

## Технология керамических высокопористых блочно-ячеистых нанесенных катализаторов с оксидным активным слоем

Е. О. Обухов\*, М. Д. Гаспарян\*, В. Н. Грунский<sup>\*,1</sup>, Е. Ю. Либерман\*,  
С. В. Тищенко\*, М. Г. Давидханова\*

\* Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева,  
Москва, Россия

---

### Аннотация

В статье представлена технология получения керамических высокопористых ячеистых материалов (ВПЯМ) на основе электрокорунда и фарфоровой массы МГ-27, нанесения на них промежуточных активных слоев из  $\gamma$ -оксида алюминия и диоксида церия и каталитически-активных покрытий на основе оксидов марганца, меди и кобальта. Предварительно исследована активность экспериментальных образцов блочно-ячеистых нанесенных катализаторов в реакции окисления монооксида углерода. Для всех синтезированных катализаторов в интервале температур 100–300 °С определена степень конверсии СО в СО<sub>2</sub>.

### Ключевые слова

Керамические высокопористые ячеистые материалы (ВПЯМ), промежуточный активный слой,  $\gamma$ -оксид алюминия, диоксид церия, смешанный оксид кобальта, оксид меди, оксид марганца, каталитическое окисление СО, степень конверсии.

---

### Введение

Монооксид углерода является токсичным продуктом неполного сгорания углеводородного топлива 4-го класса опасности по степени воздействия на организм человека с ПДК в воздухе рабочей зоны 20 мг/м<sup>3</sup> (около 0.0017 %) [1]. Наиболее целесообразным методом очистки от СО воздуха рабочих помещений, выхлопных газов на транспорте и технологических отходящих газов общепризнан процесс его каталитического окисления. На сегодняшний день разработаны многочисленные

каталитические композиции для конверсии СО в СО<sub>2</sub> на основе благородных металлов, оксидов переходных и редкоземельных элементов, перовскитов и т. д., которые традиционно наносятся на гранулированные или сотовые носители [2]. Вышеуказанные материалы различаются не только химическим составом, способами получения, но и температурой «зажигания» катализатора, т. е. температурой начала проявления стабильной активности. В зависимости от решаемых

---

<sup>1</sup> Для переписки  
Email: oxt@muctr.ru

исследовательских или производственных задач можно осуществить выбор композиции с необходимым рабочим температурным интервалом.

В работе [3] отмечено, что наиболее активные катализаторы окисления СО на уровне температуры 200 °С имеют нанесенные композиции типа М/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, где М — Pd, Pt, Au, CuO/CeO<sub>2</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CeO<sub>2</sub>, CuO/MnO<sub>x</sub>;  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — материал носителя; а оксиды церия и марганца играют промотирующую роль. В эту же категорию достаточно низкотемпературных можно отнести известный промышленный катализатор окисления СО — гопкалит, в классическом варианте состоящий из оксидов марганца и меди.

Как правило, катализаторы с металлическим активным слоем являются более низкотемпературными, чем оксидные. В проведенных ранее исследованиях катализаторов нового поколения на основе керамических высокопористых блочно-ячеистых носителей для окисления монооксида углерода был синтезирован катализатор с нанесенным на промежуточный активный слой диоксида церия методом химического осаждения активным металлическим кобальтом [4]. Степень конверсии СО с его применением сравнима с данными для палладиевого катализатора и приближается в условиях эксперимента (концентрации СО 10 г/м<sup>3</sup>, температура 200 °С, расход газа-носителя (50 % об. воздуха + 50 % об. N<sub>2</sub>) 10 л/мин) к 100 %, а стабильная работа обоих начинается с температуры 150 °С. При этом, поскольку CeO<sub>2</sub> обладает собственной каталитической активностью, наблюдался синергетический эффект промежуточного и конечного активных слоев.

В настоящей работе поставлена задача синтезировать катализаторы на основе керамических ВПЯМ с активным слоем, содержащим оксиды церия, кобальта, меди

и марганца, и оценить их активность в процессе окисления монооксида углерода в сравнении с кобальтовым катализатором.

### **Обоснование выбора составов каталитически активных композиций**

Содержащие CeO<sub>2</sub> композиции широко используются в экологическом катализе: окисление СО, селективное окисление СО в токе водорода (PROX-процесс), автомобильные конвекторы (TWC), окисление летучих органических соединений, жидкофазное окисление, топливные элементы (SOFC) и др., что связано с особенностями кристаллической структуры диоксида церия [5].

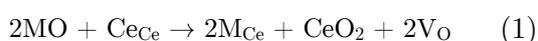
Диоксид церия обладает кубической гранецентрированной решеткой типа флюорита (пространственная группа Fm $\bar{3}$ m). Ионы Ce<sup>4+</sup> расположены в вершинах, тетраэдрические пустоты заняты ионами O<sup>2-</sup>, середина ребер куба и центр образуют так называемые октаэдрические пустоты, благодаря которым решеточный кислород диоксида церия обладает аномально высокой мобильностью. Это свойство позволяет предполагать протекание процесса окисления СО в присутствии CeO<sub>2</sub> по окислительно-восстановительному механизму с повышенной активностью [6].

В результате миграции решеточного кислорода происходит достаточно легкое образование кислородной вакансии и восстановление ионов Ce<sup>4+</sup> на поверхности диоксида церия до состояния Ce<sup>3+</sup>. При этом его флюоритовая структура остается достаточно стабильной при температурах до 400 °С, несмотря на нестехиометричность по кислороду образующихся соединений переменного состава: Ce<sub>11</sub>O<sub>20</sub>, Ce<sub>62</sub>O<sub>112</sub>, Ce<sub>40</sub>O<sub>72</sub>, Ce<sub>39</sub>O<sub>70</sub>, Ce<sub>29</sub>O<sub>52</sub>, Ce<sub>19</sub>O<sub>34</sub>, Ce<sub>9</sub>O<sub>16</sub> и Ce<sub>7</sub>O<sub>12</sub> [7].

Повышению содержания высокоподвижных форм O<sub>2</sub>, а также их мобильности, способствует допирование диоксида церия ионами d- и f-элементов с

образованием твердых растворов с флюоритоподобной кристаллической структурой. При выборе допантов используют соединения, имеющие близкое кристаллическое строение.

Различие в ионных радиусах между допантом и церием не должно превышать 15 %, в противном случае существует область ограниченной растворимости. Если допант имеет степень окисления 2+ или 3+, происходит формирование композиций с различными дефектами по следующим схемам:



где М — двух- или трехвалентный катион,  $Ce_{Ce}$  — катион церия в позиции церия в кристаллической решетке,  $M_{Ce}$  — катион допанта в кристаллической решетке  $CeO_2$ ,  $V_O$  — вакансия [8]. Наибольший интерес представляют церийсодержащие системы, включающие Mn, Cu и Co.

Высокая каталитическая активность бинарной системы  $MnO_x-CeO_2$  обусловлена образованием дефектной структуры, а именно флюоритоподобных твердых растворов  $Mn_xCe_{1-x}O_2$ , в процессе формирования которых происходит генерирование дефектов и анионных вакансий, способствующих повышению подвижности кислорода в кристаллической решетке благодаря редокс-превращениям  $Mn^{4+}/Mn^{3+}$  и  $Ce^{3+}/Ce^{4+}$ , OSC и, как следствие, росту каталитической активности. Марганецсодержащие каталитические системы применяются в сочетании с другими элементами, такими как Cu, Co, Ni и La, для образования манганитов, которые очень активно окисляют CO [9].

Катализаторы  $CuO/CeO_2$  также рассматриваются как перспективные катализаторы удаления CO из загрязненного воздуха при температурах ниже 20 °С, что обусловлено исключительной кислородной

накопительной способностью (OSC) композиции [3].

Легирование смешанного оксида  $Co_3O_4$  диоксидом церия способствует повышению активности чистого оксида кобальта. Наиболее высокое значение активности наблюдается для катализатора 20 %  $CeO_2/Co_3O_4$ . По-видимому, модифицирование диоксидом церия приводит к снижению температуры перехода  $Co^{3+}/Co^{2+}$ , а также повышает устойчивость катализатора к дезактивации водой. Катализаторы  $CeO_2/Co_3O_4$  обеспечивают полную конверсию CO при 110 °С в течение не менее 140 часов, в то время как  $Co_3O_4$  или механическая смесь  $Co_3O_4$  и  $CeO_2$  дезактивируется через 2 часа непрерывной работы [3].

Сильное взаимодействие между высокодисперсными активными центрами  $Co^{2+}$  и экспонированным  $Ce^{3+}$  на поверхности носителя  $CeO_2$  приводит к образованию окислительно-восстановительного цикла  $Ce^{4+}/Co^{2+} \leftrightarrow Ce^{2+}/Co^{3+}$ , что объясняет высокую каталитическую активность данной композиции [10].

### Синтез оксидных катализаторов окисления CO на основе керамических ВПЯМ

Синтез высокопористой блочно-ячеистой основы катализаторов проводили известным методом дублирования структуры полимерной матрицы из открытоячеистого пенополиуретана (ППУ) путем пропитки его керамическим шликером с последующей высокотемпературной обработкой [11, 12].

Плотность пор исходного ППУ составляла 30 ppi. Шликер состоял из наполнителя — электрокорунда марки F 600 и высокоглиноземистой фарфоровой массы МГ-27 в качестве основного связующего в массовом соотношении 50:50. Масса МГ-27 содержит 51.2 % масс.  $Al_2O_3$ , 41.2 %  $SiO_2$  и минимальное количество стеклообразующих оксидов Ca, Mg, Na и K (суммарно

< 0.5 % масс.). Такой состав «фарфоровых» ВПЯМ является таким же высокопрочным (предел прочности на сжатие до 3.4 МПа) и, в то же время, более технологичным, чем состав, представленный в работе [13], так как не требует введения в связующее спекающих и модифицирующих добавок, а временной технологической связкой является дистиллированная вода.

Высокотемпературный обжиг ВПЯМ после пропитки шликером, отжима и сушки при температуре 120 °С проводили в лабораторной печи VP 70/17 с выдержкой при температурах 660 °С (деструкция и удаление ППУ) и 1350 °С (спекание массы МГ-27). Скорость нагрева до 660 °С составляла не более 0.8 °С/мин, далее ~3 °С/мин.

На рисунке 1 показана микроструктура перемычки образца фарфоровых ВПЯМ.

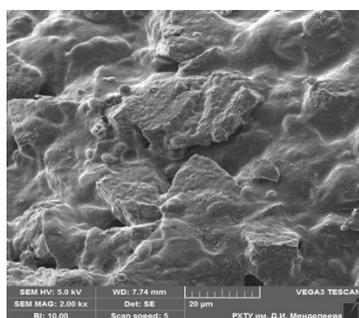


Рисунок 1 — SEM-фотографии поверхности перемычки образца фарфоровых ВПЯМ

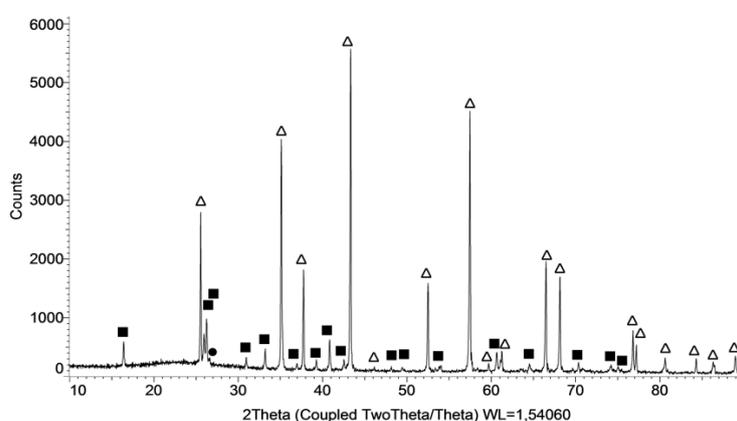


Рисунок 2 — Фазовый состав образца фарфоровых ВПЯМ: Δ - корунд ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), ■ — муллит ( $3 \text{ Al}_2\text{O}_3 \times 2 \text{ SiO}_2$ )

На снимке можно видеть зерна наполнителя исходного размера (20–25 мкм) и частицы связующего размером до 10 мкм.

На рисунке 2 приведена дифрактограмма образца фарфоровых ВПЯМ. Фазовый состав материала представлен корундом (76 %), синтезированным при спекании муллитом ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  — 23 %) и следовыми количествами кварца (< 1 %). Далее на полученную керамическую основу наносятся методом последовательной пропитки и термообработки два промежуточных активных слоя. Первый слой состоит из базового при синтезе катализаторов компонента –  $\gamma$ -оксида алюминия (первичный носитель); второй слой — диоксид церия или твердый раствор замещения  $\text{Mn}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_2$  на основе кристаллической решетки  $\text{CeO}_2$  (вторичный носитель).

Последняя стадия синтеза катализаторов — нанесение на носитель каталитически активного покрытия.

Нанесение первичного активного слоя, развивающего поверхность ВПЯМ, проводят по традиционной методике последовательными процессами пропитки водным раствором алюмозоля с содержанием 12 % масс.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , стабилизированного ионами  $\text{NO}_3^-$ , и термообработки при температуре не выше 500 °С.

Методика получения вторичного носителя и собственно катализаторов конечного заданного состава заключается в проведении аналогичных процессов пропитки и термообработки с использованием выбранного прекурсора активного компонента в определенном температурном режиме.

Прекурсором активного диоксида церия являлся раствор соли  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  с концентрацией 0.5 моль/л. Пропитанные образцы сушили при температуре 100–120 °С в течение 30 минут. Далее помещали в предварительно нагретую до 100 °С электропечь. Максимальная температура прокаливания со скоростью нагрева 3 °С/мин составила 600 °С с выдержкой в течение 2 часов.

Для получения бикомпонентного каталитического покрытия в системе  $\text{CeO}_2\text{-MnO}_x$  пропиточный раствор готовили из смеси нитратов церия (III) и марганца (III) с концентрацией 0.5 моль/л, взятых в объемном соотношении 4:1.

В качестве прекурсоров оксидов меди и кобальта использовали также растворы их нитратов с концентрацией 0.5 моль/л. После пропитки нитратом меди образцы прокаливали при температуре 600 °С в течение 2 часов, а после импрегнирования

нитратом кобальта прокаливание проводили при температуре 400 °С в течение 2 часов.

Для проведения испытаний по определению каталитической активности синтезированы образцы нанесенных оксидных катализаторов на основе фарфоровых ВПЯМ с различным активным слоем. Их физико-механические характеристики, а также состав и содержание активных композиций приведены в таблице 1.

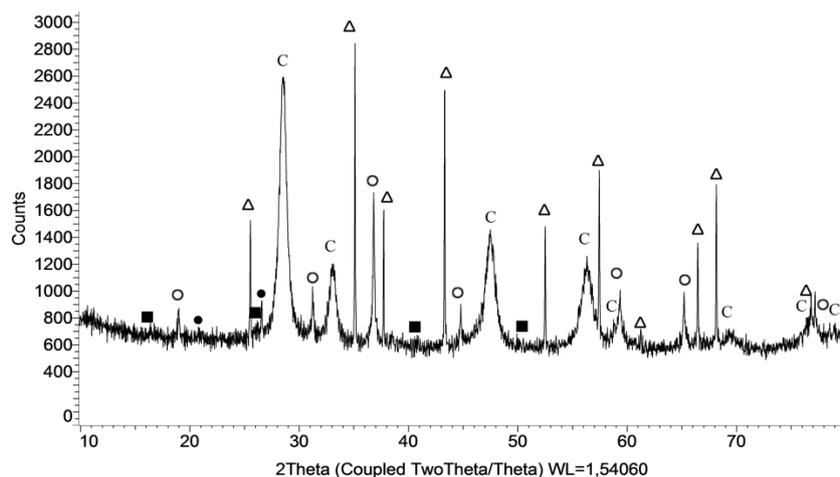
Плотность пор всех образцов соответствует плотности пор исходного ППУ и составляет 30 ppi (число пор на линейный дюйм); габаритные размеры: диаметр  $50 \pm 1$  мм, высота  $50 \pm 1$  мм; объем каталитического слоя (одного блока) —  $98,1 \text{ см}^3$ ; доступная внешняя объемная поверхность:  $1300\text{--}1400 \text{ м}^2/\text{м}^3$ .

На рисунках 3 и 4 приведены результаты определения фазового состава кобальт-цериевого и медно-цериевого катализаторов (образцы № 1 и 4).

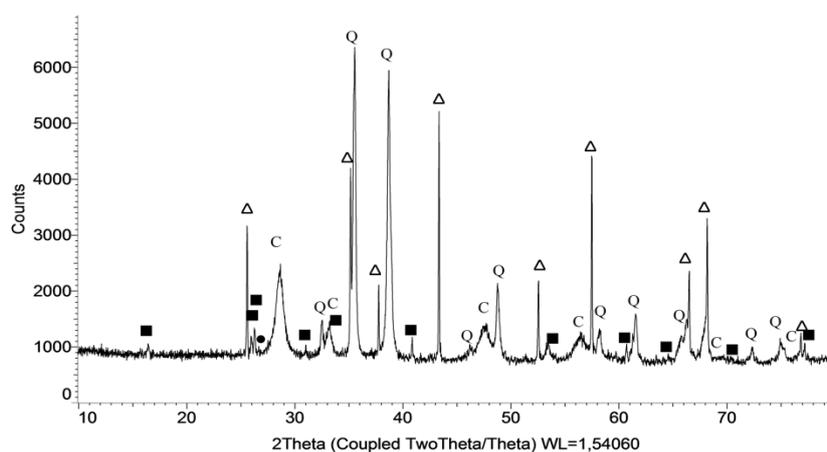
Кроме корунда и муллита (материалы керамической основы) на обоих дифрактограммах подтверждается присутствие церианита ( $\text{CeO}_2$ ) с кубической флюоритной решеткой, а также смешанного оксида кобальта  $\text{Co}_3\text{O}_4$  и тенорита ( $\text{CuO}$ ), соответственно.

**Таблица 1** — Физико-механические характеристики синтезированных катализаторов

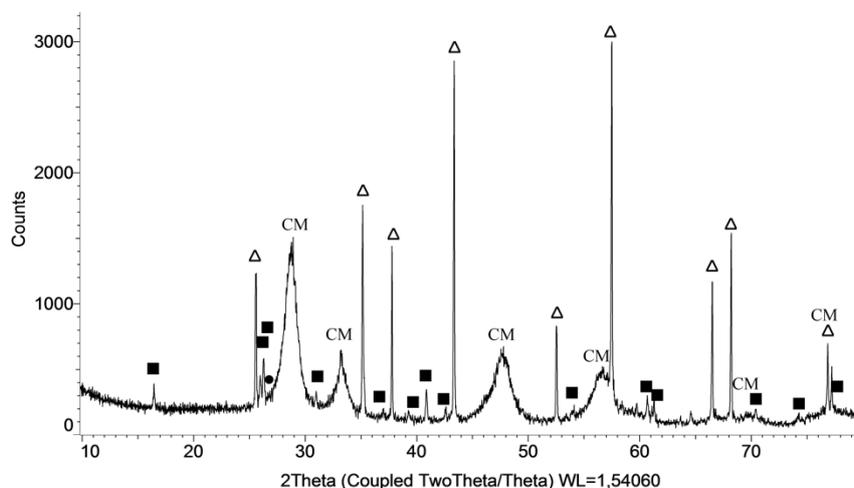
№ образца	Состав и содержание активного слоя, % масс.	Масса, г	Средняя плотность, г/см <sup>3</sup>	Общая пористость, %	Предел прочности при сжатии, МПа
1	$6.8\text{Co}_3\text{O}_4/28\text{CeO}_2/9.2\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	58.2	0.59	82.1	3.5
2	$1.3\text{MnO}_x/9.2\text{CeO}_2/9.1\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	44.3	0.45	84.1	3.2
3	$14\text{CuO}/10\text{CeO}_2 \cdot \text{MnO}_x/9\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	48.4	0.49	83.4	3.4
4	$15.6\text{CuO}/13\text{CeO}_2/9.4\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	54.9	0.56	82.8	3.5
5	$3.6\text{Co}_3\text{O}_4/3.2\text{MnO}_x/9.6\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	41.9	0.43	85.1	3.2
6	$14.5 \text{Ce}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_x/9.7\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	45.7	0.47	83.6	3.3



**Рисунок 3** — Дифрактограмма образца катализатора  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{ВПЯМ}$ :  
 $\Delta$  — корунд ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ),  $\blacksquare$  — муллит ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \times 2\text{SiO}_2$ ), C — церианит ( $\text{CeO}_2$ ), O —  $\text{Co}_3\text{O}_4$



**Рисунок 4** — Дифрактограмма образца катализатора  $\text{CuO}/\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{ВПЯМ}$ :  
 $\Delta$  — корунд ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ),  $\blacksquare$  — муллит ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \times 2\text{SiO}_2$ ), C —  $\text{CeO}_2$ , Q — тенорит ( $\text{CuO}$ )



**Рисунок 5** — Дифрактограмма образца катализатора  $\text{Ce}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_x/9.7\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{ВПЯМ}$ :  
 $\Delta$  — корунд ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ),  $\blacksquare$  — муллит ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \times 2\text{SiO}_2$ ), CM — твердый раствор  $\text{Ce}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{O}_{(2-d)}$

На рисунке 5 приведена дифрактограмма образца № 6, на которой присутствуют фазы корунда, муллита и церий-марганцевого твердого раствора.

Рассчитанный по данным РФА состав последнего описывается формулой  $Ce_{0.784}Mn_{0.216}O_x$ . Таким образом подтверждается его образование при термообработке керамического носителя смесью растворов нитратов церия и марганца.

Также твердые растворы общего состава  $Ce_{(1-x)}Mn_xO_{(2-d)}$  обнаружены на дифрактограммах образцов № 2 и 4.

### Оценка активности синтезированных оксидных катализаторов

Предварительные исследования каталитической активности проводились на специализированном сорбционно-каталитическом стенде.

Газовый поток формируется через электронные расходомеры El-flow в узле смешения из баллона со смесью (0.5%CO+N<sub>2</sub>), концентратора кислорода с

чистотой более 97 % и компрессора (в случае окисления кислородом воздуха).

Предварительно подогретая до температуры эксперимента газовая смесь заданного состава поступает в реактор с испытуемым образцом катализатора, установленный в трубчатой электропечи с терморегулятором. Проба газа после реактора через ротаметр поступает для регистрации в газоанализатор «Каскад-Н 62.2». Эксперименты проводились при начальной концентрации CO ~0.01-0.08 % об. (0.11–0.84 г/м<sup>3</sup>) и расходе газа-окислителя 3–12 л/мин.

За меру каталитической активности принимали степень конверсии CO в CO<sub>2</sub>, которая рассчитывалась по уравнению:

$$x_a = (C_0 - C_k) / C_0 \quad (3)$$

где  $x_a$  — степень конверсии,  $C_0$  и  $C_k$  — начальная и конечная концентрации CO.

Результаты экспериментов приведены в таблице 2.

**Таблица 2** — Результаты определения активности катализаторов

№ и состав образца	Температура, °С	Расход O <sub>2</sub> (воздуха), л/мин	Расход газовой смеси (0.5%CO+N <sub>2</sub> ), мл/мин	C <sub>0</sub> , г/м <sup>3</sup>	C <sub>к</sub> , г/м <sup>3</sup>	x <sub>а</sub> , %
1 Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> / CeO <sub>2</sub> / γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / ВПЯМ	100	6	360	0.32	0.08	75.00
	150	6	360	0.32	0.01	96.88
	150	3	180	0.32	0.00	100.00
	150	2	120	0.32	0.01	96.88
	150	6	180	0.15	0.01	93.33
	150	6	120	0.11	0.00	100.00
	100	(6)	360	0.32	0.21	34.38
	150	(6)	360	0.32	0.12	62.50
	200	(6)	360	0.32	0.07	78.13
	250	(6)	360	0.32	0.02	93.75
	300	(6)	360	0.32	0.00	100.00
	300	(3)	180	0.32	0.00	100.00
	300	(12)	720	0.32	0.00	100.00
	300	(6)	180	0.16	0.00	100.00
	300	(6)	240	0.22	0.00	100.00
	300	(3)	360	0.64	0.11	82.81

Продолжение таблицы 2

№ и состав образца	Температура, °С	Расход O <sub>2</sub> (воздуха), л/мин	Расход газовой смеси (0.5%CO+N <sub>2</sub> ), мл/мин	C <sub>0</sub> , г/м <sup>3</sup>	C <sub>к</sub> , г/м <sup>3</sup>	x <sub>а</sub> , %
2 MnOx/ CeO <sub>2</sub> / γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / ВПЯМ	150	6	360	0.32	0.25	21.88
	200	6	360	0.32	0.23	28.13
	250	6	360	0.32	0.22	31.25
	300	6	360	0.32	0.12	62.50
	300	3	180	0.32	0.12	62.50
	300	3	90	0.16	0.01	93.75
	300	1.5	90	0.32	0.02	93.75
3 CuO/ CeO <sub>2</sub> · MnOx/ γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / ВПЯМ	100	6	360	0.32	0.08	75.00
	150	6	360	0.32	0.05	84.38
	200	6	360	0.32	0.04	87.50
	250	6	360	0.32	0.03	90.63
	300	6	360	0.32	0.02	93.75
	300	6	480	0.42	0.03	92.86
	300	3	480	0.84	0.04	95.24
	300	3	360	0.64	0.02	96.88
4 CuO/ CeO <sub>2</sub> / γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / ВПЯМ	100	6	360	0.32	0.03	90.63
	150	6	360	0.32	0.02	93.75
	150	3	180	0.32	0.01	96.88
	200	6	360	0.32	0.01	96.88
	200	3	180	0.32	0.01	96.88
	200	3	360	0.64	0.00	100.00
5 Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> / MnOx/ γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / ВПЯМ	100	6	360	0.32	0.07	78.13
	150	6	360	0.32	0.02	93.75
	200	6	360	0.32	0.01	96.88
	100	3	360	0.64	0.13	79.69
	150	3	360	0.64	0.01	98.44
	200	3	360	0.64	0.00	100.00
6 Ce <sub>0.8</sub> Mn <sub>0.2</sub> Ox/ γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / ВПЯМ	100	6	360	0.32	0.14	56.25
	150	6	360	0.32	0.18	43.75
	200	6	360	0.32	0.13	59.38
	250	6	360	0.32	0.12	62.50
7* Co/CeO <sub>2</sub> / γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / ВПЯМ	100	6	360	0.32	0.02	93.75
	150	3	180	0.32	0.01	96.88
	200	6	360	0.32	0.00	100.00

\* образец катализатора № 7 получен восстановлением образца № 1 в токе водорода в смеси с аргоном при температуре 400 °С в течение 3 ч.

**Таблица 3** – Определение активности катализатора  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{ВПЯМ}$

Температура, °С	Расход $\text{O}_2$ , л/мин	Расход газовой смеси ( $0.5\%\text{CO}+\text{N}_2$ ), л/мин	$\text{C}_0$ , г/м <sup>3</sup>	$\text{C}_k$ , г/м <sup>3</sup>	$x_a$ , %
100	0.4	1.6	3.83	3.30	13.84
150	0.4	1.6	3.83	0.37	90.34
200	0.4	1.6	3.83	0.03	99.22

Для образца катализатора № 1 проведен дополнительный эксперимент с повышенной концентрацией СО. Результаты приведены в таблице № 3.

### Заключение

Наибольшую активность из исследованных катализаторов в процессе окисления монооксида углерода в условиях эксперимента показали кобальт-цериевый (№ 1) и медно-цериевый (№ 4) катализаторы. В соответствии с [3] они отвечают критерию низкотемпературных со 100 %-й конверсией СО при температурах не выше 200 °С, а при 150 °С стабильно работают с конверсией на уровне 97 %.

Кроме того, катализатор  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{ВПЯМ}$  активно работает при окислении монооксида углерода кислородом воздуха начиная с 200 °С и заканчивая 100 %-ной конверсией СО при температуре 200 °С. Катализатор позволяет достигать практически полного окисления (99.22 %) монооксида углерода с повышенной концентрацией 3.83 г/м<sup>3</sup>. Катализатор с восстановленным в токе водорода из смешанного оксида металлическим кобальтом (№ 7) не только показал 100 %-ю конверсию СО при температуре 200 °С, но и начало стабильной работы при наименьшей температуре 100 °С. Тем самым подтверждается положение о большей активности металлических катализаторов, чем оксидных, при равной температуре, и тот факт, что первые являются более низкотемпературными.

Однако, рассматривая в целом класс катализаторов окисления монооксида

углерода на основе керамических ВПЯМ с точки зрения их промышленного применения, перспективными можно считать оба типа катализаторов. При несколько меньшей активности оксидные катализаторы не требуют дополнительной технологической стадии восстановления, а активный слой металлических катализаторов со временем частично окисляется.

*Физико-химические исследования образцов катализаторов проводились на оборудовании центра коллективного пользования (ЦКП) РХТУ им. Д.И. Менделеева.*

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. ГОСТ 12.1.005-88. Воздух рабочей зоны. Общие санитарно-гигиенические требования. 31 с.
- [2]. Крылов О. В. Гетерогенный катализ. М.: ИКЦ «АКАДЕМКНИГА», 2004, 679 с.
- [3]. Royer S., Duprez D. Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide over Transition Metal Oxides. *ChemCatChem*, 2011, vol. 3, № 1, pp. 24–65.  
DOI: 10.1002/cctc.201000378
- [4]. Обухов Е. О., Спешиллов И. О., Гаспарян М. Д., Ваграмян Т. А., Грунский В. Н. и др. Исследование процесса окисления монооксида углерода на керамических высокопористых блочно-ячеистых катализаторах с кобальтовым активным покрытием. *Огнеупоры и техническая керамика*, 2019, № 4–5, с. 24–28.

- [5]. Иванов В. К., Щербаков А. Б., Баранчиков А. Е., Козик В. В. Нанокристаллический диоксид церия: свойства, получение, применение. Томск: Изд-во Томского ун-та, 2013, 284 с.
- [6]. Yi L., Cun W., Yun G., Guanzhong L., Yanqin W. Effects of surface area and oxygen vacancies on ceria in CO oxidation: Differences and relationships. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2010, vol. 316, pp. 59–64. DOI: 10.1016/j.molcata.2009.09.022
- [7]. Trovarelli A., Llorca J. Ceria Catalysts at Nanoscale: How Do Crystal Shapes Catalysis. *ACS Catalysis*, 2017, vol. 7, pp. 4716–4735. DOI: 10.1021/acscatal.7b01246
- [8]. Иванова А. И. Физико-химические и каталитические свойства систем на основе CeO<sub>2</sub>. *Кинетика и катализ*, 2009, т. 50, № 6, с. 831–849.
- [9]. Shi L., Chu W., Qu F., Luo S. Low-temperature catalytic combustion of methane over MnO<sub>x</sub> – CeO<sub>2</sub> mixed oxide catalysts. *Catalysis Letters*, 2007, vol. 113, № 1–2, pp. 59–64. DOI: 10.1007/s10562-006-9012-6
- [10]. Sui C, Xing L, Cai X, Wang Y, Zhou Q, Li M. Co-Supported CeO<sub>2</sub> Nanoparticles for CO Catalytic Oxidation: Effects of Different Synthesis Methods on Catalytic Performance. *Catalysts*, 2020, vol. 10, № 2, p. 243. DOI: 10.3390/catal10020243
- [11]. Анциферов В. Н., Беклемышев А. М., Гилев В. Г., Порозова С. Е., Швейкин Г. П. Проблемы порошкового материаловедения. Часть II. Высокопористые проницаемые материалы. Екатеринбург: УрО РАН, 2002, 262 с.
- [12]. Грунский В. Н., Беспалов А. В., Гаспарян М. Д., Стародубцева О. В., Лукин Е. С. Высокопористые проницаемые ячеистые керамические материалы с использованием шликера на основе алюмосиликатных связующих. *Огнеупоры и техническая керамика*, 2012, № 4–5, с. 45–48.
- [13]. Лукин Е. С., Попова Н. А., Гаспарян М. Д. и др. Состав шихты для высокопористого керамического материала с сетчато-ячеистой структурой / Патент РФ № 2525396. Оpubл. 10.08.2014, Бюл. № 22.

**Обухов Евгений Олегович** — ассистент, кафедра Общей химической технологии, Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева (Российская Федерация, 125047, Москва, Миусская площадь, д. 9).

**Гаспарян Микаэл Давидович** — д-р техн. наук, профессор, профессор кафедры Общей химической технологии, Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева (Российская Федерация, 125047, Москва, Миусская площадь, д. 9).

**Грунский Владимир Николаевич** — д-р техн. наук, профессор, заведующий кафедрой Общей химической технологии, Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева (Российская Федерация, 125047, Москва, Миусская площадь, д. 9).

**Либерман Елена Юрьевна** — д-р хим. наук, доцент, кафедра Технологии неорганических веществ и электрохимических процессов, Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева (Российская Федерация, 125047, Москва, Миусская площадь, д. 9).

**Тищенко Сергей Васильевич** — ведущий инженер, кафедра Общей химической технологии, Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева (Российская Федерация, 125047, Москва, Миусская площадь, д. 9).

**Давидханова Мария Григорьевна** — канд. техн. наук, доцент, доцент кафедры Общей химической технологии, Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева (Российская Федерация, 125047, Москва, Миусская площадь, д. 9).

## Technology of ceramic highly porous block-cellular deposited catalysts with an oxide active layer

**E. O. Obukhov<sup>\*</sup>, M. D. Gasparyan<sup>\*</sup>, V. N. Grunsky<sup>\*,1</sup>, E. Yu. Liberman,  
S. V. Tischenko, M. G. Davidkhanova**

*<sup>\*</sup> Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia*

---

### **Abstract**

The article presents a technology for producing ceramic highly porous cellular materials (HPCM), based on electrocorundum and porcelain mass MG-27, applying intermediate active layers of  $\gamma$ -alumina and cerium dioxide to them and catalytically active coatings based on manganese, copper and cobalt oxides. The activity of experimental samples of block-cellular deposited catalysts in the oxidation reaction of carbon monoxide has been preliminarily studied. For all synthesized catalysts in the temperature range of 100-300 °C. The degree of conversion of CO to CO<sub>2</sub> has been determined.

### **Keywords**

Ceramic high-porous cellular materials (HPCM), intermediate active layer,  $\gamma$ -aluminum oxide, cerium dioxide, mixed cobalt oxide, copper oxide, manganese oxide, catalytic oxidation of CO, degree of conversion.

---

### **REFERENCES**

- [1]. GOST 12.1.005-88. *Vozdukh rabochei zony. Obshchie sanitarno-gigienicheskie trebovaniia. [State standard 12.1.005-88. Work area air. General sanitary and hygienic requirements]* 31 p. (In Russ.)
- [2]. Krylov O. V. *Geterogennyi kataliz. [Heterogeneous catalysis]*. Moscow: IKTs «AKADEMKNIGA», 2004, 679 p. (In Russ.)
- [3]. Royer S., Duprez D. Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide over Transition Metal Oxides. *ChemCatChem*, 2011, vol. 3, № 1, pp. 24–65.  
DOI: 10.1002/cctc.201000378
- [4]. Obukhov E. O., Speshilov I. O., Gasparian M. D., Vagramian T. A., Grunskii V.N. et al. Issledovanie protsessa okisleniia monoksida ugleroda na keramicheskikh vysokoporistykh blochno-iacheistykh katalizatorakh s kobal'tovym aktivnym pokrytiem [Investigation of the process of carbon monoxide oxidation on ceramic highly porous block-cellular catalysts with a cobalt active coating]. *Ogneupory i tekhnicheskaiia keramika [Refractories and technical ceramics]*, 2019, № 4–5, pp. 24–28. (In Russ.)
- [5]. Ivanov V. K., Shcherbakov A. B., Baranchikov A. E., Kozik V. V. Nanokristallicheski dioksid tseriia: svoistva, poluchenie, primeneniie [Nanocrystalline cerium dioxide: properties, preparation, application] Tomsk:

---

<sup>1</sup> *Corresponding author*  
*Email: oxt@muctr.ru*

Izd-vo Tomckogo un-ta [Publishing House of Tomsk University], 2013, 284 p. (In Russ.)

[6]. Yi L., Cun W., Yun G., Guan-zhong L., Yanqin W. Effects of surface area and oxygen vacancies on ceria in CO oxidation: Differences and relationships. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2010, vol. 316, pp. 59–64.

DOI: 10.1016/j.molcata.2009.09.022

[7]. Trovarelli A., Llorca J. Ceria Catalysts at Nanoscale: How Do Crystal Shapes Catalysis. *ACS Catalysis*, 2017, vol. 7, pp. 4716–4735.

DOI: 10.1021/acscatal.7b01246

[8]. Ivanova A. I. Fiziko-khimicheskie i kataliticheskie svoistva sistem na osnove CeO<sub>2</sub> [Physicochemical and catalytic properties of systems based on CeO<sub>2</sub>]. *Kinetika i kataliz [Kinetics and catalysis]*, 2009, vol. 50, № 6, pp. 831–849. (In Russ.)

[9]. Shi L., Chu W., Qu F., Luo S. Low-temperature catalytic combustion of methane over MnOx – CeO<sub>2</sub> mixed oxide catalysts. *Catalysis Letters*, 2007, vol. 113, № 1–2, pp. 59–64.

DOI: 10.1007/s10562-006-9012-6

[10]. Sui C, Xing L, Cai X, Wang Y, Zhou Q, Li M. Co-Supported CeO<sub>2</sub> Nanoparticles for CO Catalytic Oxidation: Effects of Different Synthesis Methods on Catalytic

Performance. *Catalysts*, 2020, vol. 10, № 2, p. 243.

DOI: 10.3390/catal10020243

[11]. Antsiferov V. N., Beklemyshev A. M., Gilev V. G., Porozova S. E., Shveikin G. P. Problemy poroshkovogo materialovedeniia. Chast' II. Vysokoporistye pronitsaemye materialy [Problems of powder materials science. Part II. Highly porous permeable materials]. Ekaterinburg: UrO RAN [Ural Branch of RAS], 2002, 262 p. (In Russ.)

[12]. Grunskii V. N., Bepalov A. V., Gasparian M. D., Starodubtseva O. V., Lukin E. S. Vysokoporistye pronitsaemye iacheistye keramicheskie materialy s ispol'zovaniem shlikera na osnove aliumosilikatnykh sviazuiushchikh [Highly porous permeable cellular ceramic materials using slip based on aluminosilicate binders]. *Ogneupory i tekhnicheskaja keramika [Refractories and technical ceramics]*, 2012, № 4-5, pp. 45–48. (In Russ.)

[13]. Lukin E. S., Popova N. A., Gasparian M. D. et. al. Sostav shikhty dlia vysokoporistogo keramicheskogo materiala s setchato-iacheistoi strukturoi [The composition of the mixture for a highly porous ceramic material with a mesh-cellular structure] / Patent RF № 2525396. Opubl. 10.08.2014, Biul. № 22. [RF patent № 2525396 Publ. 08/10/2014, Bulletin № 22] (In Russ.)

**Obukhov E. O.** — Assistant, Department of General Chemical Technology, Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (Miuskaya square, 9, Moscow, 125047, Russian Federation).

**Gasparyan M. D.** — Dr. Sc. (Eng.), Professor, Department of General Chemical Technology, Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (Miuskaya square, 9, Moscow, 125047, Russian Federation).

**Grunskiy V. N.** — Dr. Sc. (Eng.), Head of Department of General Chemical Technology, Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (Miuskaya square, 9, Moscow, 125047, Russian Federation).

**Liberman E. Yu.** — Dr. Sc. (Chem.), Assoc. Professor, Department of Technology of inorganic substances and electrochemical processes, Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (Miuskaya square, 9, Moscow, 125047, Russian Federation).

**Tischenko S. V.** — Leading Engineer, Department of General Chemical Technology, Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (Miuskaya square, 9, Moscow, 125047, Russian Federation).

**Davidkhanova M. G.** — Cand. Sc. (Eng.), Assoc. Professor, Department of General Chemical Technology, Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (Miuskaya square, 9, Moscow, 125047, Russian Federation).

**Просьба ссылаться на эту статью следующим образом:**

Технология керамических высокопористых блочно-ячеистых нанесенных катализаторов с оксидным активным слоем / Е. О. Обухов, М. Д. Гаспарян, В. Н. Грунский, Е. Ю. Либерман, С. В. Тищенко, М. Г. Давидханова // Промышленные процессы и технологии. 2023. Т. 3. № 1(8). С. 56 – 68.

DOI: 10.37816/2713-0789-2023-3-1(8)-56-68

**Please cite this article as:**

Obukhov E. O., Gasparyan M. D., Grunskiy V. N., Liberman E. Yu., Tischenko S. V., Davidkhanova M. G. Technology of ceramic highly porous block-cellular deposited catalysts with an oxide active layer. Industrial processes and Technologies, 2023, vol. 3, no. 1(8). pp. 56 – 68.

DOI: 10.37816/2713-0789-2023-3-1(8)-56-68