

СОРБЦИОННО-КАТАЛИТИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ДЛЯ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ NO_x, CO, C_xH_y В ВОЗДУХЕ

*И.В. Кумпаненко, А.В. Роцин, И.Д. Эпинатьев,
А.В. Блошенко, Н.А. Иванова*

Учреждение Российской академии наук
Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН
Отдел проблем химической безопасности

Разработаны методы синтеза сорбционно-каталитических материалов на основе оксидов переходных металлов для нейтрализации NO_x, CO, C_xH_y в воздухе. С помощью разработанных методов синтезированы 135 образцов катализаторов на основе оксидов MnO₂, CuO, Co₂O₃, Ag₂O, нанесенных на 3 типа неорганических носителей и 6 типов ионообменных смол. Для синтезированных образцов катализаторов проведены измерения каталитической активности импульсным методом. Сравнение полученных данных показало, что наибольшей активностью обладают две системы катализаторов со следующим составом оксидов переходных металлов, нанесенных на поверхность: (I) MnO₂ – 50%, CuO – 30%, Co₂O₃ – 15%, Ag₂O – 5% и (II) MnO₂ – 60%, CuO – 40%.

Ключевые слова: сорбционно-каталитические материалы, оксиды переходных металлов, нейтрализация оксидов азота, оксида углерода и углеводородов в воздухе.

Methods of synthesis of sorption-catalytic materials based on transition metals oxides for neutralization of NO_x, CO, C_xH_y in air have been developed. With the help of these methods 135 samples of catalysts based on MnO₂, CuO, Co₂O₃, Ag₂O, applied on 3 kinds of non-organic supports and 6 kinds of ion exchange resins, have been synthesized. By means of pulse method the catalytic activities of these samples have been measured. Comparison of data obtained shows that the highest activity corresponds to two catalytic systems catalysts with the following composition: (I) MnO₂ – 50%, CuO – 30%, Co₂O₃ – 15%, Ag₂O – 5% and (II) MnO₂ – 60%, CuO – 40%.

Keywords: sorption-catalytic materials, transition metals oxides, neutralization of nitrogen oxides, carbon oxide and hydrocarbons in air.

Введение

Целью работы является создание средства коллективной защиты от токсичных компонентов выхлопных и отходящих газов промышленных производств на основе сорбционно-плазмокаталитического устройства, содержащего оксиды переходных металлов. Разрабатываемое средство должно обеспечивать очистку приточной вентиляции помещений в случае забора воздуха в местах его высокого загрязнения NO_x, CO и C_xH_y. Другим применением создаваемого сорбционно-плазмокаталитического устройства может быть его использование в системах очистки от токсичных компонентов выхлопных газов выбрасываемой в атмосферу вентиляционной вытяжки из многоэтажных, наземных и подземных гаражей-стоянок закрытого типа, станций техобслуживания, автодорожных тонн-

нелей, складских помещений и терминалов с заездом внутрь автомобильного транспорта, а также для систем очистки вентиляционных выбросов из производственных помещений различного профиля, в том числе образующихся при проведении сварочных работ в помещениях гаражного типа, станциях техобслуживания и т. п.

Основными загрязняющими веществами, которые содержатся в выхлопных газах двигателей внутреннего сгорания, поступают в атмосферу, попадают в системы вентиляции и концентрация которых существенно превышает ПДК, являются: окись углерода CO, оксиды азота NO_x, углеводороды C_xH_y и другие соединения.

В настоящее время разработано множество методов нейтрализации NO_x, CO, C_xH_y, которые условно можно разделить на «сухие» и «влаж-

ные». При разработке таких методов наибольшее внимание уделялось проблеме селективной доочистки в присутствии избытка кислорода, который обычно реагирует в первую очередь с восстанавливающими агентами типа углеводородов, водорода и СО. Выбор метода восстановления NO_x зависит также от концентрации оксидов азота, температуры (от температуры окружающего воздуха до 1000°C), скорости газопотока и требуемого уровня конверсии. Следовые концентрации NO_x в воздухе наиболее эффективно могут быть очищены адсорбционными методами. Экономия энергии в этих процессах играет ключевую роль, и обычно нерационально охладить или нагреть очищаемый газовый поток до оптимальной температуры реакции именно из-за высоких энергетических затрат. Кроме того следует обратить внимание на возможность образования в ходе реакции побочных нежелательных продуктов (NH_3 , N_2O , цианиды). На рис. 1 представлена диаграмма суще-

ствующих методов нейтрализации NO_x с обозначением их преимуществ и недостатков.

Сравнивая перечисленные методы с учетом их преимуществ и недостатков, можно сделать вывод о том, что для целей данной работы наиболее подходящими являются каталитические методы очистки воздуха от оксидов азота, углевода и углеводородов.

Рассмотрение существующих методов каталитической нейтрализации оксидов азота, углевода и углеводородов показывает, что при разработке систем очистки основное внимание следует уделять каталитическим системам на основе оксидов переходных металлов, позволяющим охватить наиболее широкий интервал рабочих температур, показывающим наилучшие результаты по глубине очистки и являющимся экономически более доступными. Наиболее подходящими являются катализаторы на основе следующих оксидов переходных металлов: MnO_2 , CuO , Co_2O_3 , Ag_2O .

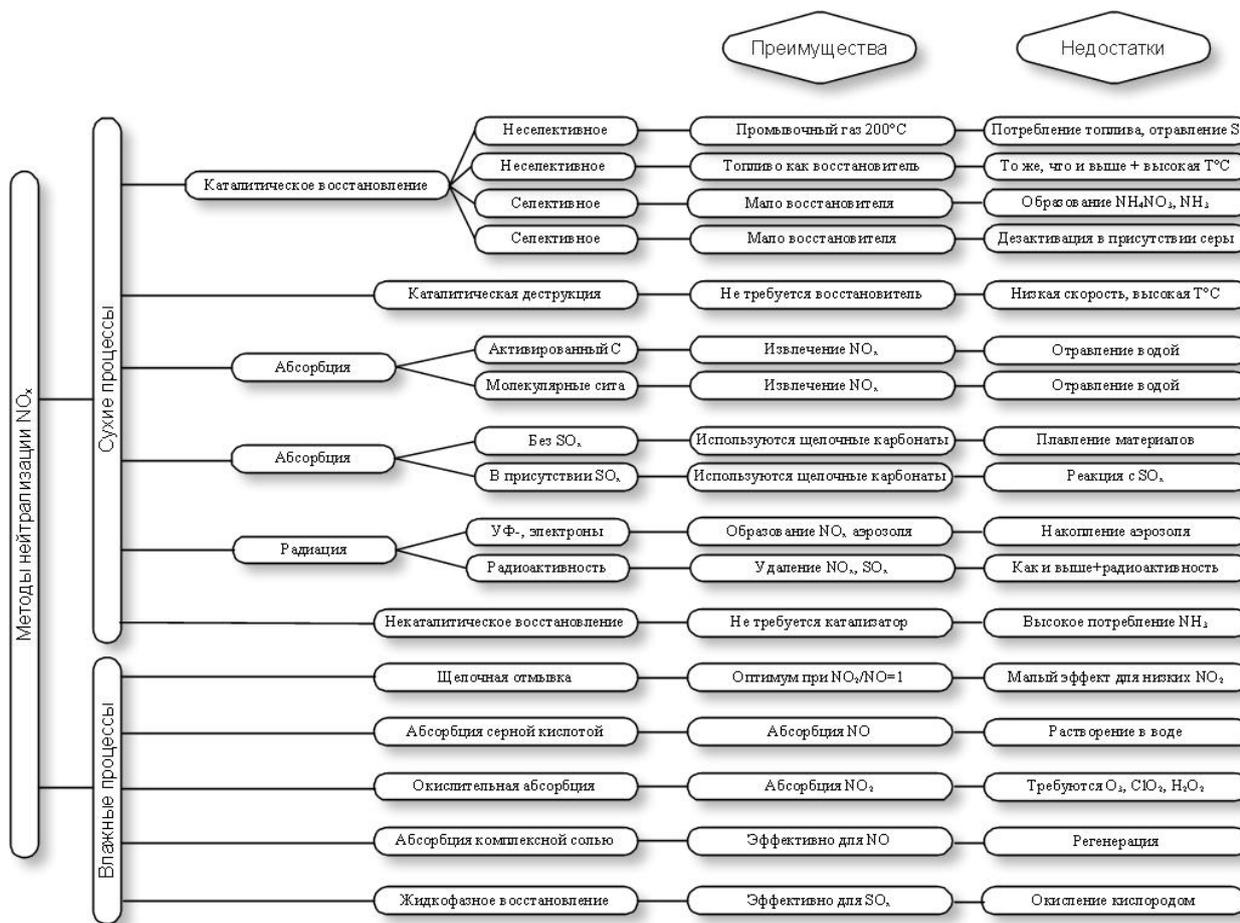


Рис. 1. Диаграмма методов нейтрализации NO_x .

Материалы и методы

Выбор базового метода синтеза сорбционно-каталитических материалов с использованием оксидов переходных металлов. В настоящее время разработан ряд концептуально различных подходов к синтезу сорбционно-каталитических материалов. На практике при производстве катализаторов нейтрализации токсичных компонентов выхлопных газов чаще всего используется метод пропитки и осаждения. Наряду с этим методом также применяется так называемый механохимический метод, позволяющий исключить стадии сушки и прокалики, при которых возможно выделение вредных веществ (см. рис. 2).

Механохимический метод состоит в измельчении смеси оксидов металлов, например, в шаровой мельнице. Применение механохимического способа дает возможность получать катализаторы различного состава с новыми уникальными свойствами, иногда превосходящими свойства аналогичных промышленных катализаторов, получаемых традиционными способами пропитки и соосаждения. С использованием этого метода получены эффективные катализаторы обезвреживания CO, органических примесей и NO_x. Механохимический метод получения катализаторов является экологически чистым, позволяет быстро развернуть промышленное производство катализаторов любого заданного состава и, следовательно, в короткие сроки создать промышленные технологии детоксикации

газовых выбросов. Однако у этого метода имеется существенный недостаток, значительно снижающий перспективы его использования, заключающийся в том, что удельная поверхность катализатора (порядка нескольких м²/г для частиц катализатора микронного размера) слишком мала по сравнению с поверхностью катализатора, полученного нанесением по методу пропитки и осаждения каталитически активного вещества на развитую поверхность носителей, удельная величина которой может достигать нескольких сотен м²/г.

В последнее время появились катализаторы нового поколения, получаемые на основе нанотехнологий различными методами, такими как криохимия, плазмохимия, алкоксотехнология, синтез в условиях сверхкритического состояния растворителей и др. Испытания этих катализаторов в окислительно-восстановительных реакциях экологического катализа с участием оксидов азота, углерода, углеводородов, серы и других токсичных соединений свидетельствуют о больших возможностях этих направлений в решении актуальных проблем защиты окружающей среды. Так, Cu-Co-содержащие катализаторы, полученные в России с использованием нанотехнологий, по активности в 2÷2,5 раза превосходят такие же образцы, полученные традиционными методами пропитки и соосаждения. Однако эти разработки находятся на начальной стадии и пока экономически малоперспективны.

С учетом изложенного в качестве базового метода синтеза сорбционно-каталитических ма-

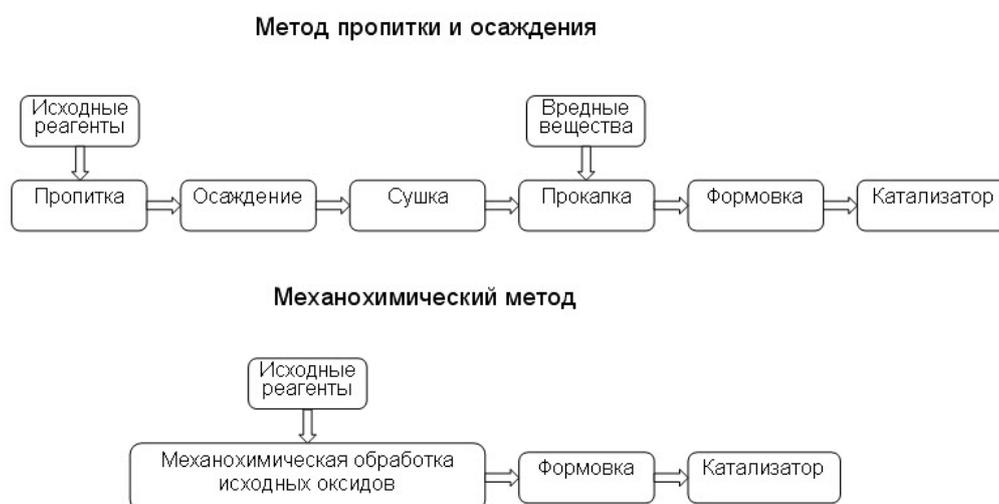


Рис. 2. Основные технологические стадии двух способов получения катализаторов

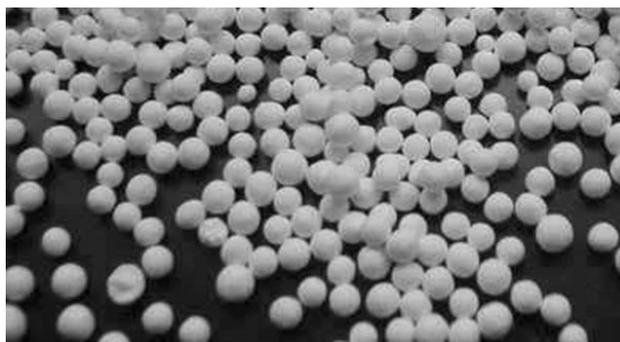


Рис. 3. Внешний вид материала подложки КА401 Xintao для катализатора, фракция 1–2 мм

териалов с использованием оксидов переходных металлов был выбран метод нанесения каталитически активных оксидов переходных металлов на развитую поверхность с помощью пропитки и осаждения. При этом были отработаны две технологии, одна из которых предназначалась для нанесения катализатора на поверхность

неорганического носителя, используемого в качестве подложки, а вторая – на поверхность ионообменных смол.

Неорганические носители для катализаторов. В работе в качестве материала подложки были использованы активированный глинозем Xintao марок КА401 и КА402, молекулярные сита CHEMIST фирмы Tianjin Chemist Scientific Ltd., Китай.

Типичный внешний вид одной из фракций этих материалов приведен на рис. 3.

Ионообменные смолы в качестве носителей для катализаторов. Для приготовления нанесенных катализаторов на основе оксидов Cu, Mn, Co и Ag были выбраны ионообменные смолы, приведенные в табл. 1. Там же даны некоторые их характеристики: содержание сшивающего агента дивинилбензола, степень сшивки, фракционный состав и удельная поверхность.

Таблица 1. Ионообменные смолы, используемые в качестве подложечного материала для приготовления катализаторов

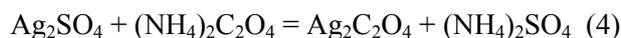
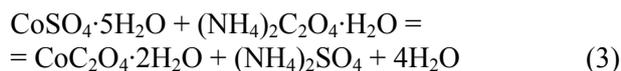
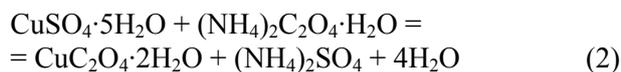
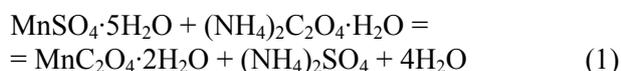
№	Наименование ионита	Шифр	Содержание дивинилбензола, моль/г	Степень сшивки, %	Фракционный состав, меш	Удельная поверхность, м ² /г
1	Аминометилполимерная смола, 2% заш. ДВБ, 0,5–0,7 ммоль/г, 200–400 меш	АМПС	0,5–0,7	2	200–400	160
2	Карбоксиполистирольная смола, 1% заш. ДВБ, 0,8–1,2 ммоль/г, 100–200 меш	КПСС	0,8–1,2	1	100–200	180
3	Ацетоксиметилполистирольная смола, 1% заш. ДВБ, 1,1–1,5 ммоль/г, 100–200 меш	АМПСС	1,1–1,5	1	100–200	210
4	Метилизоцианатная смола, 2% заш. ДВБ, 200–400 меш, 2,0–3,0 ммоль/г	МИЦС	2,0–3,0	2	200–400	200
5	Трис(2-аминоэтил)аминная смола, 1% заш. ДВБ, 100–200 меш, 0,6–1,0 ммоль/г	ТАЭАС	0,6–1,0	1	100–200	240
6	Гидроксиметилполистирольная смола, 1% заш. ДВБ, 0,9–1,1 ммоль/г, 200–400 меш	ГМПС	0,9–1,1	1	200–400	150

Примечание. Смолы производства фирмы Fisher Scientific.

Синтез нанесенных катализаторов на основе оксидов переходных металлов

В зависимости от типа носителей нанесение оксидов металлов производилось либо методом термического разложения оксалатов меди, марганца, кобальта и серебра на поверхности неорганического носителя, либо методом пропитки ионообменной смолы водными растворами сульфатов металлов с последующими операциями обработки щелочью (NaOH), нагрева и промывки.

Получение оксалатов Cu, Mn, Co, Ag. Оксалаты металлов получались в результате реакций взаимодействия сульфатов этих металлов с оксалатом аммония:



Сульфаты всех рассматриваемых переходных металлов, за исключением Ag_2SO_4 , хорошо растворимы в воде. Данные по растворимости этих сульфатов приведены в табл. 2.

Оксалаты металла получали в соответствии с реакциями (1–4) сливанием горячих концентрированных растворов, содержащих 10 г сульфата металла и полутора кратный избыток от стехиометрии оксалата аммония. Осадок образовывался спустя 3–5 минут после сливания. После выпадения осадок отфильтровывался на воронке Бюхнера, промывался водой до отрицательной реакции на сульфат-ионы (проба с хлоридом бария) и высушивался в сушильном шкафу при 50–60°C. Вследствие слабой растворимости Ag_2SO_4 в воде, для получения оксалата серебра приходилось использовать большие, чем для остальных металлов объемы растворов.

Были синтезированы образцы оксалатов переходных металлов, данные по растворимости которых показаны в табл. 3. Из таблицы видно, что как оксалаты металлов, так и их гидраты, плохо растворимы в воде. Однако их растворимость увеличивается при добавлении сильных минеральных кислот (например, соляной, серной, азотной) или в присутствии веществ, связывающих медь (II) в растворимый комплекс (например, аммиака). При pH меньше 0,5 выпадение оксалата меди (II) в осадок значительно снижается из-за повышения его растворимости, при pH 5,0÷8,0 оксалат меди (II) загрязняется примесью основных сульфатов или хлоридов

Таблица 2. Растворимость сульфатов переходных металлов в воде при различных температурах (г/100 г H_2O) [1]

№	Сульфат	0°C	10°C	20°C	25°C	30°C	40°C	50°C	60°C	80°C	100°C	150°C
1	MnSO_4	52,9		62,9	64,5	62,9	60,0		53,6	45,6		
2	CuSO_4	14,3	17,2	20,5	22,3	24,4	28,7	33,7	39,5	55,5	77,0	82,5
3	CoSO_4				39,3							
4	Ag_2SO_4	0,57	0,69	0,8	0,84	0,89	0,98		0,15	1,3	1,41	

Таблица 3. Оксалаты металлов, синтезированные в соответствии с уравнениями (1–4) [1]

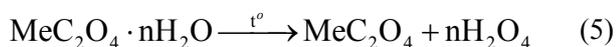
№	Оксалат	Произведение растворимости K_{sp} при 25°C	Растворимость, г/100 г H_2O при 0°C	Растворимость, г/100 г H_2O при 25°C
1	MnC_2O_4	$8,57 \cdot 10^{-5}$		
	$\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		0,025	0,033
	$\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$		0,045	0,11
2	CuC_2O_4	$2,87 \cdot 10^{-8}$		
3	CoC_2O_4			$2,7 \cdot 10^{-9}$
4	$\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$1,3 \cdot 10^{-11}$		0,0034

меди (II), а при pH больше 8,0 оксалат меди (II) из раствора не выпадает, так как медь (II) связана в комплекс $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Именно последний вариант повышения растворимости оксалатов в воде за счет добавления аммиачного раствора использовался в работе.

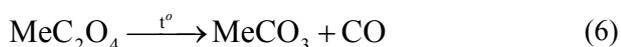
Нанесение оксидов MnO_2 , CuO , Co_2O_3 , Ag_2O на поверхность неорганических носителей для катализаторов. Нанесение производилось методом пропитки носителей аммиачными водными растворами оксалатов металлов, с последующей сушкой, при которой кристаллы оксалата остаются на поверхности носителя, и дальнейшим разложением оксалатов до оксидов при термической обработке. В случае необходимости процесс пропитки с последующей сушкой повторялся многократно.

Механизм процесса термического разложения оксалатов, находящихся в твердом, кристаллическом состоянии, можно условно разделить на три стадии.

Первая стадия – удаление кристаллизационной воды из кристаллогидрата оксалата металла. Для двухвалентного металла ($\text{Me} = \text{Cu}, \text{Mn}, \text{Co}$) процесс описывается реакцией:



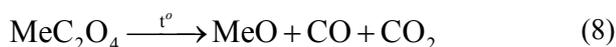
Вторая стадия – термическое разложение оксалата металла до соответствующего оксида с выделением монооксида и диоксида углерода через стадию образования карбоната металла, если его температура разложения выше температуры разложения оксалата:



а затем



Если температура разложения карбоната ниже, чем соответствующего оксалата металла, то процесс термического разложения идет по уравнению:



Третья стадия – взаимодействие продуктов реакции термического разложения между собой. Это некаталитические и каталитические процессы. Последние могут протекать только в том случае, если твердые продукты разложения ок-

салатов металлов проявляют каталитические свойства по отношению к газообразным продуктам реакции.

Для контроля процесса термического разложения оксалатов, находящихся на поверхности носителей, и образования оксидов металлов была использована установка, схема которой показана на рис. 4.

Для проведения исследований термического разложения оксалата металла, нанесенного на поверхность носителя методом пропитки с последующей сушкой, помещается в кварцевую пробирку 14, которая затем устанавливается в реакторе 15. Из баллона 1 газ-носитель (гелий) через редуктор 2 направляется по трубопроводу 4 в кварцевую пробирку 14. Скорость газового потока регулируется вентилем тонкой регулировки 3. Участок реактора, в котором находится пробирка, обогревается электропечью 12. После начала подачи газа-носителя включается нагрев печи. Температура образца измеряется с помощью термопары 13. Из реактора газовая смесь, содержащая газ-носитель и продукты реакции, по трубопроводу 5 поступает на трехходовой кран 6. В зависимости от положения трехходового крана смесь направляется либо во фторопластовый контейнер для отбора газовых проб, которые затем анализируются на хроматографе (положение крана показано на рис. 4 сплошной линией), либо по трубопроводу 9 – в газовую бюретку 10 для проведения газовольметрического анализа (положение крана показано на рис. 4 штриховой линией).

Анализ состава газообразных продуктов реакций (5–8) – H_2O , CO , CO_2 , – проводился на хроматографе CHROM-5. Влажность полученных кристаллогидратов оксалатов металлов определяли титрованием по методу Фишера. Для подтверждения состава полученных оксидов металлов использовался метод рентгенофазового анализа. Съёмка образцов проводилась на рентгеновском дифрактометре Shimadzu LABX XRD-6000. Идентификацию фаз, присутствующих в исследуемых образцах, проводили с использованием картотеки базы данных JCPDS.

С целью выявления влияния смешанных каталитических систем на их эффективность наряду с синтезом нанесенных индивидуальных оксидов проводился также и синтез смесей нанесенных оксидов различного состава. Шиф-

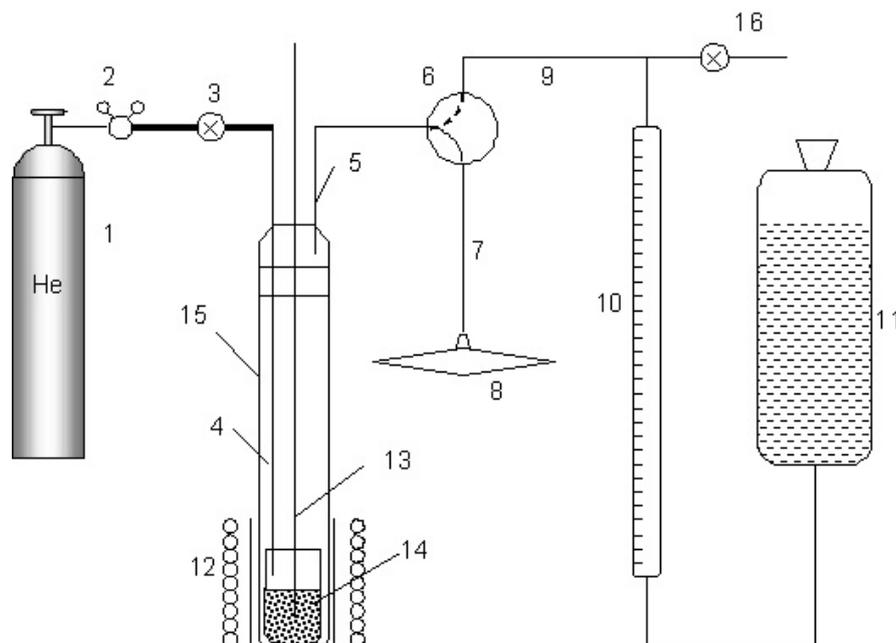
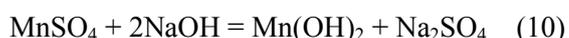


Рис. 4. Схема установки для изучения процесса термического разложения оксалатов переходных металлов и образования оксидов. 1 – баллон с инертным газом (гелием), 2 – редуктор, 3 – вентиль тонкой регулировки, 4 – трубопровод входящего газового потока (газ-носитель), 5 – трубопровод выходящего газового потока (газ-носитель + продукты термоллиза), 6 – трехходовой кран, 7 – трубопровод для отбора газовых проб, 8 – фторопластовый контейнер для отбора газовых проб, 9 – трубопровод для газовольметрического анализа газообразных продуктов реакции, 10 – газовая бюретка, 11 – уравнильный сосуд, 12 – электропечь, 13 – термопара, 14 – кварцевая пробирка с анализируемым образцом носителя с нанесенным оксалатом металла, 15 – реактор из кварцевого стекла, 16 – вентиль сброса анализируемого газа

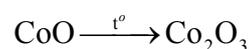
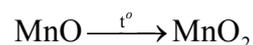
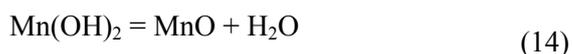
ры синтезированных образцов катализаторов с указанием их состава приведены в табл. 4. Первая буква шифра Н означает «неорганический носитель».

В следующем разделе статьи описаны результаты анализа каталитической активности этих образцов.

Нанесение оксидов MnO_2 , CuO , Co_2O_3 , Ag_2O на поверхность ионообменных смол. Описанный в предыдущем разделе метод нанесения оксидов металлов на поверхность неорганических носителей не годится для приготовления катализаторов, нанесенных на поверхность ионообменных смол, из-за высокой температуры обработки реагентов, при которой иониты разрушают. Поэтому нами применялся альтернативный метод, заключающийся в пропитке носителей для катализаторов водными растворами сульфатов металлов с последующей их обработкой щелочью ($NaOH$). При воздействии $NaOH$ на сернокислую соль, находящуюся в порах носителя, образуются гидроксиды металлов согласно уравнениям:



Затем образцы носителей промывают декантацией до исчезновения реакции на серную кислоту с хлористым барием. После этого образцы нагревают до $90-100^\circ C$, в результате чего выделяется вода в виде пара и оксид металла остается на поверхности носителя.



Образующиеся согласно уравнениям (14) и (15) моноокиси марганца и кобальта превраща-

Таблица 4. Образцы синтезированных катализаторов с оксидами переходных металлов, нанесенными на поверхность неорганических носителей, с указанием их шифров

№	Нанесенные оксиды переходных металлов				Неорганические носители		
	MnO ₂ , %	CuO, %	Co ₂ O ₃ , %	Ag ₂ O, %	Ка401 Xintao	Ка402 Xintao	CHEMIST SAPO-11
1	100	0	0	0	H1-1	H1-2	H1-3
2	0	100	0	0	H2-1	H2-2	H2-3
3	0	0	100	0	H3-1	H3-2	H3-3
4	0	0	0	100	H4-1	H4-2	H4-3
5	70	15	10	5	H5-1	H5-2	H5-3
6	40	50	5	5	H6-1	H6-2	H6-3
7	50	30	20	0	H7-1	H7-2	H7-3
8	55	35	0	10	H8-1	H8-2	H8-3
9	50	40	5	5	H9-1	H9-2	H9-3
10	40	30	15	15	H10-1	H10-2	H10-3
11	50	40	0	10	H11-1	H11-2	H11-3
12	40	40	10	10	H12-1	H12-2	H12-3
13	50	30	15	5	H13-1	H13-2	H13-3
14	60	40	0	0	H14-1	H14-2	H14-3
15	30	40	20	10	H15-1	H15-2	H15-3

Таблица 5. Образцы синтезированных катализаторов с оксидами переходных металлов, нанесенными на поверхность ионообменных смол, с указанием их шифров

№	Нанесенные оксиды переходных металлов				Носители для катализаторов – ионообменные смолы					
	MnO ₂ , %	CuO, %	Co ₂ O ₃ , %	Ag ₂ O, %	АМПС	КПСС	АМПСС	МИЦС	ТАЭАС	ГМПС
1	100	0	0	0	И1-1	И1-2	И1-3	И1-4	И1-5	И1-6
2	0	100	0	0	И2-1	И2-2	И2-3	И2-4	И2-5	И2-6
3	0	0	100	0	И3-1	И3-2	И3-3	И3-4	И3-5	И3-6
4	0	0	0	100	И4-1	И4-2	И4-3	И4-4	И4-5	И4-6
5	70	15	10	5	И5-1	И5-2	И5-3	И5-4	И5-5	И5-6
6	40	50	5	5	И6-1	И6-2	И6-3	И6-4	И6-5	И6-6
7	50	30	20	0	И7-1	И7-2	И7-3	И7-4	И7-5	И7-6
8	55	35	0	10	И8-1	И8-2	И8-3	И8-4	И8-5	И8-6
9	50	40	5	5	И9-1	И9-2	И9-3	И9-4	И9-5	И9-6
10	40	30	15	15	И10-1	И10-2	И10-3	И10-4	И10-5	И10-6
11	50	40	0	10	И11-1	И11-2	И11-3	И11-4	И11-5	И11-6
12	40	40	10	10	И12-1	И12-2	И12-3	И12-4	И12-5	И12-6
13	50	30	15	5	И13-1	И13-2	И13-3	И13-4	И13-5	И13-6
14	60	40	0	0	И14-1	И14-2	И14-3	И14-4	И14-5	И14-6
15	30	40	20	10	И15-1	И15-2	И15-3	И15-4	И15-5	И15-6

ются в более устойчивые оксидные формы этих металлов при нагревании до 100°C.

Для анализа состава полученных окислов металлов на поверхности ионообменных смол, как и в случае неорганических носителей, использовался метод рентгенофазового анализа. Были получены рентгенограммы, полностью подтверждающие образование окислов металлов в соответствии с формулами MnO_2 , CuO , Co_2O_3 , Ag_2O .

В ходе синтеза катализаторов с оксидами переходных металлов, нанесенными на поверхность неорганических носителей, были получены образцы, приведенные в табл. 5. Первая буква шифра И означает «ионитный носитель». Шифры ионообменных смол указаны в табл. 1. Состав нанесенных окислов металлов задавался в ходе синтеза и совпадал с составом окислов, нанесенных на поверхность неорганических носителей.

В следующем разделе описаны результаты анализа каталитической активности этих образцов.

Определение каталитической активности синтезированных катализаторов

Импульсный метод определения каталитической активности. Каталитическая активность синтезированных катализаторов определялась импульсным методом [2]. Импульсный метод основан на специфических особенностях кинетики гетерогенных каталитических реакций, протекающих при импульсном вводе реагентов на слой катализатора. Это обуславливает своеобразие протекания реакций в хроматографических условиях, значительно усложняя кинетический анализ. Вместе с тем появляется целый ряд новых экспериментальных возможностей как для изучения стадийного механизма, так и для изменения выходов продуктов или селективности процесса. Эти новые возможности стимулируют дальнейшее развитие теории нестационарных процессов, протекающих при импульсном вводе реагентов на слой катализатора.

В общем случае в нестационарных импульсных условиях кинетика реакции может существенно отличаться от кинетики реакций в проточных или проточно-циркуляционных установках. Можно выделить несколько групп физических факторов, вызывающих эти различия.

Первая группа факторов связана с различием в состоянии каталитической поверхности при проведении реакции в импульсных условиях. В этом случае катализатор непрерывно обновляется при температуре реакции потоком инертного газа-носителя, действие которого аналогично действию постоянно поддерживаемого вакуума в системе. В результате этого происходит постоянная регенерация активной поверхности катализатора. Этим, по-видимому, и объясняется тот факт, что в ряде случаев активность катализатора в импульсных условиях значительно выше активности катализатора в стационарных условиях. Благодаря тому, что в реактор вводится очень небольшое количество реагирующего вещества, можно считать, что результаты, полученные импульсным методом, характеризуют поверхность, которая не испытывала воздействия реакционной среды. При испытании катализатора в стационарных условиях он длительное время находится в соприкосновении с реакционной смесью, поэтому полученные результаты характеризуют работу не того катализатора, который был заложен в реактор, а какого-то другого, образовавшегося в результате воздействия каталитического процесса на активную поверхность.

Вторая группа причин, обуславливающих своеобразие процессов, протекающих при импульсном вводе реагентов на слой катализатора, имеет чисто кинетическое происхождение и связана с характером движения полос исходных веществ и продуктов по слою катализатора, а также с изменением профиля концентрационных зон в результате диффузии, кинетики адсорбции и десорбции, нелинейности изотерм и т. д.

Разделение продуктов реакции в ряде случаев может приводить, в той или иной мере, к подавлению обратных реакций или к изменению селективности процесса. Существенно также и то обстоятельство, что при порядке реакции, отличном от первого, всякое изменение концентрации вещества вследствие размытия полосы будет влиять на выход продуктов. Так как при порядке реакции, большем единицы, уменьшение концентрации в зоне реакции уменьшает ее скорость, в этом случае диффузия и кинетика сорбции на однородной или квази-однородной поверхности (в случае малых за-

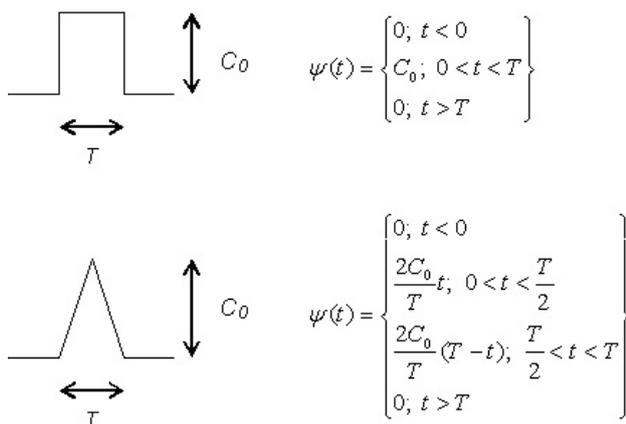


Рис. 5. Теоретические модели форм импульсов реагирующего вещества на входе в реактор [2]

полнений) должны приводить к торможению реакции. Если реакция обратима, то указанные факторы будут воздействовать как на прямую, так и на обратную реакцию. Суммарный эффект будет определяться соотношением ширин пиков исходных веществ и продуктов. При узком пике исходного вещества и широком пике продукта выход продуктов должен увеличиться по сравнению с проточной системой, а в случае, когда больше размывается исходное вещество, картина будет обратной.

При нелинейной изотерме адсорбции изменение концентраций влияет на время пребывания молекул в реакторе. Так, если изотерма выпуклая, то уменьшение концентраций в импульсе для реакции 1-го порядка будет увеличивать степень превращения. Если изотерма адсорбции вогнута, то уменьшение концентраций будет сопровождаться уменьшением времени пребывания, что приведет к уменьшению степени превращения. Современная теория этого вопроса, к сожалению, не настолько разработана, чтобы можно было количественно рассматривать описанные выше процессы в аналитическом виде без использования вычислительных машин. Особое место занимают линейные системы (имеются в виду простые реакции первого порядка с диффузией и кинетикой сорбции, описываемой линейными уравнениями). В этом случае существенная часть различий между стационарными и нестационарными процессами стирается и становится возможным их детальный анализ.

Эффектами разделения, по-видимому, можно пренебречь, если ширина импульса доста-

точно велика по сравнению с длиной слоя катализатора. Если в этом случае отвлечься от возможного изменения состояния каталитической поверхности в ходе реакции и предположить, что адсорбционное равновесие устанавливается медленно, то, если время введения пробы меньше времени установления адсорбционного равновесия, может проявиться специфика импульсного метода.

Теоретически было показано [2], что при форме импульсов реагирующего вещества на входе в реактор вида, показанного на рис. 5, удельную активность катализатора A (моль/м²·с) с большой степенью приближения можно рассчитать по формуле:

$$A = \frac{bw}{mSV} \quad (17)$$

где b – количество превращенного вещества, моль; w – объемная скорость газа-носителя, см³/с; m – масса катализатора, г; S – удельная поверхность катализатора, м²/г; V – объем катализатора, см³.

Естественно, что сравнение катализаторов производится при прочих равных условиях проведения реакции: температуре, количестве исходного реагента в пробе и пр. Количество превращенного вещества определяется хроматографически по убыли исходного реагента в пробе при сравнении хроматографических пиков двух проб, пропускаемых через реактор с катализатором и без него.

Установка для определения каталитической активности. Для анализа и сравнения удельной активности синтезированных катализаторов импульсным методом была использована установка, схема которой показана на рис. 6.

В состав установки входит накопительный объем 1 для размещения в нем пробы анализируемого газа перед его впуском в хроматограф CHROM-5 и реактор 2 для проведения реакции гетерогенного катализа с целью определения каталитической активности синтезированных катализаторов. В состав установки включен также генератор газов 3 (ГДП-102). Генератор ГДП-102 применяется в комплекте с источниками микропотоков газов и паров, соответствующих документации ИБЯЛ.418319.013 ТУ-2001.

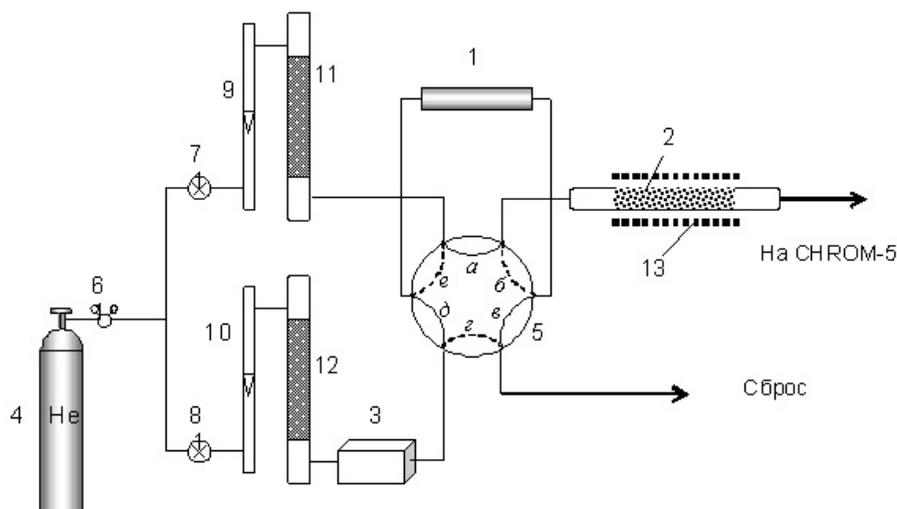


Рис. 6. Схема установки для определения удельной активности гетерогенных катализаторов (обозначения в тексте)

Генератор газов позволяет создавать поток газовой смеси с нужной скоростью и необходимым составом в широких пределах концентраций.

Принцип действия генератора основывается на смешении потока газа-разбавителя, в данном случае гелия, из баллона 4 и потока целевого компонента, создаваемого с помощью сменных источников микропотоков мембранного типа.

Значение массовой концентрации C (мг/м³) целевого компонента газовой смеси на выходе генератора ГДП-102 рассчитывается по формуле

$$C = \frac{G_N}{R} \cdot 1000, \quad (18)$$

где G_N – массовый расход (производительность) источника микропотока при номинальной температуре термостатирования, мкг/мин; R – расход газа-разбавителя по индикатору, см³/мин.

Газ-разбавитель через входной штуцер и встроенный в ГДП-102 фильтр-поглотитель влаги подается в генератор с помощью собственного побудителя расхода. Далее газовый поток проходит через фильтр-поглотитель кислых атмосферных газов. Часть газа-разбавителя через вентиль и индикатор расхода поступает на технологический выход, с помощью которого устанавливается нуль генератора. Остальная часть газового потока поступает через стабилизатор давления, ограничивающий давление на входе регулятора расхода на уровне не менее 60 кПа. Проходя через термостат, в который помещен

источник микропотока, газ-разбавитель смешивается с потоком целевого компонента и поступает на основной выход. Меняя расход газа-разбавителя, получают различные значения массовой концентрации целевого компонента в соответствии с формулой (18).

Устройство индикации ГДП-102 отображает расход газа-разбавителя и установленную температуру термостата. Установка температуры производится с дискретностью 0,1°C и точностью ±0,2°C для температур от 30 до 70°C и ±0,4 – для температур 71–120°C. Диапазон объемного расхода газовой смеси, создаваемого генератором ГДП-102, лежит в диапазоне 100–3200 см³/мин с точностью 5%.

Генератор является рабочим эталоном 2-го разряда по ГОСТ 8.578-2002 и предназначается для градуировки и поверки газоанализаторов, а также при проведении научных исследований, разработке аналитических методик, испытаний газоаналитической аппаратуры экологического назначения. Предприятие-изготовитель: ФГУП СПО «Аналитприбор», г. Смоленск.

В табл. 6 приведены характеристики источников микропотоков, используемых в настоящей работе при проведении анализа удельной активности катализаторов.

Работа установки характеризуется двумя режимами, переключение между которыми осуществляется шестиходовым краном 5 (рис. 6), имеющим переключатель с прорезанными в нем тремя каналами. Первому режиму на рисунке соответствует положение крана, показанное

Таблица 6. Характеристики источников микропотоков

№ п.п.	Источник микропотока	Производительность, мкг/мин	T _{термостат} , °С	Относительная погрешность, %
1	NO ₂	2,1–3,0	30	8
2	СО	4,0–5,0	30	10
3	Гексан	3,5–4,1	25	10

сплошными линиями, изображающими каналы, находящиеся в положении *a–в–д*, а второму режиму – положение крана, показанное штриховыми линиями, изображающими каналы, находящиеся в положении *б–г–е*.

На рис. 7 схемы установки показаны в уменьшенном масштабе с положениями шестиходового крана, соответствующими двум режимам ее работы.

Баллон с гелием 4 (см. рис. 6) является одновременно источником газа-носителя для хроматографа и источником газа-разбавителя для создания газовой смеси нужного состава в генераторе газов ГДП-102. Гелий поступает в установку через редуктор 6 и его скорость при дальнейшем движении регулируется игольчатыми вентилями тонкой регулировки 7 для газа носителя и 8 для газа-разбавителя. Перед поступлением в оставшуюся часть установки гелий проходит через ротаметры 9, 10 и осушители 11, 12.

В первом режиме работы установки (см. рис. 7а) гелий в качестве газа-носителя после осушки в колонке 11 (см. рис. 6) проходит через шестиходовой кран 5 по каналу в положении *a*

реактор 2, находящийся в термостате 13, а затем поступает в газовый хроматограф CHROM-5 с целью отладки режимов измерения хроматограмм и выставления нулевой линии. Одновременно в этом же режиме гелий в качестве газоразбавителя после осушки в колонке 12 поступает в генератор газов 3, в котором составляется смесь гелия с одним из испытуемых газов (NO₂, СО или гексаном), подаваемым из источника микропотоков. Затем газовая смесь проходит через шестиходовой кран 5 по каналу в положении *д*, заполняет накопительный объем 1, а излишек смеси, пройдя через канал в положении *в* в шестиходовом кране 5, сбрасывается в атмосферу.

Во втором режиме работы (см. рис. 7б), к которому переходят после заполнения накопительного объема 1 анализируемой газовой смесью, шестиходовой кран переключается поворотом на 60° в положение *б–г–е*, показанное на рис. 6 штриховыми линиями. В этом режиме порция газовой смеси известного объема и состава из накопительного объема импульсно направляется в хроматограф CHROM-5 (движение

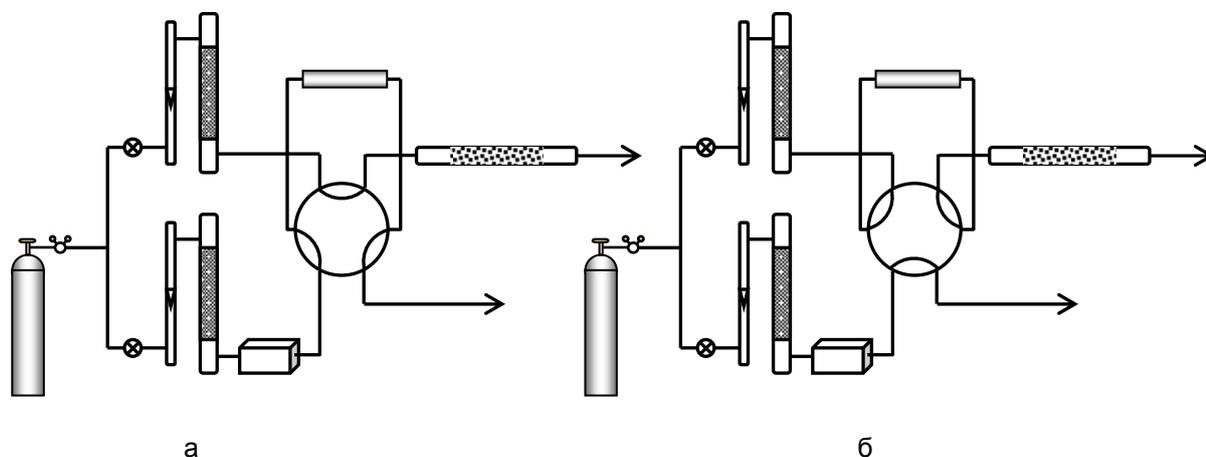


Рис. 7. Схемы установки (ср. рис. 6), соответствующие двум режимам ее работы: а – режим заполнения накопительного объема, б – режим импульсного напуска анализируемой газовой смеси в реактор с последующим хроматографическим анализом

газа по каналам шестиходового крана в положении $e-b$), а газовая смесь из генератора газов выводится на сброс в атмосферу (движение газа по каналу в положении z).

Результаты определения удельной активности катализаторов. Синтезированные образцы катализаторов, нанесенных на неорганические носители (табл. 4) и на ионообменные смолы (табл. 5), были испытаны на установке (рис. 6) в условиях реакций окисления СО и гексана и восстановления NO_2 .

Образцы катализаторов помещались в реактор 2. Предварительно определялись масса m и объем V , удельная поверхность S катализатора. С помощью вентиля тонкой регулировки 7 устанавливалась объемная скорость газа-носителя w . Путем сравнения площадей двух пиков, относящихся к хроматограммам реагента, когда в реакторе присутствовал и отсутствовал катализатор, определялось количество превращенного вещества b . Затем с помощью формулы (17) рассчитывалась активность катализатора в условиях опыта. Поскольку условия экспериментов в ряду анализируемых образцов катализаторов совпадали, можно было производить

корректное сравнение их каталитической активности.

В ходе этих экспериментов были определены удельные активности для всех образцов синтезированных катализаторов, представленных в табл. 4 и 5, для реакций окисления СО и гексана и восстановления NO_2 .

Сравнение активности синтезированных образцов катализаторов показывает, что существует значительный разброс величин активности, отличающихся в некоторых случаях на порядок. Вместе с тем, для некоторых соотношений оксидов переходных металлов в составе катализатора можно говорить о возрастании каталитической активности, причем в одинаковой степени как для процессов окисления окиси углерода и гексана, моделирующего углеводороды в выхлопных газах, так и для процессов восстановления окислов азота.

В табл. 7 приведен перечень этих катализаторов с указанием доли оксидов металлов в их составе.

При этом видно, что наибольшей активностью обладают две системы катализаторов со следующим составом оксидов переходных металлов, нанесенных на поверхность:

Таблица 7. Перечень катализаторов с повышенной каталитической активностью

№	Шифры катализаторов	Интервалы активности $A \cdot 10^5$ моль/ $\text{M}^2 \cdot \text{c}$	Состав каталитических систем, %			
			MnO_2	CuO	Co_2O_3	Ag_2O
1	H5-1, H5-2, H5-3, И5-1, И5-2, И5-3, И5-4, И5-5, И5-6	7,8–9,1	70	15	10	5
2	H10-1, H10-2, H10-3, И10-1, И10-2, И10-3, И10-4, И10-5, И10-6	7,4–8,9	40	30	15	15
3	H12-1, H12-2, H12-3, И12-1, И12-2, И12-3, И12-4, И12-5, И12-6	7,5–8,8	40	40	10	10
4	H13-1, H13-2, H13-3, И13-1, И13-2, И13-3, И13-4, И13-5, И13-6	9,0–9,8	50	30	15	5
5	H14-1, H14-2, H14-3, И14-1, И14-2, И14-3, И14-4, И14-5, И14-6	9,0–9,9	60	40	0	0

I катализатор: MnO_2 – 50%, CuO – 30%, Co_2O_3 – 15%, Ag_2O – 5%.

II катализатор: MnO_2 – 60%, CuO – 40%.

Следует также подчеркнуть, что природа носителей (неорганические носители, ионообменные смолы) не оказывает существенного влияния на активность катализатора.

В настоящей работе не проводились исследования по влиянию срока хранения образцов катализаторов на их каталитическую активность. Известно, что старение и деструкция как органических, так и неорганических носителей может привести к падению активности. Эта проблема требует дальнейшего изучения.

Выводы

Рассмотрены существующие методы и средства нейтрализации оксидов азота, углерода и углеводов с учетом их преимуществ и недостатков, таких как степень очистки, скорость и температура протекания процесса, наличие дополнительных реагентов, экономические аспекты. Получен вывод о том, что для создания средств очистки воздуха от токсичных компонентов выхлопных и отходящих газов наиболее подходящими являются каталитические методы, основанные на использовании оксидов переходных металлов, в частности MnO_2 , CuO , Co_2O_3 , Ag_2O , в качестве гетерогенных окислительно-восстановительных катализаторов. Такие катализаторы позволяют охватить наиболее широкий интервал рабочих температур, показывают наилучшие результаты по глубине очистки и являются экономически более доступными.

Рассмотрена проблема выбора носителей для синтеза нанесенных гетерогенных катализаторов окисления окиси углерода и углеводов и восстановления окислов азота. В качестве неорганических носителей выбраны активиро-

ванные глиноземы и молекулярные сита, а в качестве органических носителей – ионообменные смолы с развитой поверхностью.

Разработаны методы синтеза сорбционно-каталитических материалов с использованием оксидов переходных металлов:

– путем нанесения оксидов металлов на поверхность неорганических носителей с помощью пропитки аммиачными водными растворами оксалатов металлов, сушки, при которой кристаллы оксалата остаются на поверхности носителя, и последующего разложения оксалатов до оксидов при термической обработке;

– путем нанесения оксидов металлов на поверхность ионообменных смол с помощью пропитки ионитных носителей для катализаторов водными растворами сульфатов металлов, последующей их обработки щелочью (NaOH), промывки декантацией и нагрева.

С помощью разработанных методов синтезированы 135 образцов катализаторов на основе оксидов MnO_2 , CuO , Co_2O_3 , Ag_2O , нанесенных на 3 типа неорганических носителей и 6 типов ионообменных смол.

Для синтезированных образцов катализаторов проведены измерения каталитической активности импульсным методом. Сравнение полученных данных показало, что наибольшей активностью обладают две каталитические композиции, имеющие следующий состав: (I) MnO_2 – 50%, CuO – 30%, Co_2O_3 – 15%, Ag_2O – 5% и (II) MnO_2 – 60%, CuO – 40%.

Список литературы

1. Wikipedia. The free Encyclopedia [Electronic resource]. – URL: http://en.wikipedia.org/wiki/Solubility_table.
2. Рогинский С.З., Яновский М.И., Берман А.Д. Основы применения хроматографии в катализе. – М.: Наука, 1972. – С. 193.