

ТЕРМОСТАБИЛЬНЫЙ КАТАЛИЗАТОР ОКИСЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА ОСНОВЕ НАНОКОМПОЗИТА $ZrO_2-Al_2O_3$

О. В. Альмяшева^{1,2}, А. Ю. Постнов¹, Н. В. Мальцева¹, Е. А. Власов¹

¹Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), Санкт-Петербург, Россия

²Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия
almjasheva@mail.ru

PACS 81.07.-b

Проведено систематическое исследование каталитических свойств нанокomпозиционного материала на основе системы $ZrO_2-Al_2O_3$ в широком диапазоне температур и в условиях термоциклирования. Показано, что данный катализатор соответствует лучшим промышленным Pt/Pd катализаторам окисления водорода, а по ряду показателей превосходит их.

Ключевые слова: наночастицы, нанокomпозиты, катализ, каталитическая активность, ZrO_2 , Al_2O_3 .

1. Введение

В работах [1-5] был обнаружен эффект стабилизации аморфного состояния матрицы в нанокomпозитах $ZrO_2-Al_2O_3$ и ZrO_2-SiO_2 . В дальнейшем, обнаруженное явление термически устойчивого аморфного состояния вещества в нанокomпозитах получило теоретическое объяснение, как одна из особенностей поведения вещества в неавтономном состоянии [6-9].

Обнаруженные повышенные каталитические характеристики нанокomпозита «наночастицы ZrO_2 -аморфный Al_2O_3 » [10, 11], наряду с его термостабильностью [5, 10], делают актуальным проведение систематического исследования каталитических свойств данного материала в широком диапазоне температур и в условиях термоциклирования, чему и посвящена данная работа.

2. Экспериментальная часть

Нанокomпозит в системе $ZrO_2-Al_2O_3-H_2O$ получали в соответствии с методикой, описанной в [5], путем осаждения гидроксида алюминия из 1.5 М раствора хлорида алюминия в суспензии предварительно полученных наночастиц диоксида циркония [12]. Осаждение проводили 25% раствором гидроксида аммония (NH_4OH) при постоянном перемешивании и $pH=9$. Полученный осадок промывали дистиллированной водой до нейтрального pH_{25} и отрицательной реакции на ионы хлора, а затем высушивали при температуре 110°C. Для формирования нанокomпозита на основе системы $ZrO_2-Al_2O_3$ дегидратацию $Al(OH)_3$ проводили двумя способами: 1) термообработкой на воздухе и 2) гидротермальной обработкой. Термообработка проводилась на воздухе при температуре 600°C и продолжительности изотермической выдержки 3 ч. Гидротермальная обработка указанных композиций проводилась при температуре 475°C, продолжительность изотермической выдержки — 5 ч и давлении — 2 МПа. Методами рентгеновской дифракции (дифрактометр Shimadzu XRD-700)

показано, что как в случае термообработки на воздухе, так и при гидротермальной обработке образующийся при дегидратации оксид алюминия находится в рентгеноаморфном состоянии.

Плотность образцов определяли методом пикнометрии по воде (ГОСТ 2211-65). Удельную площадь поверхности — по тепловой десорбции азота на установке «Сорбтометр». Зависимость степени окисления водорода с исходной концентрацией 0.98 об.% от температуры определяли на проточной установке в адиабатическом реакторе при объемной скорости подачи сухой (относительная влажность не более 3%) газовой смеси 0.76–3.61 с⁻¹ с хроматографическим анализом продуктов на приборе Цвет-500. Объем катализатора составлял 2.3 см³.

Для синтезированных образцов №1 и №2 определялись следующие параметры: размер кристаллитов ($D_{кр}$), удельная площадь поверхности ($S_{уд}$), пикнометрическая плотность (d), объем пор ($V_{пор}$) (см. табл. 1)

ТАБЛИЦА 1. Результаты определения размера кристаллитов и параметров пористой структуры исходных порошкообразных композитов

№ обр.	Состав образцов, мол. %	$D_{кр}$, нм	$S_{уд}$, м ² /г	d , г/см ³	$V_{пор}$, см ³ /г
1	ZrO ₂ :Al ₂ O ₃ =50:50	15	108	3.55	0.25
2	ZrO ₂ :Al ₂ O ₃ =30:70	17	110	3.40	0.23

Для определения каталитических свойств материалов были приготовлены образцы катализаторов различного вида.

Сферические гранулы, образцы №1-Сф и №2-Сф — получены окаткой на планетарном грануляторе формовочных масс из порошков наноструктурированного алюмоциркониевого композита заданного состава (№1 и №2, соответственно) с введением связующего и затворяющей жидкости; содержание дисперсной фазы составляло 60-65 масс %.

Пластины с оксидным покрытием, образцы №1-П и №2-П — получены нанесением на оксидированные металлические пластины (нарезка гладкой и гофрированной холоднокатаной ленты из сплава Х15Ю5, ГОСТ 10994-75 с толщиной 0.05 мм) покрывной суспензии из порошков наноструктурированного алюмоциркониевого композита заданного состава (№1 и №2, соответственно) с введением связующего и затворяющей жидкости; содержание дисперсной фазы в покрывной суспензии составляло 15-25 масс %.

Блоки сотовой структуры с оксидным покрытием, образцы №1-Б и №2-Б — получены нанесением на оксидированные металлические первичные носители (блоки сотовой структуры, полученные скруткой гладкой и гофрированной холоднокатаной ленты из сплава Х15Ю5, ГОСТ 10994-75 с толщиной 0.05 мм) покрывной суспензии, аналогичной использованной для изготовления образцов №1-П и №2-П.

На рис. 1 представлен внешний вид приготовленных для испытаний гранулированного (№1-Сф), пластинчатых (№1-П, гладких и гофрированных) и блочного (№1-Б) образцов. При изготовлении блочных образцов на первичном носителе за три операции «пропитка-центрифугирование-дегидратация» сформировано покрытие толщиной около 20 мкм, что соответствует нанесению 18-20 масс.% алюмооксидной композиции по отношению к массе первичного носителя.

Полученные образцы испытывались на устойчивость к термоциклированию. Процесс термоциклирования проводился следующим образом: - прокаливание в муфеле, разогретом до 1000 °С, в течение 20 мин.; - охлаждение образцов на воздухе при комнатной температуре в течение 20 мин.



РИС. 1. Внешний вид образцов катализатора в виде сферических гранул, гладкой и гофрированной пластин

Количество циклов — 8 для каждого образца и до 16 — выборочно. Контроль устойчивости при термоциклировании осуществлялся путем: - взвешивания образцов после последнего цикла и определение потери массы, а также визуального контроля состояния гранул и покрытия пластин — наличие сколов, трещин — с помощью микроскопа; - определения механической прочности на раздавливание гранул исходных сферических образцов и после их термоциклирования; -определения кинетических кривых влагопоглощения при заданной влажности для исходных сферических образцов и после их термоциклирования; -определения величины удельной поверхности (по низкотемпературной десорбции аргона) для образцов до и после термоциклирования; -определения степени рекомбинации водорода (при $C_{H_2}=3$ % об. в сухой газо-воздушной смеси и соответствующем расходе) для образцов сферических гранул после термоциклирования и сопоставление с результатами испытаний исходных образцов.

В табл. 2 приведены результаты исследования пористой структуры, сорбционных свойств по отношению к парам воды и прочности синтезированных образцов катализаторов - после изготовления и после их термоциклирования.

Формованные образцы — как в виде гранул, полученных окаткой на планетарном грануляторе, так и в виде тонкослойных покрытий — характеризуются по сравнению с образцом, полученным сухим прессованием исходного кристаллического порошка, большими значениями объема пор, как суммарного, так и порометрического и пор менее 3.1 нм. Причиной, вероятно, является вклад вторичных пор, формирующихся при упаковке частиц со связующим, которое, после дегидратации, также образует пористый алюмоциркониевый композит. В свою очередь, значительные уплотняющие усилия при формовании окаткой в большей степени уплотняют частицы в гранулах, чем стягивающие усилия при отверждении суспензий на оксидированной поверхности металлического носителя. Сопоставление значений удельной поверхности образцов и величин их равновесной сорбционной емкости по парам воды a_{H_2O} при $P/P_s = 0.55$ в статических условиях не противоречит этому. Определение механической прочности сферических гранул на раздавливание P_p показало достаточно высокие ее значения — (11–13) МПа. Этот факт подтверждает возможность формирования высококачественного тонкослойного покрытия из предварительно диспергированного исходного нанокompозита.

ТАБЛИЦА 2. Характеристики структурно-прочностных и сорбционных свойств оксидных композиций синтезированных в виде гранул и тонкослойных покрытий

Состав оксидной композиции $ZrO_2:Al_2O_3$	Вид образца и его №	S , m^2/g	Плотность g/cm^3		Объем пор, cm^3/g			a_{H_2O} , % масс. при P/P_s =0.55	P_p , МПа
			δ	d	V_Σ	$V_{пор}$	$V_{<3.1}$		
50:50	Дробленый №1								
	исходный (прессов.)	108	1.5	3.55	0.28	0.25	0.03	4.2	-
	после т/ц (8 циклов)	63		3.58				2.5	-
	после т/ц (16 циклов)	-		-				1.8	-
	Гранулы №1-Сф								
	исходный	128	1.46	3.41	0.39	0.32	0.07	4.8	13
	после т/ц (8 циклов)	67		3.44				2.8	15
	Отвержденная суспензия №1-П,-Б								
	исходный	114	1.39	3.43	0.43	0.29	0.04	4.8	-
после т/ц (8 циклов)	61	3.45		2.8				-	
30:70	Гранулы №2-Сф								
	исходный	138	1.38	3.34	0.40	0.33	0.07	6.8	11
	после т/ц (8 циклов)	84		3.37				3.7	12
	Отвержденная суспензия №2-П,-Б								
	исходный	129	1.32	3.35	0.46	0.41	0.05	6.9	-
после т/ц (8 циклов)	77	3.36		3.8				-	

Сопоставление данных по влагопоглощению (табл. 2) показывает близость для исходных прессованных порошков и образцов гранул и отвержденных покрывных суспензий.

В табл. 2 приведены результаты оценки свойств синтезированных образцов после их термоциклирования (8 и 16 циклов, $1000^\circ C$). Установлено закономерное снижение величин удельной поверхности как для прессованных порошков, так и для гранулированного образца. Наблюдаемое снижение адсорбции паров воды у термоциклированных образцов согласуется с изменением величины поверхности.

При этом в результате термоциклирования не установлено ухудшения прочностных свойств гранул и покрытий. Визуальное наблюдение (микроскопия) не выявило появления трещин или сколов, а фиксирование массы пластин до и после термоциклирования подтвердило это.

На рис. 2 представлены зависимости удельной производительности (G) от температуры для гранулированных катализаторов состава $ZrO_2-Al_2O_3=50:50$ мол.%. На основании анализа представленных зависимостей можно сказать, что наибольшая производительность достигается при максимальном расходе газо-воздушной смеси с содержанием водорода 3 %, причем в случае использования влажной газо-воздушной смеси (относительная влажность 40 %) выход на максимальную удельную производительность (кривая 3) происходит с большей скоростью, чем при использовании сухой газо-воздушной смеси (кривая 1). Изменение расхода газо-воздушной смеси практически не сказывается на зависимости удельной производительности гранулированного катализатора от температуры и скорости выхода на максимальное значение (кривая 2).

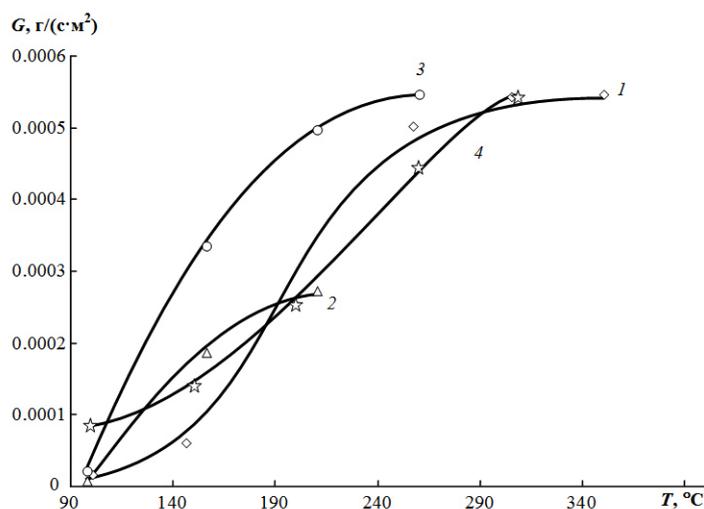


Рис. 2. Зависимость удельной производительности от температуры для гранулированного алюмоциркониевого катализатора (соотношение $ZrO_2:Al_2O_3=50/50$ мол.%). **1** — Расход водородовоздушной смеси 0.0033 $дм^3/с$. Концентрация водорода 3% (об). Газ осушенный. **2** — Расход водородовоздушной смеси 0.00165 $дм^3/с$. Концентрация водорода 3% (об). Газ осушенный. **3** — Расход водородовоздушной смеси $0,0033$ $дм^3/с$. Концентрация водорода 3% (об). Относительная влажность газа 40%. **4** — Расход водородовоздушной смеси 0.0033 $дм^3/с$. Концентрация водорода 3% (об). Газ осушенный. Катализатор термоциклирован

Необходимо отметить, что термоциклирование образца (8 циклов нагрева до $1000^{\circ}C$ и охлаждения до комнатной температуры) приводит к тому, что на начальном этапе при низких температурах удельная производительность катализатора несколько выше (кривая 4), чем у исходного образца (кривая 1), однако достигаемая в итоге удельная производительность не превышает показателей других образцов (кривые 1, 2, 3).

Сравнение значений удельной производительности гранулированного и блочного катализаторов показывает, что производительность последнего значительно выше.

Изменение химического состава гранулированного катализатора в сторону уменьшения содержания ZrO_2 ($Al_2O_3-ZrO_2=70:30$ мол.%) не приводит к значительному изменению значений удельной производительности (рис. 3).

Проведенные исследования показали, что температура зажигания и блочного и гранулированного катализатора, полученного с использованием одностадийной гидротермальной обработки составляет около $100^{\circ}C$. В то время как температура зажигания катализаторов, полученных с использованием двухстадийной гидротермальной обработки составляет приблизительно $60^{\circ}C$ (рис. 4).

На основании полученных экспериментальных данных был проведен расчет степени превращения водорода, обеспечивающей производительность катализатора сопоставимую с производительностью известных промышленных аналогов.

Следовательно, при расходах от 50 до 70 $см^3/с$ (рис. 5) обеспечивается и требуемая линейная скорость, и производительность (степень превращения 40% при 70 $см^3/с$ и 55% при 50 $см^3/с$).

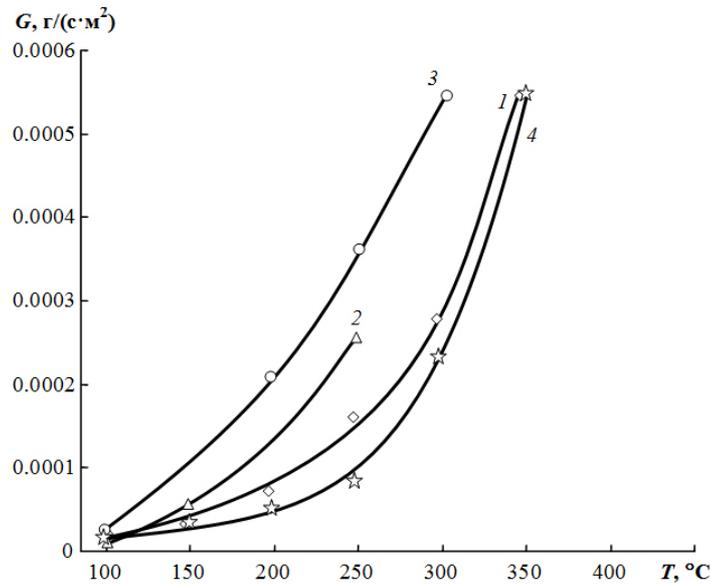


Рис. 3. Зависимость удельной производительности от температуры для гранулированного алюмоциркониевого катализатора (соотношение $ZrO_2:Al_2O_3=70/30$). **1** — Расход водородовоздушной смеси $0.0033 \text{ дм}^3/\text{с}$. Концентрация водорода 3% (об). Газ осушенный. **2** — Расход водородовоздушной смеси $0.00165 \text{ дм}^3/\text{с}$. Концентрация водорода 3% (об). Газ осушенный. **3** — Расход водородовоздушной смеси $0.0033 \text{ дм}^3/\text{с}$. Концентрация водорода 3% (об). Относительная влажность газа 40%. **4** — Расход водородовоздушной смеси $0.0033 \text{ дм}^3/\text{с}$. Концентрация водорода 3% (об). Газ осушенный. Катализатор термоциклирован

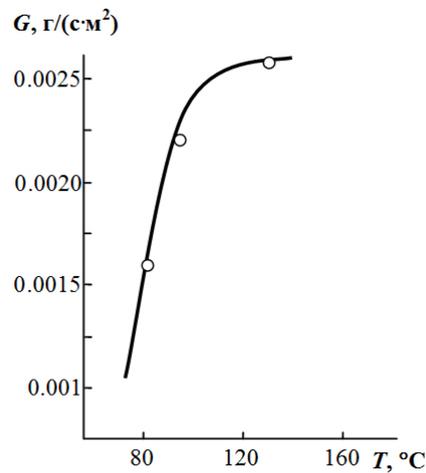


Рис. 4. Зависимость удельной производительности (масса переработанного водорода в единицу времени на единицу площади поверхности катализатора) катализаторов от температуры (гранулированный катализатор с соотношением $ZrO_2:Al_2O_3=30:70$, полученный с применением двустадийной гидротермальной обработки (расход газа 0.083 л/с)

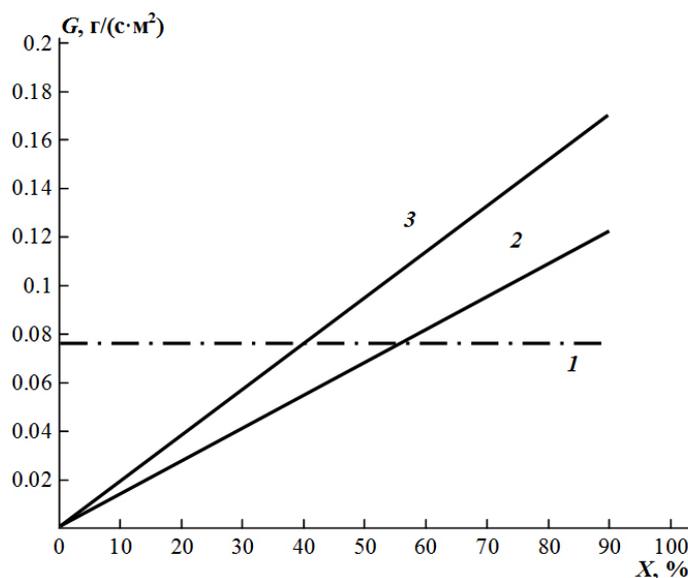


Рис. 5. Зависимость степени превращения при различных расходах смеси необходимой для достижения требуемой удельной производительности. **1** — Уровень производительности обеспечиваемый известными Pt/Pd катализаторами. **2** — Расход смеси $50 \text{ см}^3/\text{с}$. **3** — Расход смеси $70 \text{ см}^3/\text{с}$

Результаты исследования каталитической активности алюмоциркониевых катализаторов при значениях расхода газо-воздушных смесей сопоставимых со значениями расхода газового потока при испытании известного промышленного Pt/Pd катализатора, свидетельствуют о том, что использование разрабатываемого катализатора более перспективно (рис.6).

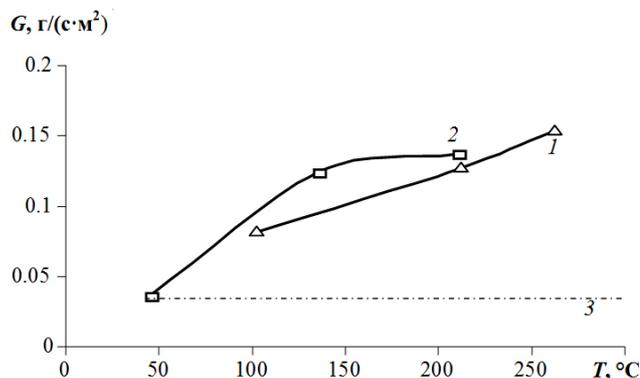


Рис. 6. Экспериментальная зависимость удельной производительности каталитического блока от температуры. **1** — Каталитический блок: площадь — 0.001 м^2 ; расход смеси — 0.1 л/с . **2** — Каталитический блок: площадь — 0.001 м^2 ; расход смеси — 0.07 л/с . **3** — Уровень производительности обеспечиваемый известными Pt/Pd катализаторами: площадь — 0.1568 м^2 ; расход смеси — 6.6 л/с

3. Заключение

Показано, что производительность исследуемого катализатора при скорости газового потока 89 см/с и концентрации водорода 3 об. \% составляет $0.123 \text{ г H}_2/(\text{с}\cdot\text{см}^2)$, тогда как

производительность промышленного Pt/Pd-катализатора составляет 0.076 г H₂/(с·см²), т.е. почти в 2 раза меньше, чем катализаторы на основе нанокompозита ZrO₂-Al₂O₃.

Общий ресурс работы катализатора в ходе проведения испытаний (в том числе и в среде насыщенного водяного пара) составил приблизительно 100 час.

Анализ полученных данных о катализаторе на основе нанокompозита ZrO₂-Al₂O₃ позволяет заключить, что данный катализатор соответствует лучшим промышленным катализаторам окисления водорода, а по ряду показателей превосходит их.

Проведенные исследования свидетельствуют о потенциальной возможности значительного улучшения параметров катализатора путем оптимизации технологии и незначительного варьирования его состава и структуры.

Авторы выражают глубокую благодарность В.В.Гусарову за постановку задачи и внимание к работе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (федеральная целевая программа «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 годы» (ГК № 16.516.11.6073)) и Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 10-08-00267)

Литература

- [1] Альмяшева О.В., Гусаров В.В. Влияние нанокристаллов ZrO₂ на стабилизацию аморфного состояния оксидов алюминия и кремния в системах ZrO₂-Al₂O₃, ZrO₂-SiO₂. // Физика и химия стекла. — 2006. — Т.32, № 2. — С. 224–229.
- [2] Альмяшева О.А., Гусаров В.В. Гидротермальный синтез наночастиц и нанокompозитов в системе ZrO₂-Al₂O₃-H₂O. // Альтернативная энергетика и экология. — 2007. — Т.1. — С. 113–115.
- [3] Пожидаева О.В., Ишутина Ж.Н., Гусаров В.В. Особенности твердофазных химических реакций в системе наноразмерных оксидов ZrO₂ - SiO₂ - Al₂O₃ // Тез. докл. Всерос. семинара «Наночастицы и нанохимия». 2-5 октября 2000 г. Черноголовка, 2000, 77.
- [4] Михайлик М.В., Альмяшева О.В. Гидротермальный синтез нанокристаллов в системе ZrO₂(Eu₂O₃)-Al₂O₃ Сб. трудов «Проблемы создания и эксплуатации новых типов электроэнергетического оборудования». Вып. 7 под ред. Г.В. Рубисова. ОЭЭП РАН-ИХС РАН. СПб. — 2006. — С. 192–200.
- [5] Альмяшева О.В., Гусаров В.В. Образование наночастиц и аморфного оксида алюминия в системе ZrO₂-Al₂O₃-H₂O в гидротермальных условиях. // Журн. неорган. химии. — 2007. — Т.52, № 8. — С. 1194–1196.
- [6] Гусаров В.В., Суворов С.А. Толщина 2-мерных неавтономных фаз в локально-равновесных поликристаллических системах на основе одной объемной фазы. // Журн. прикл. химии. — 1993. — Т.66, № 7. — С. 1529–1534.
- [7] Gusarov V.V. Popov I. Yu. Flows in two-dimensional nonautonomous phases in polycrystalline system. // Nuovo Cim. D. — 1996. — Т. 18D, № 7. — С. 1834–1840.
- [8] Альмяшева О.В., Гусаров В.В. Зародышеобразование в средах с распределенными в них наночастицами другой фазы ДАН, 2009. — 424(5). — С. 641–643.
- [9] Альмяшева О.В., Гусаров В.В. Особенности процесса фазообразования в нанокompозитах // Журн. общей химии. — 2010. — Т.80, № 3. — С. 359–364
- [10] Альмяшева О.В., Власов Е.А., Хабенский В.Б., Гусаров В.В. Термическая устойчивость и каталитическая активность композита аморфный Al₂O₃-нанокристаллы ZrO₂. // Журнал прикл. химии. — 2009. — Т.82, № 2. — С. 224–229.
- [11] Гусаров В.В., Альмяшева О.В., Власов Е.А., Онуфриенко С.В., Безлепкин В.В., Семашко С.Е., Ивков И.М., Хабенский В.Б., Грановский В.С., Бешта С.В. Пассивный каталитический рекомбинатор водорода // Патент на изобретение 2360734. Дата приоритета 23.06.2008. Дата регистрации 10.07.2009.
- [12] Пожидаева О.В., Корыткова Э.Н., Дроздова И.А., Гусаров В.В. Влияние условий гидротермального синтеза на фазовое состояние и размер частиц ультрадисперсного диоксида циркония. // Журн. общей химии. — 1999. — Т.69, № 8. — С. 1265–1269.