

УДК 541.128.:660743; 541.128.13:69794

**ТКАНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ
НА ОСНОВЕ КЕРАМИЧЕСКИХ НИТЕЙ
ДЛЯ ОЧИСТКИ ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ**

Р.Ф. ВИТКОВСКАЯ, Г.К. ГИЗДАТУЛЛИНА, С.В. ПЕТРОВ

(Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна)

Проблема поиска новых эффективных катализаторов окислительной деструкции токсичных органических веществ и оксида углерода в газовых выбросах автотранспорта и предприятий остается очень актуальной [1], [2]. В качестве катализаторов

такого типа используются металлы переменной валентности и их соединения, обычно нанесенные на металлическую или керамическую подложку [3]...[5]. Это позволяет использовать тонкие каталитические слои, имеющие заданную геометрию

ческую конфигурацию. Наиболее часто используются инертные жаропрочные оксидно-силикатные подложки с добавками оксида алюминия [6].

В качестве объекта исследования нами были выбраны тканые сетки из комплексных жаропрочных кварцевых нитей [7]...[9], полученные по расплавной технологии на АО "Стекловолокно". Подобные сетки удобны в монтаже и использовании, обладают крайне низким гидродинамическим сопротивлением, долговечны и прочны.

Для получения активного слоя на керамической матрице использован метод пропитки носителя растворами солей металлов с последующей термической обработкой для получения оксидов.

Процесс получения катализатора проводили в несколько стадий:

- удаление замасливателя методом предварительной термообработки стеклоткани;

- однократная пропитка растворами нитратов соответствующих металлов или их смесей, сушка в струе теплого воздуха;

- термообжиг материала при 500...800°C.

При термообжиге происходит разложение солей металлов до соответствующих оксидов по схеме: $Me(NO_3)_n \xrightarrow{(t, ^\circ C)} MeO_{n/2} + n NO_2 + 1/4 n O_2$.

Нижние слои оксида, вероятно, частично включаются в структуру кварцевого стекла с образованием прочной связи оксид – подложка.

Для изучения каталитической активности использована газовоздушная смесь, содержащая 1 % CO, O₂ и N₂ с объемной скоростью 80000 ч⁻¹.

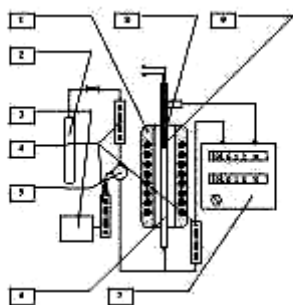


Рис. 1

Эксперименты выполнялись на лабораторной установке по изучению активности волокнистого катализатора в реакции окисления CO, представленной рис. 1.

Исходная смесь подается компрессором 3 в смеситель 5. Оттуда часть смеси направляется в блок-анализатор CO – 7, а другая часть направляется в термостатируемый трубчатый реактор 6, помещенный в печь 1. В трубчатый реактор, снабженный термопарой для измерения температуры, 8 помещается волокнистый катализатор 9. Смесь после реактора также направляется в блок-анализатор 7.

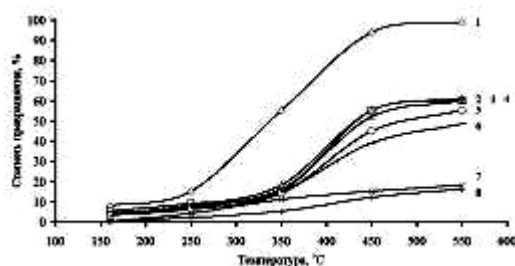


Рис. 2

Как показывают литературные данные и наши эксперименты, сильное влияние на каталитическую активность оказывает состав слоя. Например, на рис. 2 показана активность образцов, содержащих оксиды различных металлов, при этом активность уменьшается в ряду: Co > (Ni, Cu, Mn) > Fe > Cr > Zr > Zn; кривая 1 – Co; 2 – Ni; 3 – Cu; 4 – Mn; 5 – Fe; 6 – Cr; 7 – Zr; 8 – Zn.

Полученные результаты свидетельствуют о перспективности использования кобальтсодержащего катализатора для окисления окиси углерода. В связи с этим был проведен ряд испытаний с кобальтсодержащим катализатором и изучено влияние температуры термообжига волокна на его дальнейшую каталитическую активность.

Результаты испытаний каталитической активности нескольких оксидно-кобальтовых образцов приведены на рис. 3 – зависимость степени превращения CO на кобальтсодержащем катализаторе от температуры при различной температуре предварительной термообработки исходного

волокна: 1 – 100°C; 2 – 200°C; 3 – 300°C; 4 – 400°C; 5 – 500°C; 6 – 600°C; 7 – 700°C.

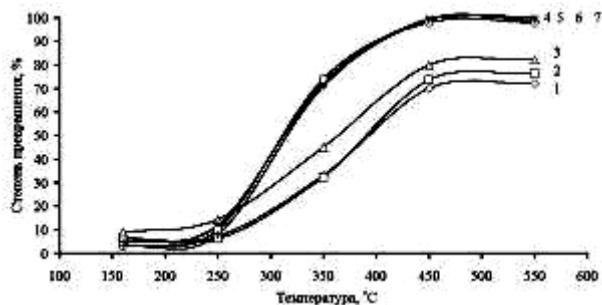


Рис. 3

Из рис. 3 видно, что полученные образцы являются эффективными катализаторами окисления окиси углерода.

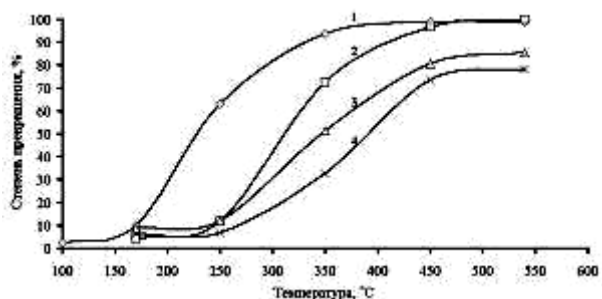


Рис. 4

Для увеличения активности можно использовать в качестве промоторов добавки оксидов других металлов. Для примера на рис. 4 приведены температурные кривые степени превращения CO для слоев, содержащих различные комбинации наиболее активных металлов (кривая 1 – Co, Cu, Ni; 2 – Co, Cu; 3 – Co, Ni; 4 – Cu, Ni). Все образцы получены однократным действием растворов соответствующих солей концентрацией 5% по каждому из ионов металлов.

Активность сравниваемых образцов уменьшается в ряду: (Co + Cu + Ni) > (Co+Cu) > (Co+Ni) > (Cu+Ni). Образец, содержащий кобальт, медь и никель, позволяет получить ту же величину степени превращения при температурах примерно на 100 °C ниже, чем, например, чисто кобальтсодержащий катализатор.

Последовательная пропитка и сушка тремя растворами, содержащими разные ионы металлов, не дает эффекта промоти-

рования. Эксперимент показывает, что в этом случае каталитическая активность соответствует активности самого верхнего слоя, кроме того, за счет утолщения слоев их механическая прочность уменьшается. Вероятно, в химических превращениях участвует только верхний оксидный слой.

Полученный каталитический материал перспективен при очистке промышленных выбросов и продуктов сгорания топлива передвижных установок от оксида углерода.

ВЫВОДЫ

1. Тканые сетки на основе керамических нитей могут быть использованы в качестве матрицы для активного каталитического слоя на основе оксидов металлов для очистки газовых выбросов от органических загрязнителей и оксида углерода.

2. Метод нанесения каталитического слоя на подложку из керамических нитей заключается в предварительной термообработке стеклоткани, однократной пропитке водными растворами нитратов металлов переменной валентности, сушке и прокаливании.

3. Каталитическая активность в реакции окисления CO для каталитических сеток, содержащих различные металлы, уменьшается в ряду: Co > (Ni, Cu, Mn) > Fe > Cr > Zr > Zn. Сетки, на которые нанесены смеси оксидов нескольких металлов, могут проявлять еще большую каталитическую активность; активность таких катализаторов уменьшается в ряду: (Co+Cu+Ni) > (Co+Cu) > (Co+Ni) > (Cu+Ni). Каталитическую активность в реакции окисления окиси углерода формирует только тонкий поверхностный слой оксидной пленки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Катализаторы очистки газовых выбросов промышленных предприятий и транспорта / Сост. М.Л. Донских // Аннотационный указатель изобретений 1981-1987. – Новосибирск: ГПНТБ СО АН СССР, 1988.

2. Степанова Л.П. Катализаторы очистки газовых выбросов промышленных предприятий и транспорта / Сост. Л.П. Степанова, З.С. Аршинская

//Аннотационный указатель изобретений 1989-1992. – Новосибирск: ГПНТБ СО АН СССР, 1995.

3. *Чистяков С. И.* Катализаторы, содержащие комплексы металлов на носителях / Отв. ред. Зырянова Р. М. //Отечественная и иностранная литература за 1966 – I полугодие 1980 гг. – Новосибирск: ГПНТП, 1980.

4. Каталитические и адсорбционные свойства металлов VIII группы / Редколлегия Д. В. Сокольский и др. //Сб. статей. – Алма-Ата: Наука, 1980.

5. *Крылов О.В., Киселев В.Ф.* Адсорбция и катализ на переходных металлах и их оксидах. – М.: Химия, 1981.

6. *Гарджикусумов В. С. и др.* Катализаторы окисления оксида углерода в диоксид на основе алкилированных алюминиевых сплавов. – Баку, 1990.

7. *Барелко В.В., Хрущ А.П., Черашев А.Ф.* Каталитические системы на основе стекловолокнистых тканых матриц, легированных металлами, в реак-

циях окисления углеводородов и восстановления оксидов азота // Кинетика и катализ. – 2000, №5, т. 41. С.719...727.

8. *Симонова Л.Г. и др.* Катализаторы на основе стекловолокнистых носителей. Физико-химические свойства кремнеземных катализаторов на стекловолокнистых носителях // Кинетика и катализ. – 2001, №5, т.42. С.762...772.

9. *Бальжинимаев Б.С. и др.* Катализаторы на основе стекловолокнистых носителей. Адсорбционные и каталитические свойства Pt и Pd, нанесенных на стекловолокнистые носители в реакции селективного гидрирования ацетиленовых углеводородов // Кинетика и катализ. – 2002, №4, т.43. С.586...594.

Рекомендована кафедрой инженерной химии и промышленной экологии. Поступила 26.11.07.