной смеси оксида цинка и гидроксида алюминия добавляли оксид лантана (2%) и хлорид бария (0,5%).

Прекурсоры помещали во вкладыши из нержавеющей стали. При необходимости во вкладыши добавляли дистиллированную воду в таком количестве, чтобы давление паров воды в автоклаве в режиме высокотемпературной (400°) ступени синтеза лежало в интервале 20–23 МПа. Суспензии во вкладышах тщательно перемешивали, вкладыши помещали в автоклавы. Автоклавы после герметизации нагревали до 200° и выдерживали при этой температуре в течение 24 ч, затем температуру повышали до 400° и оставляли постоянной в течение 48 ч.

Продукты синтеза исследовали различными физико-химическими методами. Рентгенофазовый анализ синтезированных продуктов осуществляли с помощью дифрактометра ДРОН-3М в отфильтрованном  $CoK\alpha$ -излучении. Величины областей когерентного рассеяния для фазы оксида меди рассчитывали путем гармонического анализа профиля дифракционной линии с  $hkl \{111\}$ . Площадь удельной поверхности синтезированных образцов определялась сравни-

тельным адсорбционным методом с использованием газометра ГХ-1. Электронные микрофотографии получены с помощью электронного микроскопа "Cam Scan Series 2".

Каталитические свойства образцов легированного ганита исследовали в кварцевом реакторе в псевдосжиженном слое катализатора в динамическом режиме при ступенчатом подъеме температуры. Состав газовой смеси до и после взаимодействия с катализатором определяли на хроматографе ЛХМ-8МД с использованием детектора по теплопроводности и гелия в качестве газа носителя. Колонки (длиной 2 м) заполнялись молекулярными ситами СаА (фракция 0,25–0,4 мм).

### Результаты и их обсуждение

Свойства твердофазных катализаторов в значительной мере определяются способом их получения. При исследовании механизма образования алюмината цинка в среде суб- и суперкритической воды установлено, что формирование структуры алюмината протекает двухстадийно. Сначала при  $T > 200^\circ$  образуется твердый интермедиат – бемит ( $\gamma$ -AlOОН). При более высоких температурах  $T > 380^\circ$  начинается внедрение второго компонента (ионов цинка) в глиноземную матрицу бемита и диффузия его по матрице. Бемит имеет слоистую структуру, характеризующуюся орторомбическим типом симметрии. Гофрированные слои, состоящие из алюмоокислородных октаэдров, имеют плотнейшую упаковку по кислороду. При дегидратации бемита в водном флюиде из гофрированных кубически плотно упакованных слоев алюмоокислородных октаэдров начинает формироваться кубическая шпинельная анионная подрешетка [10, 11]. В это время по межслоевому пространству и областям структуры бемита со скоплением вакансионных дефектов осуществляется интенсивная диффузия ионов цинка с последующей оккупацией тетраэдрических и октаэдрических пустот в кубической кислородной упаковке. В результате возникает структура алюмината цинка. Лабильность кислородного каркаса и наличие значительного количества сгенерированных дефектов типа кислородных вакансий на стадии дегидратации бемита способствуют также диффузии легирующего компонента по алюмоокислородной матрице образующегося ганита. Способ размещения легирующего катиона в структуре алюмината цинка зависит от химической природы легирующего компонента (радиуса катиона, валентного состояния и т.п.). Так, хром может изоморфно замещать алюминий в алюмоокислородном октаэдре, а более крупные катионы интерстициально располагаются в структуре цинковой шпинели. Кроме того, легирующие компоненты могут образовывать самостоятельные фазы (оксиды, алюминаты и др.). Микроструктуры этих фаз, формируясь в вакансионных дефектах кристаллической решетки ганита, стабилизируются. При больших концентрациях легирующих элементов на поверхности кристаллов ганита могут возникать рентгено-диагностируемые фазы этих соединений (рис. 1, 2).

Действительно, в случае ганита, легированного медью и барием, на поверхности ганита образовывалась фаза оксида меди. Размеры частиц этой фазы, оцененные по величинам областей когерентного рассеяния, составляли около 20 нм.

При легировании церием и барием заметна примесь оксида цинка, а соединения церия как фаза отсутствуют.

Каталитические свойства образцов легированного ганита исследовали в реакциях каталитического окисления-восстановления газовых смесей:  $\text{NO}_x$ , CO и углеводородов. В экспериментах были использованы две различные газовые смеси, имитирующие реальные выхлопные газы по содержанию  $\text{NO}_x$ , CO и углеводородов. Состав первой имитационной смеси (об.%):  $\text{NO}_x$  (0,3), CO (0,3) +  $\text{C}_3\text{H}_8$  (0,14) + 8 об.% воздуха, остальное гелий. Состав второй –  $\text{NO}_x$  (0,35) + CO (0,8) +  $\text{C}_3\text{H}_8$  (0,1) + 8 об.% воздуха, остальное гелий.

Было установлено, что нелегированный ганит и ганит, легированный лантаном и барием, проявляют очень низкую каталитическую активность в указанных реакциях. Каталитически неактивным был также и ганит, легированный только барием. Однако добавка бария ускоряла процесс формирования кристаллов ганита, легированного другими компонентами, и способствовала повышению их растворимости в ганите. Хорошую каталитическую активность проявили: ганит, легированный церием (1 мас.%) и барием (0,5 мас.%), а также двухфазная система, состоящая из ганита, легированного медью и барием (1 мас.%) и содержащего на своей поверхности оксид меди (20 мас.%).

На рис. 3 показаны результаты исследования температурной зависимости конверсии CO и пропана с использованием в качестве катализатора композиции CuO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Cu, Ba. Видно, что эта композиция проявляет хорошую каталитическую активность и позволяет достичь

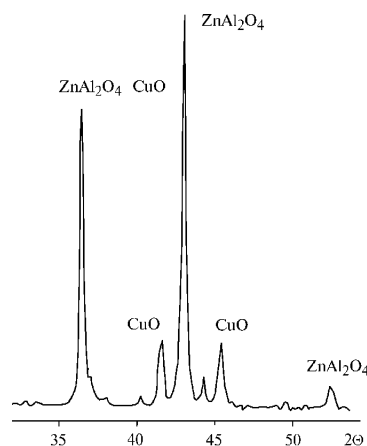


Рис. 1. Дифрактограмма ганита, легированного медью и барием, с оксидом меди на поверхности

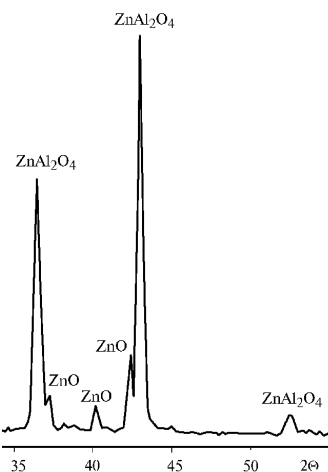


Рис. 2. Дифрактограмма ганита, легированного барием и церием

100%-й конверсии CO уже при 350°. Полная конверсия пропана достигается при 600°. Состав газовой смеси после конверсии (об.%): CO (0), C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> (0), CO<sub>2</sub> (0,72). NO не фиксируется, замечено увеличение содержания азота вследствие восстановления оксидазотной компоненты.

На рис. 4 показано, что легирование алюмината цинка совместно церием и барием позволяет полностью конвертировать пропан в исследуемой смеси уже при 260°. 85%-й уровень конверсии CO стабильно наблюдается при  $T > 450^\circ$ . Состав газовой смеси после конверсии (об.%): C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> (0), CO (0,12), CO<sub>2</sub> (0,98); NO не фиксируется.

Оба катализатора являются термически стабильными. Они представляют собой порошки, состоящие из кубических монокристаллов ганита субмикронного размера (рис. 5). Площадь удельной поверхности образцов этих катализаторов лежат в интервале 4,3–6,1 м<sup>2</sup>/г. Подобные геометрические характеристики материала позволяют уменьшить сопротивление газовому потоку и создать благоприятные условия для осуществления очистки выхлопных и производственных газов.

Синтезированные в гидротермальных условиях катализаторы: алюминат цинка, легированный церием и барием, а также композиция из алюмината цинка, легированного медью и барием с дисперсным оксидом меди на поверхности, проявили высокую каталитическую активность в процессах

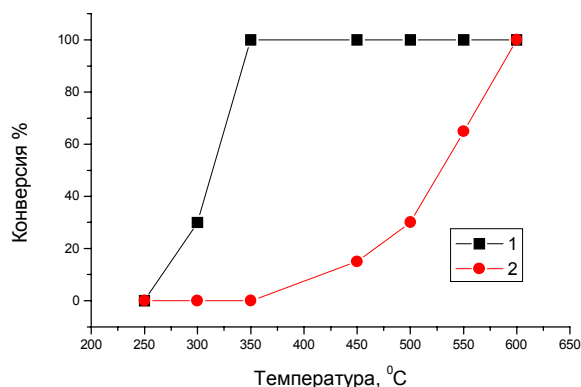


Рис. 3. Зависимость от температуры конверсии смеси 0,3 об.% NO<sub>x</sub>+0,3 об.% CO+0,14 об.% C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>+8 об.% воздуха, остальное гелий на каталитической композиции CuO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.Cu,Ba: 1 – монооксид углерода, 2 – пропан

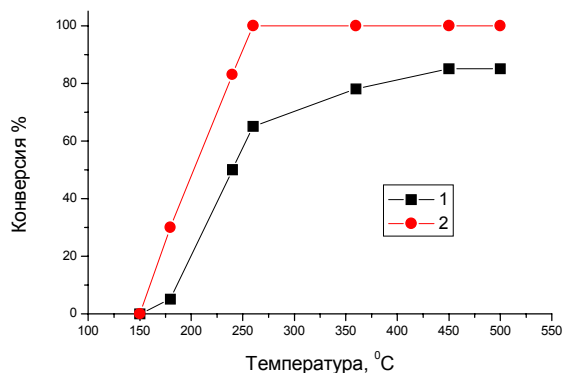


Рис. 4. Зависимость от температуры конверсии смеси 0,35 об.% NO<sub>x</sub>+0,8 об.% CO+0,1 об.% C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>+8 об.% воздуха, остальное гелий с использованием в качестве катализатора ганита, легированного церием (1 мас. %) и барием (0,5 мас. %): 1 – монооксид углерода, 2 – пропан

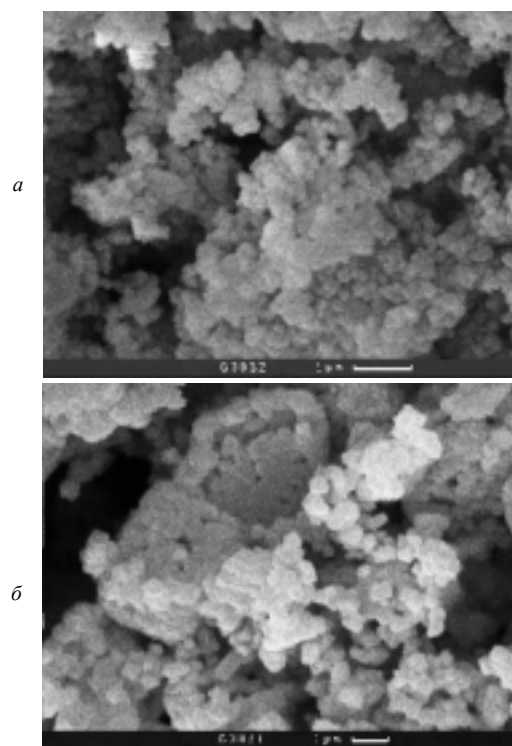


Рис. 5. Ганит, легированный: а – церием и барием, б – медью и барием с окисью меди на поверхности

конверсии газовых смесей, имитирующих выхлопные газы. Оба катализатора термически устойчивы благодаря стабилизации активных центров в матрице структуры ганита. Из изученных легирующих агентов только медь и церий, элементы, существующие в различных степенях окисления, проявили промотирующее действие в исследованных окислительно-восстановительных реакциях. Биографические дефекты (вакансионного типа) синтезированного ганита способствуют закреплению на его поверхности каталитически активных структур легирующих элементов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kummer J.T. // J. Phys. Chem. 1986. **90**. P. 4747.
2. Kienle C., Schinzer C., Lentmaier J. // Mat. Chem. Phys. **49**. 1997. P. 211.
3. Yasuyuki Okimura, Hitoshi Yokoi // Catal. Letters. 1998. **52**. P. 157.
4. Hala G. El-Shobaky, Mohammad Mokhtar // Applied Catalysis A: General. 1999. **180**. P. 335.
5. Zawadzki M., Mista W. // Catalysis and Adsorption in Fuel Processing and Environmental Protection. Wroclaw, 1999. P. 243.
6. De Miquel, Sergio R. et. al. // J. Chem. Tech. Biotechnol. 2000. **75**. P. 596.
7. Wrzyszczyk J., Grabowska H. et. al. // Applied Catalysis A: General. 2001. **210**. P. 263.
8. Valenzuela M.A., Jacobs J.-P., Bosch P. et. al. // Applied Catalysis A: General. 1997. **148**. P. 315.
9. Wrzyszczyk J., Grabowska H. et. al. // Applied Catalysis A: General. 2001. **210**. P. 263.
10. Данчевская М.Н., Муравьева Г.П., Торбин С.Н. // Материаловедение. 1998. № 5. С. 37.
11. Torbin S.N., Danchevskaya M.N., Martynova L.F. // High Pressure Research. 2001. **20**. P. 109.