

УДК 544.478

ИЗГОТОВЛЕНИЕ БЛОЧНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ОКИСЛЕНИЯ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

© 2024 г. Черемисина О. А.¹, Сычёв М. М.^{1,2}, Долгин А. С.^{2,*}, Вишневская Т. А.¹,
Мальцева Н. В.¹, Волобуева А. С.¹

¹Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(Технический университет),

Россия, 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26

²Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова РАН,
Россия, 199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2

*e-mail: dolgin.andrey@inbox.ru

Поступила в редакцию 27.10.2023

Разработан способ получения первичных носителей катализаторов в форме блоков-сот с помощью аддитивных технологий. Разработан состав формовочного шликера, и оптимизированы его реологические свойства. Получены блочные катализаторы на основе первичных носителей, сформированных методом 3D-печати. Показано, что такие изделия имеют высокую производительность в процессе каталитического окисления СО кислородом воздуха и существует возможность ее дальнейшего увеличения за счет формирования каналов сложных геометрических форм, позволяющих интенсифицировать процессы тепло- и массообмена.

Ключевые слова: аддитивные технологии, прототипирование, 3D-печать, формовочные шликеры, реологические свойства, блочные катализаторы, каталитическое окисление СО

DOI: 10.31857/S0132665124010109, EDN: SHTHMG

ВВЕДЕНИЕ

Применение катализаторов в блочном исполнении, представляющих собой тонкослойное (30–50 мкм) каталитическое покрытие, сформированное на поверхности каналов-сот блочного керамического носителя, актуально для решения задач каталитической газоочистки от монооксида углерода [1–4]. Его преимуществом является высокая каталитическая активность при меньшем содержании активного металла в катализаторе. Задача придания блочному катализатору оптимальной геометрической формы решается использованием соответствующего первичного носителя. Аддитивные технологии могут быть успешно применены для создания воспроизводимых, сквознопористых керамических структур [5–11], в т.ч. носителей блочных катализаторов с различным дизайном каналов сложной геометрии, что позволяет интенсифицировать процессы тепло- и массообмена. Получение подобных изделий невозможно при использовании традиционных технологий.

Изготовление первичного носителя с применением аддитивных технологий включает в себя следующие стадии: моделирование носителя в программах систем

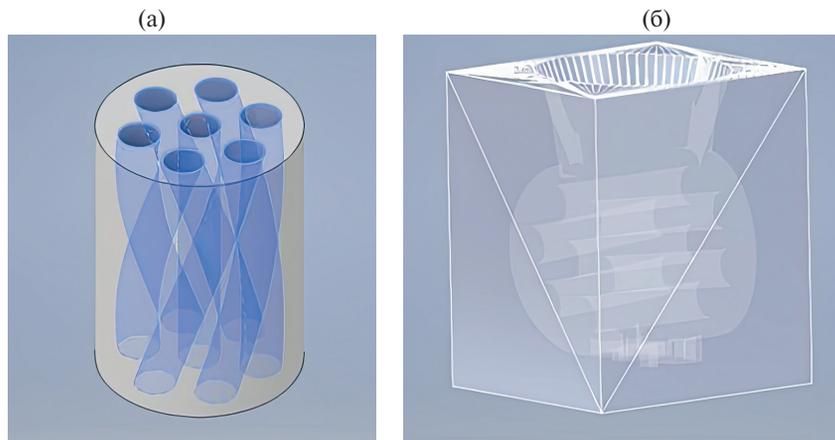


Рис. 1. Моделирование первичного носителя блочного катализатора: а) модель первичного носителя блочного катализатора, б) модель формы для литья первичного носителя блочного катализатора.

автоматизированного проектирования (САПР/CAD), моделирование формы для литья носителя, 3D-печать формы, приготовление шликера, литье в напечатанную форму, растворение формы, сушка заготовки (удаление связующего), спекание.

Изготовление литьевых форм с использованием аддитивных технологий для получения первичных носителей

Создание 3D-модели первичного блочного носителя катализатора с заданной геометрической формой каналов проводилась с использованием программного обеспечения AutodeskInventorProfessional (рис. 1а). Габариты образца представлены в табл. 1. Далее были смоделированы формы для литья первичных носителей катализаторов (рис. 1б).

Печать смоделированных форм для литья первичных носителей катализаторов проводили по технологии FDM на 3D-принтере Artillerysidewinder x1. Печать производили водорастворимым пластиком на основе поливинилового спирта (PVA), параметры печати представлены в табл. 2.

Подбор состава формовочного шликера и исследование его реологических свойств

Далее производились подбор состава формовочного шликера и исследование его реологических свойств. Реактивы, использованные в данной работе, представлены в табл. 3.

В качестве основного компонента использовали оксид алюминия марок ГРТ (реактивный глинозем) и А-64 (активный оксид алюминия), а также гидроксид алюминия — бемит. Перед проведением экспериментов исходный

Таблица 1. Габариты первичного носителя блочного катализатора

Свойство	Значение
Количество блоков, шт.	5
Диаметр блока, мм	15
Высота блока, мм	20
Количество отверстий, шт.	7
Диаметр отверстий, мм	3

Таблица 2. Параметры печати

Характеристики	Значение
Марка принтера	Artillery sidewinder x1
Марка пластика	Bestfilament
Вид пластика	PVA
Диаметр филамента, мм	1.75
Температура сопла, °C	180
Диаметр сопла, мм	0.4
Температура стола, °C	60
Скорость печати, мм/с	60
Обдуть детали	+

гранулированный материал А-64 ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, экструдаты диаметром 2 мм и длиной 5–10 мм) предварительно проходил механическую активацию в шаровой мельнице в течение 12 ч (образец «12шм») со скоростью 60 об/мин, объемом барабана 12 дм³, массой мелющих шаров 5 кг, загрузкой гранул оксида алюминия 1.5 дм³.

Поскольку форма для литья первичного носителя блочного катализатора после литья растворяется в воде, в качестве связки была выбрана воско-парафиновая смесь, которая является гидрофобной.

Для литья шликера в форму необходимо найти оптимальное соотношение «порошок — связка», чтобы шликер хорошо лился и в то же время в нем было минимальное количество связки для легкости ее последующего удаления.

Для выбора основного компонента (ГРТ/А-64/Бемит) и оптимального количества воско-парафиновой смеси (25/40/40 мас.%) были определены реологические характеристики шликеров (зависимости эффективной вязкости η (Па • с) и скорости сдвига D (с⁻¹) от прилагаемой нагрузки F (Па)) на приборе Physica MCR302 фирмы Anton Paar.

На рис. 2 представлена зависимость скорости сдвига от напряжения сдвига для шликеров с «ГРТ», «А-64» и «бемит». У шликеров с ГРТ/А-64/ бемитом разные начальные эффективные вязкости $\eta_0 = 29.9/40.6/14.6$ Па • с соответственно. При этом известно, что начальная эффективная вязкость зависит, прежде всего, от введенного количества воско-парафиновой смеси, а также от размера частиц оксидного или гидроксидного порошка.

Шликер с ГТР отличается значительно меньшим содержанием парафина, а также наименьшим размером частиц дисперсной фазы — практически не пористого $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($S_{уд} = 0.8$ м²/г)

Таблица 3. Перечень реактивов для формирования шликера

Название материала/ реактива	Формула	ГОСТ/ТУ	Размер частиц, мкм	Удельная поверхность, м ² /г
Реактивный глинозем ГРТ	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	ТУ 14-194-280-2022	(D50*) 2.5 (D90**) 7.5	250
Активный оксид алюминия А-64 (12шм)	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	ГОСТ 8136-85	(D50*) 40 (D90**) 100	195
Моногидроксид алюминия бемит	$\gamma\text{-AlO(OH)}$	Sasol Pural	фракция менее 45	250

* 90% частиц имеют размер меньше указанного.

** 50% частиц имеют размер меньше указанного.

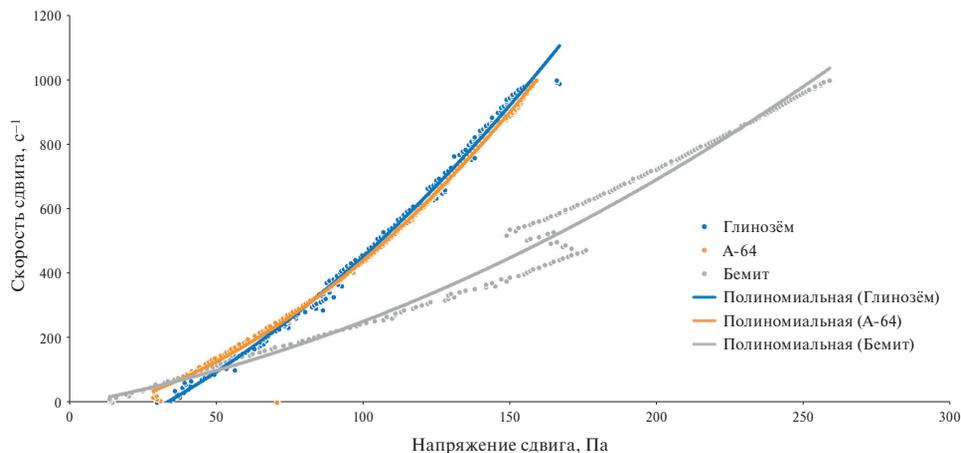


Рис. 2. Зависимость скорости сдвига от напряжения сдвига для шликеров на основе порошков ГРТ, А-64 (12 шм) и бемита.

Шликеры «А-64» и «бемит» с одинаковым, повышенным в 1.6 раза по сравнению с «ГТР», содержанием воско-парафиновой смеси различаются по показателю эффективной вязкости. Она меньше у шликера с бемитом, частицы которого образованы за счет коагуляционных контактов высокодисперсных первичных частиц гидроксида алюминия и характеризуются пористостью ($S_{уд} = 250 \text{ м}^2/\text{г}$). В отличие от бемита, удельная поверхность пор А-64 (12 шм) образована за счет конденсационно-кристаллизационных контактов $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Из рис. 2 следует, что наибольшим предельным напряжением сдвига обладает шликер на основе глинозема ГРТ, это препятствует растеканию шликера при низких напряжениях сдвига. При более высоких напряжениях сдвига вязкость падает, а скорость течения соответственно возрастает, обеспечивая заполнение литейной формы.

Таким образом, исходя из реологических характеристик, можно сделать вывод, что лучшим составом для изготовления первичных носителей для катализаторов оказался состав с глиноземом ГРТ.

Получение блочных катализаторов на основе первичных носителей

После литья выбранного шликера необходимо растворить пластиковую форму в воде. Затем из заготовки удаляется связующее: образец сушится в сушильном шкафу в засыпке кварцевого песка при скорости нагрева $10^\circ\text{C}/\text{ч}$ до 200°C в течение 20 ч. Для придания образцу конечных свойств производится его термообработка: спекание в муфельной печи на воздухе со скоростью нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ до температуры 1200°C , при последующей выдержке в течение 60 мин.

Процесс получения блочных катализаторов на основе первичных носителей, сформированных методом 3D-печати, представлен постадийной схемой на рис. 3.

Формирование каталитически активного слоя состава $\text{в}\% \text{ мас.}: 5.5\text{CuO}-2.5\text{Co}_3\text{O}_4-9\text{CeO}_2-83\text{Al}_2\text{O}_3$ на поверхности первичного носителя осуществляется в два этапа (стадии 7 и 8).

На первом этапе (стадия 7) формируется тонкий слой ($\approx 1 \text{ мкм}$) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ путем нанесения водного раствора $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (плотность — $1.104 \text{ г}/\text{см}^3$) и прокаливания при температурах 300 и 600°C (по 60 мин). Этот слой выполняет функцию

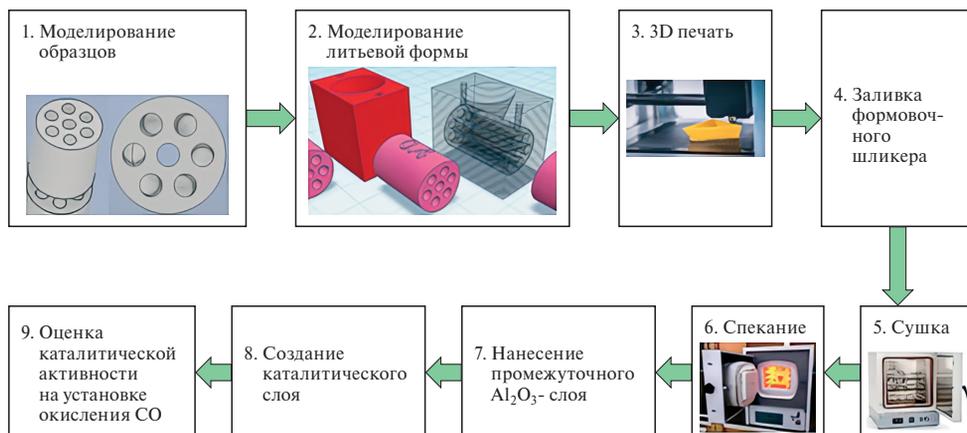


Рис. 3. Принципиальная технологическая схема получения блочных катализаторов на основе первичных носителей, сформированных методом 3D-печати.

промежуточного алюмооксидного покрытия, обеспечивающего прочное закрепление каталитического слоя.

На втором этапе (стадия 8) на блочном носителе (с промежуточным Al₂O₃-покрытием) формируется каталитическое покрытие. Для этого предварительно готовится покрывная суспензия, содержащая оксиды меди, кобальта, церия, тонкодиспергированный γ-Al₂O₃, бемит, азотную кислоту и воду.

Покривная суспензия готовится следующим образом:

1) получение порошка катализатора (Co₃O₄, CuO, CeO₂) / Al₂O₃) посредством пропитки «по полной влагоемкости» [12–14] порошка А-64 (12шм) водным раствором солей Co(NO₃)₂ · 6H₂O, Cu(NO₃)₂ · 3H₂O, Ce(NO₃)₃ · 6H₂O с последующей термообработкой при температурах 60–120–300–450–600°С по 3 ч;

2) получение покрывной суспензии из порошка (Co₃O₄, CuO, CeO₂, Al₂O₃), бемита AlOOH, азотной кислоты и воды при их тщательном перемешивании в шаровой мельнице в течение 1 ч. Полученная суспензия характеризуется плотностью ρ = 1.17 г/см³ и рН = 4.7.

Нанесение покрывной суспензии на блок с промежуточным Al₂O₃-слоем производится посредством многократного выполнения операции: окунание блока в суспензию; удаление центрифугированием ее излишков; термообработка при 300°С в течение 1 ч с контролем увеличения массы блока; в завершение блок термообрабатывается при температуре 600°С в течение 3 ч, в результате чего на поверхности носителя формируется прочно закрепленный оксидный каталитический слой [15–18]. Его средняя толщина (h_{кат.слоя}, мкм) оценивается исходя из массы каталитического покрытия (CuO, Co₃O₄, CeO₂, Al₂O₃) (m_{кат.слоя}, г — прирост массы блока за счет нанесения и термообработки покрывной суспензии), кажущейся плотности данного пористого композита (δ_к, г/см³) и геометрической поверхности первичного блочного носителя (Γ_б, м²/г) [18]:

$$h_{\text{кат.слоя}} = \frac{m_{\text{кат.слоя}} \cdot \Gamma_{\text{б}}}{\delta_{\text{к}}} \quad (1)$$

Определение каталитической активности

Определение каталитической активности полученного образца катализатора в реакции окисления монооксида углерода кислородом воздуха проводилось на динамической проточной установке, схема которой представлена на рис. 4.

Условия проведения испытаний: объемная скорость газозвушного потока (ГВП) — 1.25 дм³/мин; температура 20–350°С; концентрация оксида углерода — 0.4% об.; влажность ГВП — 70% отн. Параметры каталитических блоков, установленных последовательно в реакторе: количество блоков — 2; диаметр блоков — 1.4 см; высота блоков общая — 3.4 см; количество каналов в поперечном сечении — 7; диаметр каналов на входе и выходе блоков — 0.2 см; геометрическая реакционная поверхность каналов 2-х блоков — 18 см²; масса каталитического покрытия, контактирующего с ГВП в реакционном объеме, — 0.47 г.

На рис. 5 приведена температурная кривая процесса окисления СО при загрузке реактора приготовленным катализатором.

Полученные результаты позволяют характеризовать образец на блочном носителе, изготовленном с применением аддитивных технологий, как достаточно эффективный среднетемпературный катализатор: температура зажигания — 130–140°С, 50%-ное окисление достигается при 220°С, а 98%-ное — при 350°С.

Для сравнительной оценки свойств каталитического контакта одного состава, но различного конструктивного исполнения удобно использовать показатель производительности исследуемых образцов в конкретных условиях испытаний. Этот показатель применительно к окислению СО характеризует количество СО, окисленного единицей массы катализатора в единицу времени. Для разработанного катализатора на 3D-носителе производительность составляет 0.011 моль СО/ч·см³ оксидного катализатора при 200°С, в то время как для стандартного

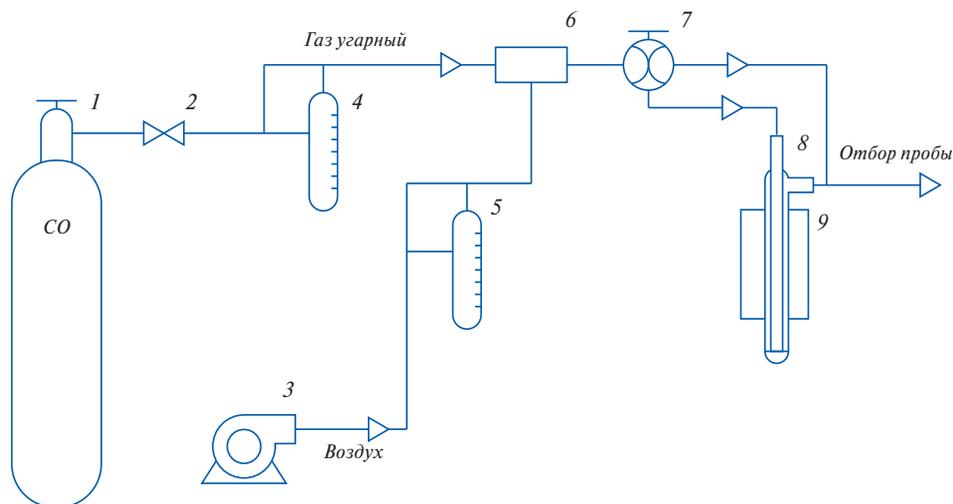


Рис. 4. Схема установки для определения каталитической активности образцов в реакции окисления СО кислородом воздуха: 1 — баллон с СО; 2 — кран тонкой регулировки; 3 — микрокомпрессор; 4 — реометр; 5 — ротаметр; 6 — смеситель; 7 — четырехходовой (лунный) кран; 8 — металлический трубчатый реактор; 9 — трубчатая печь.

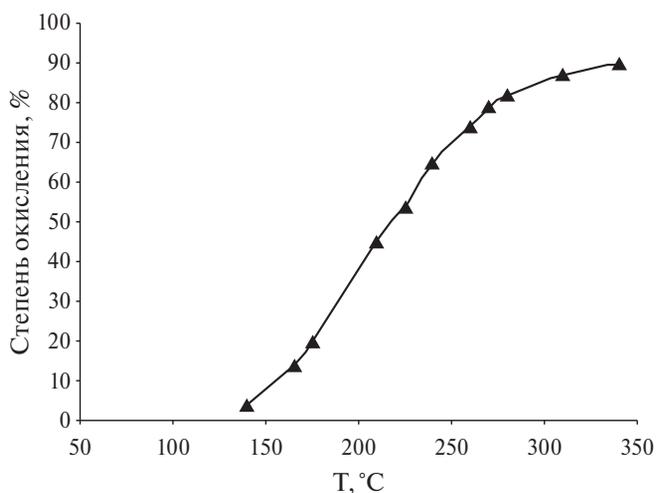


Рис. 5 — Температурные кривые процесса окисления СО кислородом воздуха образцами катализатора состава $5.5\text{CuO}-2.5\text{Co}_3\text{O}_4-9\text{CeO}_2-83\text{Al}_2\text{O}_3$ при $C_{\text{исх}} = 0.4\%$ об., $\tau = 0, 24$ с, $\varphi = 70\%$ отн.

гранулированного — в два раза ниже: 0.005 моль $\text{CO}/\text{ч}\cdot\text{см}^3$. Таким образом, наблюдается более высокая степень использования потенциально возможной активности катализатора. Воспользовавшись этим преимуществом блочного исполнения данного катализатора, представляется возможным снизить температуры эффективного окисления СО посредством развития геометрической поверхности носителя за счет увеличения числа каналов меньшего размера.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате выполненного исследования разработан способ получения блочного носителя катализаторов со сложной геометрией каналов, с применением аддитивных технологий, выбран состав шликера, обеспечивающий заполнение формы и достаточную прочность первичного носителя, на котором можно закрепить промежуточный алюмооксидный слой. Промежуточное покрытие обеспечивает закрепление покрывной суспензии, из которой при термообработке формируется прочный пористый слой каталитического композита. Приготовленные блочные образцы (содержащие 0.09 г каталитического покрытия на 1 см^3 блочной шихты) при испытаниях в реакции окисления СО кислородом воздуха показали активность на уровне среднетемпературных катализаторов и более высокую производительность.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено в рамках государственного задания 1023033000085-7-1.4.3.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Utegenova M.E., Sadenova M.A., Klemeš J.J.* Synthesis of Block Ceramic Catalyst Carriers Based on Natural Raw Materials and Metallurgical Slags // *Chemical Engineering Transactions*. 2019. V. 76. P. 151–156.
2. *Pantaleo G., Liotta L.F., Venezia A.M., Deganello G., Ezzo E.M., Kherbawi M. A., Atia H.* Support effect on the structure and CO oxidation activity of Cu-Cr mixed oxides over Al_2O_3 and SiO_2 // *Materials Chemistry and Physics*. 2009. V. 114. Issues 2–3. P. 604–611.
3. *Shiau C., Ma M.W., Chuang C.S.* CO oxidation over CeO_2 -promoted Cu/ γ - Al_2O_3 catalyst: Effect of preparation method // *Applied Catalysis A: General*. 2006. V. 301. Issue 1. P. 89–95.
4. *Moretti E., Lenarda M., Storaro L., Talon A., Montanari T., Busca G., Rodríguez-Castellón E., Jiménez-López A., Turco M., Bagnasco G., Frattini R.* One-step synthesis of a structurally organized mesoporous CuO- CeO_2 - Al_2O_3 system for the preferential CO oxidation // *Applied Catalysis A: General*. 2008. V. 335. Issue 1. P. 46–55.
5. *Zhu J., Wu P., Chao Y., Yu J., Zhu W., Liu Z., Xu C.* Recent advances in 3D printing for catalytic applications // *Chemical Engineering Journal*. 2022. V. 433. Part 1. P. 134341.
6. *Parra-Cabrera C., Achille C., Kuhn S., Ameloot R.* 3D printing in chemical engineering and catalytic technology: structured catalysts, mixers and reactors // *Chem. Soc. Rev.* 2018. V. 47. P. 209–230.
7. *Xu X., He B., Wang Y., Xi Y., Liu D., Ji Z., Bai L., Dong F., Lu Z., Wang X.* Catalytic oxidation properties of 3D printed ceramics with Bouligand structures // *Chemical Engineering Journal*. 2023. V. 474. P. 145504.
8. *Car F., Brnadić G., Tomašić V., Vrsaljko D.* Advanced preparation method of monolithic catalyst carriers using 3D-printing technology // *Prog Addit Manuf.* 2022. V. 7. P. 797–808.
9. *Dolgin A.S., Bogdanov S.P., Khristyuk N.A., Kozlov V.V., Sychev M.M.* Comparative Analysis of Triply Periodic Minimal Surface Corundum Products Obtained by 3D Printing // *Glass Physics and Chemistry*. 2019. V. 45. № 6. P. 514–519.
10. *Dolgin A.S., Makogon A.I., Bogdanov S.P.* Development of 3D Printing Technology with Ceramic Paste and Study of Properties of Printed Corundum Products // *Materials Science Forum*. 2021. V. 1040. P. 178–184.
11. *Diachenko S.V., Dolgin A.S., Khristyuk N.A., Lebedev L.A., Nefedova L.A., Pavlov S.B., Merenkov K.F., Ivkov V.I., Dmitrieva A.N.* 3D Printing of Ceramic Elements with Q-Surface Geometry for the Fabrication of Protective Barrier // *Ceramics*. 2023. V. 6. P. 912–921.
12. *Пахомов Н.А., Садыков В.А.* Научные основы приготовления катализаторов. Введение в теорию и практику / Российская академия наук. Сибирское отделение. Институт катализа имени Г. К. Борескова. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2011. С. 262.
13. *Мухленов И.П., Добкина Е.И., Дерюжкина В.И., Сороко В.Е., Мухленова И.П.* Технология катализаторов. 3-е изд., перераб. Ленинград: Химия, Ленингр. отд-ние, 1989. С. 271.
14. *Власов Е.А.* Исследование механизма формирования структуры окиси алюминия под влиянием физико-химических факторов: дис. канд. техн. наук. Ленинград, 1976. С. 141.
15. *Киришин А.И., Мальцева Н.В., Власов Е.А., Вишневецкая Т.А.* Пористые алюмоокисидные слои, закрепленные на металлической поверхности, — вторичные носители платиновых катализаторов для блочных нейтрализаторов ВГ АТ // V Междунар. конгресс химических технологий. Москва, 12–14 октября 2004 г. М.: Менделеев, 2004. С. 91–93.
16. *Патент № 2486957.* Российская Федерация, С1. Способ приготовления катализатора и катализатор окисления водорода для устройств пассивной рекомбинации: № 2011153119/04: заявл. 23.12.2011: опубл. 10.07.2013 / Мальцева Н. В., Власов Е. А., Постнов А. Ю., Вишневецкая Т. А., Шигорин Д. М., Ислентьев Д. В. 7 с.
17. *Патент № 2470708.* Российская Федерация, С2. Способ приготовления катализатора и катализатор окисления и очистки газов: № 2011102737/04: заявл. 25.01.2011: опубл. 27.12.2012 / Мальцева Н. В., Власов Е. А., Постнов А. Ю., Вишневецкая Т. А., Киришин А. И., Шляго Ю. И., Колодезников В. И., Шигорин Д. М., Разуваева Г. И. 7 с.
18. *Шигорин Д.М., Вишневецкая Т.А., Мальцева Н.В., Лаврищева С.А., Власов Е.А.* Формирование оксидных покрытий на металлических носителях // *Известия СПбГТИ(ТУ)*. 2012. № 14 (40). С. 27–31.