

На правах рукописи

Федеряева Валерия Святославовна

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОЧИСТКИ
ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ НА БАЗАЛЬТО-
И СТЕКЛОВОЛОКНИСТЫХ ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ**

Специальность

03.02.08 – Экология (химические науки)

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Санкт-Петербург

2012

ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный университет
технологии и дизайна»

Научный руководитель:

доктор технических наук, профессор
Витковская Раиса Федоровна,
ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский
государственный университет
технологии и дизайна»

Официальные оппоненты:

Кудрявцев Владислав Владимирович
доктор химических наук, профессор
ФГБУН Институт высокомолекулярных
соединений Российской академии наук,
главный научный сотрудник

Кудрявцева Валентина Александровна
кандидат химических наук,
старший научный сотрудник,
ФГБУН Санкт-Петербургский научно-
исследовательский центр экологической
безопасности Российской академии наук,
заведующий лабораторией

Ведущее предприятие:

ФГБОУ ВПО «Ивановский
государственный
химико-технологический
университет»

Защита состоится 29 мая 2012 г. в 11 часов на заседании диссертационного совета Д 212.236.03 при ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна» по адресу: 191186, Санкт-Петербург, ул. Большая Морская, 18, ауд. 241.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна
Автореферат размещен на сайте ФГБОУ ВПО СПГУТД: <http://www.sutd.ru>
Автореферат разослан "27" апреля 2012 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Елена Сергеевна Сашина

Введение

Загрязнение атмосферного воздуха является одной из серьезнейших экологических и социальных проблем. Высокая степень урбанизации, наличие предприятий, высокая концентрация транспортной инфраструктуры в сочетании со значительной плотностью населения создали огромную нагрузку на биосферу. Согласно данным Санкт-Петербургского комитета по природопользованию, основной вклад в суммарный уровень загрязнения атмосферного воздуха Санкт-Петербурга – 87 % – вносит автотранспорт, выбросы которого содержат 79 % оксида углерода, 6 % углеводородов, 9,5 % летучих органических соединений. Это приводит к тому, что автотранспорт создает в городах обширные и устойчивые зоны, в пределах которых в несколько раз превышаются санитарно-гигиенические нормативы загрязнения воздуха.

Существующие каталитические методы очистки газовых выбросов стационарных источников и автотранспорта от оксида углерода и углеводородов, как правило, дороги из-за использования благородных металлов, а некаталитические – расхода энергии и реагентов. Поэтому задача поиска новых методов на основе эффективных и недорогих катализаторов очистки газовых выбросов от оксида углерода и углеводородов является актуальной.

Как показали результаты предварительных исследований и анализ патентной и научно-технической информации, весьма перспективно применение в качестве носителей катализаторов материалов на основе стекло- и базальтовых волокон. Такие материалы обладают уникальными химическими и механическими свойствами: устойчивостью к воздействию высоких температур и агрессивных сред, доступной поверхностью контакта с газовой фазой, гибкостью и способностью принимать сложные геометрические формы, что позволяет создавать удобные и экономичные варианты их упаковок в различных устройствах и реакторах, и, как следствие, снижать капитальные и эксплуатационные затраты химико-технологических процессов.

Поэтому тема диссертационной работы, направленная на разработку и исследование новых, эффективных и недорогих катализаторов на основе стекло- и базальтовых волокон, содержащих оксиды металлов 4-го периода периодической системы, для очистки газовых выбросов от оксида углерода и углеводородов является актуальной.

Работа выполнялась в рамках программы совместных научно-исследовательских работ Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна и Лодзинского политехнического университета (г. Лодзь, Польша) и поддерживалась грантами СПбГУТД для аспирантов и молодых ученых (2010, 2011 гг.) и именными стипендиями (стипендия ЗАО «Новбытхим», 2012 г.; стипендия СПбГУТД им. А. Н. Косыгина), грантом МОН РФ № 5847 по теме «Разработка теоретических основ и методов энергохимической трансформации токсичных загрязнений выбросов и сбросов».

Цель и задачи работы

Цель настоящей работы состоит в исследовании методов каталитической очистки газовых выбросов на основе научно обоснованных и разработанных базальто- и стекловолокнистых оксидных катализаторов.

Для достижения поставленной цели потребовалось решение следующих **задач**:

– осуществить выбор и обоснование носителя для получения катализаторов защиты атмосферного воздуха от токсичных соединений;

– разработать способ получения катализаторов на основе тканей из стеклянных и базальтовых волокон, содержащих в качестве активной фазы оксиды металлов 4-го периода периодической системы для защиты атмосферы от токсичных выбросов;

– исследовать, в зависимости от технологических параметров получения катализаторов, каталитические свойства полученных материалов в процессах окисления оксида углерода и метана выбросов автотранспорта и стационарных установок;

– исследовать кинетические закономерности процессов каталитического окисления оксида углерода и метана в зависимости от физико-химических условий проведения реакции и состава катализатора;

– исследовать каталитическую активность и продукты реакции каталитического окисления аммиака на катализаторах на основе базальтовой стеклянной тканей.

Объекты исследования

Объектами исследования являлись разработанные катализаторы для защиты атмосферного воздуха от токсичных выбросов, носителями которых являлись стеклоткань марок КС–11 ЛА, КТ–11 (ОАО «Полоцк-Стекловолокно») и базальтовая ткань марки ТБК–100 (ООО «Судогодские стеклопластики»).

Научная новизна работы:

– изучены кинетические закономерности (определены порядки реакций, рассчитаны константы скорости окисления и энергии активации) каталитического окисления оксида углерода и метана на базальто- и стекловолокнистых катализаторах;

– определен ряд активности оксидов металлов для стекловолокнистых катализаторов при окислении оксида углерода и метана в газоздушных смесях;

– исследовано влияние температурных факторов – температуры: предварительной термообработки носителя; пропиточного раствора; термообжига активного слоя; обработки носителя неорганическими растворами на свойства катализаторов, включая: прочность носителя, силу и природу кислотных центров; характеристику связи каталитического слоя с носителем; активность;

– впервые разработаны и исследованы катализаторы на основе стекло- и базальтовой тканей для процессов окисления оксида углерода и метана газовых выбросов, содержащие в качестве каталитически активной фазы оксиды металлов 4-го периода периодической системы (Co, Ni, Cu, Fe) для очистки промышленных выбросов от токсичных соединений;

– определены рациональные режимные параметры стадий модификации исходных стекло- и базальтовой тканей, позволяющих получить катализаторы, содержащие оксиды металлов 4-ого периода периодической системы;

– получены фотокатализаторы на основе стекло- и базальтовой ткани для окисления аммиака.

Научная и практическая значимость

Научная значимость полученных в работе результатов состоит:

– в определении порядка реакций окисления, расчете значений энергий активации и констант скорости окисления оксида углерода и метана на разработанных катализаторах. Полученные значения являются базовыми для расчетов каталитических процессов и проектирования каталитических реакторов различного назначения;

– в разработке метода получения гетерогенных катализаторов на основе стекло- и базальтовой тканей, содержащих оксиды металлов 4 периода периодической системы, для процессов окисления оксида углерода и метана сохраняющих активность при температурах проведения процессов окисления (до 1000 °С) и скоростях газовой воздушной смеси (80000 ч⁻¹).

Разработанные катализаторы рекомендованы к применению: в каталитических конвертерах для очистки выбросов двигателей внутреннего сгорания, в производстве неконцентрированной азотной кислоты на стадии очистки «хвостовых» газов от оксида углерода, на стадии окисления аммиака для частичной замены платиновых сеток, при получении водорода и технологического газа.

Полученные в диссертационной работе результаты используются при подготовке бакалавров и магистров по направлениям 280200.62, 280200.68 «Защита окружающей среды», 280700.62 и 280700.68 «Техносферная безопасность», при выполнении лабораторных практикумов, курсовых, дипломных работ и в курсах лекций «Техника и технология защиты окружающей среды», «Инженерные методы защиты атмосферы».

На защиту выносятся следующие основные результаты и положения:

– результаты экспериментальных исследований по получению катализаторов на основе стекло- и базальтовых тканей, содержащих оксиды металлов: Fe, Co, Ni, Cu;

– кинетические параметры и методика расчета процессов каталитического окисления оксида углерода, метана на базальто- и стекловолоконистых оксидных катализаторах;

– результаты экспериментальных исследований о влиянии температурных факторов (температуры предварительной термообработки носителя, пропиточного раствора и термообжига активного слоя), концентрации пропиточного раствора, обработки носителей из базальтовых и стекловолокон неорганическими растворами на свойства катализаторов, включая прочность носителя, силу и природу кислотных центров, характеристику связи каталитического слоя с носителем, каталитические свойства в процессах окисления оксида углерода и метана.

Обоснованность и достоверность полученных результатов обеспечена использованием правильно выбранных методов исследования и стандартизированных методик, воспроизводимостью экспериментальных данных и соответствием полученных результатов существующим представлениям в области катализа.

Личный вклад автора. Автор непосредственно участвовал на всех этапах выполнения работы, включая постановку цели и задач исследования, планирование и выполнение экспериментов, интерпретацию полученных результа-

тов и формулировку выводов. Подготовка материалов для публикаций проводилась совместно с научным руководителем и соавторами.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы сообщались на: ●Всероссийской научно-технической конференции студентов и аспирантов «Проблемы экономики и прогрессивные технологии в текстильной, легкой и полиграфической отраслях промышленности», Санкт-Петербург, 2009; ●Научно-технической конференции «XVII Региональные Каргинские чтения», Тверь, 2010; ●Конференции международной водной ассоциации. Экватор – 2010 «Водоподготовка и очистка сточных вод населенных мест в 21 в.: Технологии, проектные решения, эксплуатации станций». Москва, 2010; ●Десятой Международной научно-практической конференции "Фундаментальные и прикладные исследования, разработка и применение высоких технологий в промышленности", Санкт-Петербург, 2010; ●The 8th International Conference «Environmental Engineering», Вильнюс, Литва, 2011; ●Российском конгрессе по катализу «Роскатализ», 2011, г. Москва; ●Конференции аспирантов и молодых ученых Лодзинского политехнического университета, Конопница, Польша, 2011; ●Конференции аспирантов и молодых ученых Лодзинского политехнического университета, Лодзь, Польша, 2012.

Публикации по теме диссертации. Основные результаты работы опубликованы в 13 научных изданиях, включая 3 статьи в рекомендованных ВАК России журналах, получена приоритетная справка по заявке на патент.

Структура и объем диссертации. Работа изложена на 143 машинописных листах, состоит из 6 глав, выводов и списка цитируемой литературы (223 наименования), а также содержит 41 рисунок и 29 таблиц.

Основное содержание работы

Во **введении** обоснована актуальность работы, сформулирована цель и задачи диссертационной работы, решение которых способствует ее достижению. В этом разделе аргументирована научная новизна исследований, показана практическая значимость полученных результатов, представлены выносимые на защиту научные положения.

В **первой главе** приведен анализ научно-технической литературы по основным источникам загрязнения атмосферы оксидом углерода и органическими соединениями. Особое внимание уделено механизму образования и составу отработавших газов двигателей внутреннего сгорания. Рассмотрено современное состояние процессов окисления оксида углерода и углеводородов на оксидных катализаторах. Отмечено, что в процессах окисления оксида углерода и углеводородов наибольшую активность проявляют оксиды металлов 4-го периода периодической системы (в частности Co, Ni, Cu, Fe). Подчеркнута необходимость поиска новых каталитических материалов, в том числе на основе стекло- и базальтовых тканей, для очистки газовых выбросов от оксида углерода и органических соединений.

Во **второй главе** представлены объекты исследования, методы синтеза катализаторов. В качестве носителей использованы стекло- и базальтовая ткани полотняного и ложного ажюра переплетений (рисунок 1), химический состав

которых приведен в таблице 1. Катализаторы получены методом пропитки носителей раствором нитратов Co, Ni, Cu, Fe, с последующей сушкой и термообжигом, а также методом магнетронного напыления в вакууме при давлении $2 \cdot 10^{-3}$ мм. рт. ст. согласно схеме, изображенной на рисунке 2.

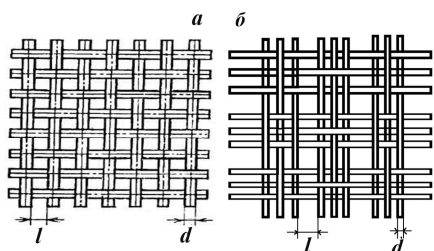


Рисунок 1 – Виды переплетений стекло- и базальтовой ткани:

а – полотняное; б – ложный ажур; l – расстояние между соседними волокнами; d – диаметр волокна

Рисунок 2 – Блок-схема приготовления базальто- и стекловолоконистых катализаторов

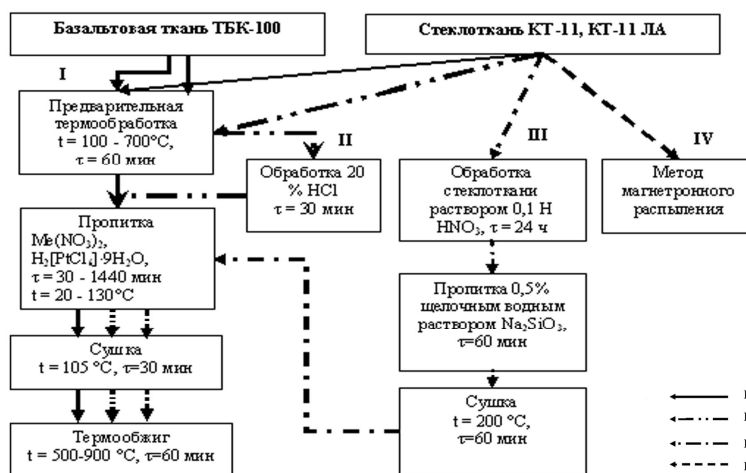


Рисунок 2 – Блок-схема приготовления базальто- и стекловолоконистых катализаторов

Таблица 1 – Химический состав стеклянных и базальтовых волокон

| Тип волокна | Состав, масс. % | | | | | | | |
|-------------|------------------|--------------------------------|----------|---------|------------------|-------------------|------------------|-------------------------------------|
| | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | CaO | MgO | TiO ₂ | Na ₂ O | K ₂ O | Fe ₂ O ₃ +FeO |
| Стеклоанное | 94–96 | 4–6 | – | – | – | – | – | – |
| Базальтовое | 47,5–55,0 | 14,0–20,0 | 7,0–11,0 | 3,0–8,5 | 0,3–2,0 | 2,5–7,5 | 2,5–7,0 | 5,4–13,5 |

В третьей главе изложены методы модификации стекло- и базальтовых тканей согласно схеме, изображенной на рисунке 2. Целью данного этапа работы был поиск рациональных физико-химических условий приготовления катализаторов на основе стекло- и базальтовых тканей во взаимосвязи с высокой каталитической активностью и стабильностью в работе. При этом исследовалось влияние основных параметров стадий приготовления катализаторов методом пропитки на их свойства: 1) температуры предварительной термообработки (100–700 °С); 2) концентрации пропиточных растворов (1–10 мас. %); 3) времени пропитки (0,5 – 24 ч); 4) температуры пропиточных растворов (20–130 °С); 5) температуры термообжига катализатора (300–900 °С); 6) влияние обработки носителя неорганическими растворами (20 % HCl, 0,1 н. HNO₃, Na₂SiO₃); 7) метод магнетронного напыления.

Процесс каталитического окисления изучался на модельных газоздушных смесях, содержащих 0,5–1 об. % CO, 0,3–1,6 об. % CH₄, 4 % NH₃ с объемным расходом 2000–80000 ч⁻¹, аналогичным газовым выбросам стационарных и передвижных источников, модуль загрузки ($M_{заг}$) катализатора составил 64,34–808,82 кг/м³. Физико-химические свойства катализаторов изучались методами атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС «Solaar М6»); тепловой десорбции аргона; термопрограммированными: десорбцией водорода (Altamira Instruments), десорбцией аммиака, окисления оксида углерода и метана (газо-

анализатор Fuji Electric); электронной сканирующей микроскопии (Hitachi S-4700), совмещенной с рентгеновским (энергодифракционным) спектрометром EDS фирмы EDAX Inc. и просвечивающей электронной микроскопии (JSM-35, JEOL); термогравиметрии (масс-спектрометр Thermostar, Balzers, совмещенного с термическим анализатором Setsys 16/18, Setaram); масс-спектрального анализа (масс-спектрометр "Dycor", Metek); разрывной машины «Instron-1122». В данной работе одной из характеристик активности катализаторов служили непосредственно конверсия и температуры зажигания и полной конверсии по окисляемому компоненту.

Как показали исследования, активность катализаторов зависит от подготовки поверхности носителя к нанесению активных центров. Данные по прочности термообработанной исходной стеклоткани показали, что при 600–700 °С волокно теряет более 50 % исходной прочности в результате образования кристаллитов в волокне. При этом, наибольшей активностью обладал катализатор на основе ткани обработанной в диапазоне 400 – 600 °С, что, вероятно, связано с полнотой удаления замазливателя с поверхности волокна. Для увеличения поверхности стекло- и базальтовую ткани обрабатывали 20 % HCl при температуре 100 °С в течение 4 ч, в результате произошло разрушение структуры базальтового волокна (рисунок 3), оно стало ломким и хрупким вследствие извлечения ионов металлов из межслоевых пространств кремний кислородных полиэдров $[\text{SiO}_4]^{4-}$, а также образования пор.

Согласно данным, представленным в таблице 2, обработка носителей раствором 20% HCl в течение 60 мин привела к увеличению количества кислотных центров Бренстеда (рисунок 4) на поверхности базальтовых волокон (БВ) что примерно в 20 раз больше, чем на поверхности стекловолокон (СВ), что обусловлено составом базальтовой ткани. Образующиеся кислотные центры являются слабыми, поскольку пики десорбции NH_3 с поверхности волокна находятся в диапазоне 50 – 150 °С.

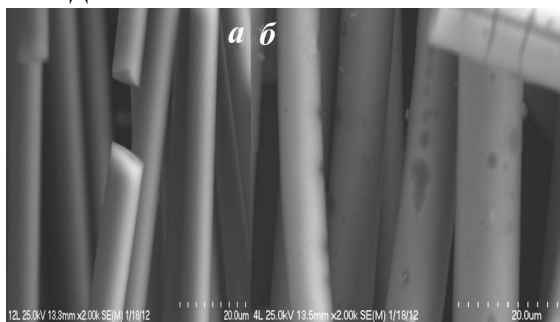


Рисунок 3 – Поверхность стекловолокон (а) и базальтовых волокон (б) после выщелачивания в 20 % HCl в течение 4 ч.

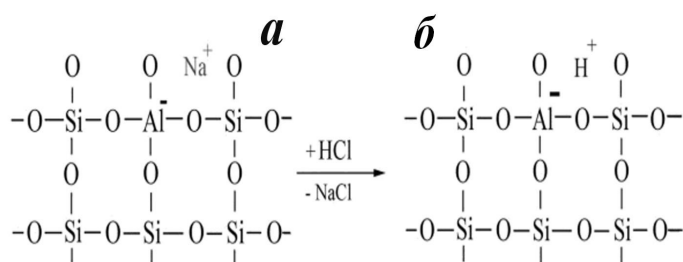


Рисунок 4 – Образование кислотных центров Бренстеда в результате действия HCl на поверхности силикатных материалов: а, б – структура СВ, БВ и центр Бренстеда соответственно

В катализаторах, приготовленных на основе выщелоченных стекло- и базальтовых тканей, методом атомно-абсорбционной спектроскопии было выявлено увеличение содержания Ni (СВК 10 – 3,51 мас. %, БВК 8 – 6,36 мас.%) (таблица 3). Удельная поверхность катализаторов на основе стеклоткани практически не изменилась, в то время как для катализаторов на основе базальтовой ткани характерно ее увеличение с 1,67 до 2,89 м²/г (таблица 3).

Таблица 2 – Кислотные свойства стекло- и базальтовых волокон

| № | Время обработки 20 % HCl, мин | m, г | t _{пика} , °C | Кол-во кислотных центров, мкмоль/м ² |
|------|-------------------------------|------|------------------------|---|
| СВ12 | – | 0,30 | 47 | 65,0 |
| СВ28 | 10 | 0,30 | 58 | 91,5 |
| СВ26 | 30 | 0,30 | 75 | 66,0 |
| СВ27 | 60 | 0,30 | 68 | 63,0 |
| БВ4 | – | 0,30 | 68 | 93,0 |
| БВ29 | 10 | 0,30 | 133 | 1130,0 |
| БВ30 | 30 | 0,30 | 140 | 1155,0 |
| БВ31 | 60 | 0,30 | 148 | 1815,0 |

Таблица 3 – Кислотные свойства катализаторов на основе базальтовых (БВ) и стекловолокон (СВ), содержащих оксид никеля

| № | Обработка HCl | Содержание Ni ²⁺ , % | m, г | t _{пика} , °C | Кол-во кислотных центров, мкмоль/м ² | Удельная поверхность, м ² /г |
|-------|---------------|---------------------------------|------|------------------------|---|---|
| СВК1 | нет | 1,08 | 0,30 | 95 | 55,28 | 0,53 |
| СВК10 | да | 3,51 | 0,30 | 92 | 51,60 | 0,40 |
| БВК13 | нет | 4,07 | 0,30 | 70 | 11,00 | 1,67 |
| БВК8 | да | 6,36 | 0,10 | 160 | 248,8 | 2,89 |

Исследование каталитической активности образцов катализаторов показало, что обработка 20% HCl улучшает каталитические свойства, главным образом, катализаторов на основе базальтовой ткани. Обработанный 20% HCl катализатор БВК 8 обладает меньшей температурой зажигания при окислении CO и CH₄ $t_{\text{зажигания}}^{\text{CO}} = 200$ °C, $t_{\text{зажигания}}^{\text{CH}_4} = 370$ °C, чем БВК 13 $t_{\text{зажигания}}^{\text{CO}} = 220$ °C, $t_{\text{зажигания}}^{\text{CH}_4} = 420$ °C (рисунок 5).

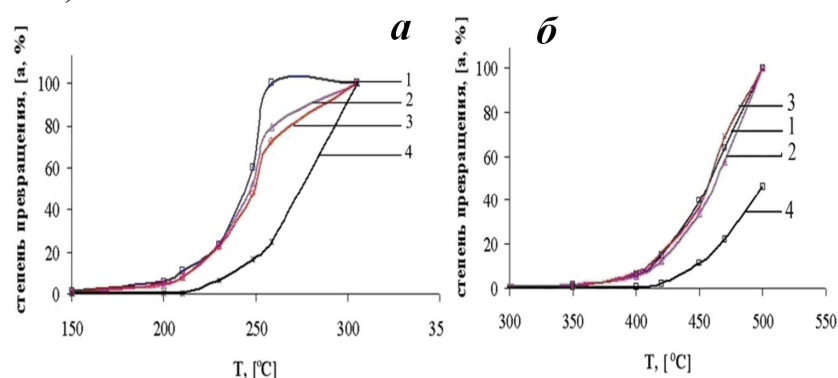


Рисунок 5 – Степень превращения оксида углерода (а) и метана (б) как функция от температуры на тканых катализаторах: 1 – СВК 10; 2 – БВК 8; 3 – СВК1; 4 – БВК13. P = 101,701 кПа; объемный расход 2000 ч⁻¹; [CO/CH₄] = 0,5 %, M_{заг} = 64,34 кг/м³

Рост каталитической активности связан с увеличением содержания никеля и количества кислотных центров для базальтовых катализаторов. Пики десорбции водорода, обнаруженные методом ТПВ (H₂), на образцах СВК 1, СВК

10, БВК 8 в диапазоне 300 – 350 °С, свидетельствуют о наличии сильно связанного с волокном оксида никеля, при этом обработка HCl не влияет на характер взаимодействия стекловолокно-каталитический слой.

Как показали результаты электронной микроскопии, каталитический слой из оксида никеля более равномерно распределен по поверхности стекло- и базальтового волокон (рисунок 6, б, з) и представляет собой мелкие кристаллы оксида никеля, не превышающие 2,5 нм в поперечном сечении.

При увеличении концентрации пропиточного раствора, содержащего $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$, с 2 до 6 мас. % конверсия оксида углерода возрастает, при концентрациях выше 10 мас.% ее влияние на конверсию CO нивелируется. При этом время пропитки раствором $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$, равное 60 мин, достаточно для достижения полной конверсии оксида углерода.

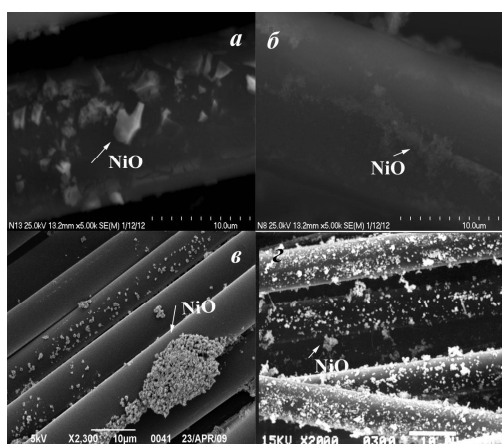


Рисунок 6 – Изображения электронной микроскопии никельсодержащих оксидных волокнистых катализаторов: а – БВК 13, б – БВК 8; в – СВК 1; з – СВК 10

Увеличение температуры пропиточного раствора с 20 до 130 °С наряду с увеличением содержания никеля в катализаторе и удельной поверхности, увеличивает скорость окисления оксида углерода на стеклотканых катализаторах, но приводит к высоким температурам зажигания и полной конверсии метана (таблица 4). Количество кислотных центров с увеличением температуры пропитки снижается с

55,28 до 13,61 м²/г. Согласно данным сканирующей электронной микроскопии, каталитический слой в результате пропитки при 130 °С (P = 1,8 атм.) на поверхности стеклоткани имеет вид тонкой неравномерной оксидной пленки.

За счет обработки стеклотканого носителя раствором 0,1 н. HNO₃, сушки с последующей пропиткой раствором силиката натрия (рисунок 2, способ III) удельная поверхность катализатора (СВК 11) увеличилась до 1,37 м²/г, а содержание Ni составило 2,69 мас. % по сравнению с образцом СВК 1. Определение кислотных свойств катализатора показало, что кислотные центры слабые, их количество составило 41,3 мкмоль/м².

Таблица 4 – Изменение свойств катализаторов в зависимости от температуры пропиточного раствора

| Образец | T _{пропитки} , °С | Ni ²⁺ , мас. % | Удельная поверхность, м ² /г | T _{100%конверсия} , °С | | T _{зажигания} , °С | | Количество кислотных центров, мкмоль/м ² |
|---------|----------------------------|---------------------------|---|---------------------------------|-----------------|-----------------------------|-----------------|---|
| | | | | CO | CH ₄ | CO | CH ₄ | |
| СВК 1 | 20 | 1,08 | 0,53 | 265 | 503 | 193 | 384 | 55,28 |
| СВК 2 | 130 | 3,19 | 1,74 | 250 | 528 | 187 | 389 | 13,61 |
| СВК 16 | 100 | 2,44 | 0,87 | 265 | 484 | 185 | 374 | 17,92 |

В результате такой обработки поверхность стекловолокна практически равномерно покрыта кристаллами оксида никеля размером до 1 нм (рисунок 7) с различной степенью закрепления оксида никеля с поверхностью волокна, что подтверждается методом термопрограммированной десорбции водорода.

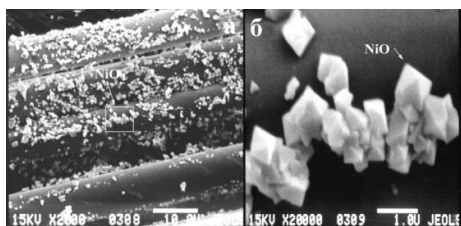


Рисунок 7 – СЭМ изображение катализатора СВК 11:
a – увеличение $\times 2000$;
б – увеличение $\times 20000$.

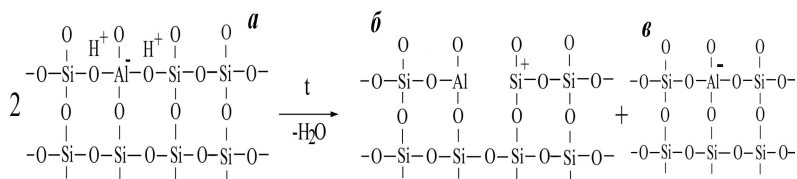


Рисунок 8 – Изменение кислотности стеклянных волокон и базальтовых волокон при нагревании:
a – кислотный центр Бренстеда; *б* – кислотный центр Льюиса; *в* – основной центр.

В случае образца СВК 1 (рисунок 6, *в*), оксиды никеля представлены в виде отдельных агломератов размером 20–25 нм. Таким образом, данный способ (пропитки при 20 °С) не приводит к равномерно распределенному оксиду никеля по поверхности волокна, что отражается на активности катализатора и стабильности в работе.

Сравнение свойств катализаторов в процессе окисления CO, CH₄ показало, что катализаторы СВК 11 обладают высокими температурами зажигания ($T_{\text{зажигания}} = 213$ °С по CO и 444 °С по CH₄) и полной конверсии ($T_{100\% \text{ конверсии}} = 315$ °С по CO и 577 °С по CH₄) по сравнению с катализаторами СВК 1, 2, 16.

Увеличение температуры термообжига катализатора выше 500 °С приводит к преобразованию кислотных центров Бренстеда (рисунок 8, *a*) в кислотные центры Льюиса (рисунок 8, *б*) и основные центры (рисунок 8, *в*) (таблица 5), уменьшение которых снижает адсорбцию оксида углерода. При обжиге катализаторов при 500 °С достигается максимальная степень превращения CO и CH₄.

Полученные данные хорошо согласуются с результатами термогравиметрического анализа, согласно которым прекурсоры каталитического слоя разлагаются до оксидов Co и Ni в температурном диапазоне 450–550 °С.

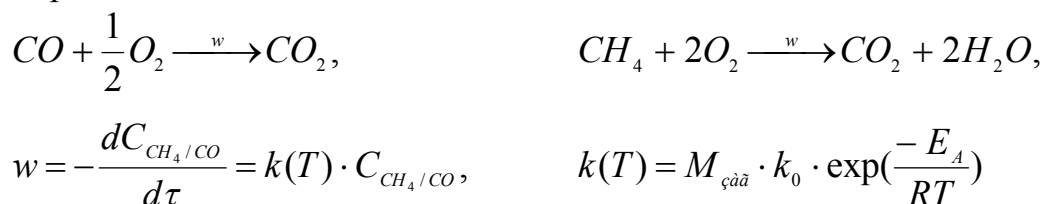
Таблица 5 – Влияние температуры обжига на содержание металла катализаторов СВК 23, 24, 25 и количество кислотных центров

| Катализатор | $T_{\text{обжига}}$, °С | Содержание Ni, мас. % | Количество кислотных центров, мкмоль/г | $T_{100\% \text{ конверсии}}$, °С | | $T_{\text{зажигания}}$, °С | |
|-------------|--------------------------|-----------------------|--|------------------------------------|-----------------|-----------------------------|-----------------|
| | | | | CO | CH ₄ | CO | CH ₄ |
| СВК 23 | 300 | 3,55 | 5,60 | 264 | 513 | 186 | 384 |
| СВК 24 | 500 | 4,86 | 9,60 | 266 | 487 | 200 | 378 |
| СВК 25 | 900 | 2,56 | 2,60 | 278 | 492 | 198 | 385 |

В четвертой главе исследованы кинетические параметры процессов окисления CO и CH₄. Исследования проводились на газоздушных смесях, со-

державших 0,5–1 об.% СО и 0,3–1,6 об. % СН₄ с объемной скоростью в интервале 2000–40000 ч⁻¹.

Скорость реакции окисления оксида углерода и метана на исследуемых образцах катализаторов описывается кинетическим уравнением скорости для реакций первого порядка (рисунок 9). При этом скорость реакции окисления пропорциональна концентрации компонента в газовой смеси и количеству катализатора $M_{\text{заг}}$:



где w – скорость реакции окисления, моль/л·с; $k(T)$ – константа скорости, как функция от температуры, (с⁻¹); k_0 – предэкспоненциальный множитель; R – газовая постоянная, Дж·(моль·К)⁻¹; E_A – энергия активации, Дж/моль;

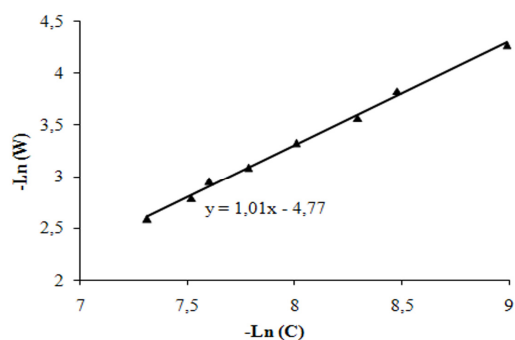


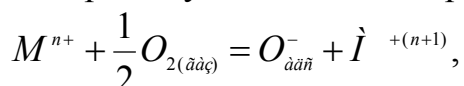
Рисунок 9 – Зависимость скорости окисления от концентрации метана на никельсодержащем оксидном катализаторе: 0,3-1,6 об. %, $M_{\text{заг}} = 808,82$ кг/м³, $q = 40000$ ч⁻¹

Значения энергии активации и константы скорости окисления определялись графическим методом – построением зависимости скорости окисления от температуры $\ln(w) - 1000/RT$, $\ln(w) - \ln(C)$. Полученные данные позволили определить, что при окислении 1 % СО наибольшей активностью обладает СоО_x-стекловолокнистый катализатор ($T_{100\%} = 220$ °С, $E_A = 65$ кДж/моль, $\ln(k) = 18$ мин⁻¹), на базальтоволокнистом катализаторе БВК 8 $T_{100\%} = 318$ °С, $E_A = 125$ кДж/моль, $\ln(k) = 31$ мин⁻¹. Активность катализаторов подтверждается

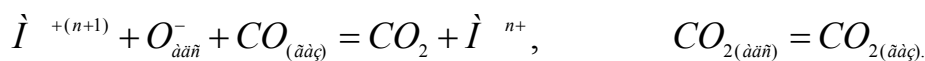
99 % конверсией СО на термообработанном стекловолокне при 394 °С. При окислении метана наиболее активными являются NiO-содержащие катализаторы на основе базальтового БВК 8 ($T_{100\%} = 575$ °С, $E_A = 155$ кДж/моль, $\ln(k) = 26$ мин⁻¹) и стекловолокна ($T_{100\%} = 598$ °С, $E_A = 139$ кДж/моль, $\ln(k) = 24$ мин⁻¹). Окисление метана на исходном стекловолокне протекает при 900 °С на 38 % ($E_A = 211$ кДж/моль).

Диапазон рассчитанных значений энергии активации указывает на кинетическую область протекания процессов окисления на стекло- и базальтоволокнистых катализаторах. При температурах выше 800 °С процесс окисления переходит во внешнедиффузионную область.

Вероятно, окисление оксида углерода на стекло- и базальтоволокнистых катализаторах осуществляется через адсорбцию кислорода на оксиде металла:



Следующая стадия – взаимодействие СО с адсорбированным кислородом:

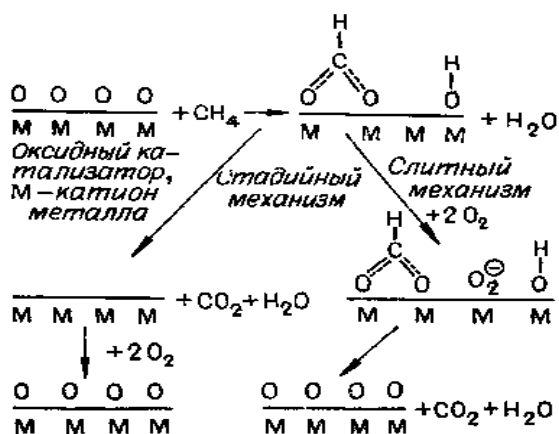


На основании проведенных исследований составлен ряд активности оксидов металлов для окисления CO на стеклотканых катализаторах:



Окисление метана, вероятно, при низких температурах осуществляется по слитному механизму, т. е. через образование промежуточных карбоксилатных комплексов.

При температурах выше 500°C процесс окисления идет по стадийному механизму, где лимитирующим этапом является взаимодействие метана с по-



верхностью катализатора, и скорость окисления пропорциональна его концентрации.

Такие условия как недостаток кислорода и избыточное содержание паров воды являются характерными для промышленных газовых выбросов. Кобальтсодержащие оксидные катализаторы сохраняли свою активность при окислении масляной кислоты с концентрацией 0,46 моль/л при 400°C в при-

сутствии 33 об.% паров воды и 7 об.% O₂ ($k = 0,018 \text{ мин}^{-1}$, $E_A = 72 \text{ кДж/моль}$).

В пятой главе исследован процесс каталитического окисления аммиака с 4%-м содержанием его в газовой смеси на образцах катализаторов СВК 1 (NiO), БВК 13 (NiO), СВК 58 (0,1%PtO_x/CoO_x), СВК 60 (CuO_x/0,1%TiO₂). Результаты которого представлены в таблице 6. Поисковые исследования окисления аммиака на фотокатализаторе CuO_x/0,1%TiO₂ (СВК 60) при воздействии УФ-И длиной 350 нм, показали, что окисление аммиака начинается при 222 °С до образования оксидов азота NO.

Таблица 6 – Окисление аммиака в проточном реакторе

| Образец | T _{зажигания} , °С | Продукты реакции |
|--|-----------------------------|--|
| СВК 1 (NiO) | 380, 460 | NO, N ₂ (↑) |
| БВК 13 (NiO) | 322, 396 | N ₂ (↓), NO |
| СВК 58 (0,1%PtO _x /CoO _x) | 245 | NO, N ₂ (↓) |
| СВК 57 (CuO) | 330, 400 | N ₂ (↑), NO, N ₂ (↓) |
| СВК 59 (CoO _x) | 235 | NO, N ₂ (↓) |
| СВК 60 (CuO _x /0,1%TiO ₂) (УФИ) | 222, 330 | NO, N ₂ (↓) |

В шестой главе приведены рекомендации по применению разработанных стекловолкнистых катализаторов в каталитических конвертерах автотранспорта для окисления оксида углерода и углеводородов отработавших газовых выбросов; в производстве неконцентрированной азотной кислоты установкой ко-

бальтосодержащих оксидных катализаторов, на стадии очистки «хвостовых» газов, где при восстановлении оксидов азота природным газом образуются многотоннажные выбросы, содержащие 0,1–0,2 % оксида углерода (II).

На рисунке 10 изображена предлагаемая конструкция окислительного каталитического конвертера с оксидным никельсодержащим катализатором, параметры которого приведены в таблице 7, рассчитанные в соответствии с требованиями стандарта Евро-4 по оксиду углерода и углеводородам.

Таблица 7 – Параметры каталитического конвертера

| V_p , л | Длина, м | Внутренний диаметр, $d_{вн}$, м | Масса загрузки катализатора, кг |
|-----------|----------|----------------------------------|---------------------------------|
| 1,74 | 0,221 | 0,010 | 1,9 |

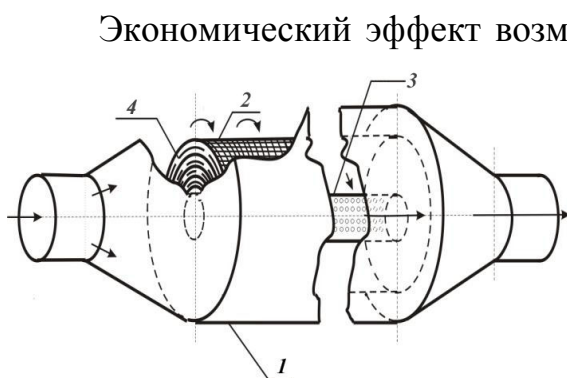


Рисунок 10 – Нейтрализатор для обезвреживания выбросов двигателей внутреннего сгорания: 1 – корпус; 2 – свернутый в рулон катализатор; 3 – перфорированная труба; 4 – металлическая сетка

Экономический эффект возможен при частичной замене платиновых сектов стекловолокнистыми катализаторами на стадии окисления аммиака в производстве неконцентрированной азотной кислоты. Энергосбережению способствует установка никельсодержащих оксидных стекловолокнистых катализаторов, обладающих высокой активностью в широких интервалах объемных скоростей (2000–80000 ч⁻¹), вместо традиционно применяемых никелевых катализаторов на основе Al₂O₃ (450 ч⁻¹) в производство технологического газа конверсией природного газа.

ОСНОВНЫЕ ИТОГИ И ВЫВОДЫ

1. Разработаны катализаторы окисления оксида углерода и метана на основе стекло- и базальтовой тканей, содержащих оксиды переходных металлов (Co, Ni, Cu, Fe) для очистки газовых выбросов автотранспорта и стационарных установок теплоэнергетической и химической отраслей.

2. Изучена морфология и элементный состав поверхности стекло- и базальтоволокнистых катализаторов методом электронной микроскопии с совмещенным рентгеноструктурным анализом. Выявлена взаимосвязь каталитической активности и характера распределения активных центров по поверхности волокна. Исследовано влияние температурных факторов и обработки неорганическими растворами на процесс формирования активных центров стекло- и базальтоволокнистых катализаторов. При этом, пропитка при 100°C 5%-м по иону металла раствором в течение 30–60 мин достаточна для формирования активных в процессах окисления оксида углерода и метана катализаторов. Установ-

лено, что при формировании катализатора, увеличение температуры термообжига выше 900 °С приводит к снижению его активности.

3. Выявлено, что кислотные свойства исходных стекло- и базальтовых волокон выражены слабо – 65 мкмоль/м² и 95 мкмоль/м² соответственно, причем усиление кислотных свойств происходит при обработке базальтовых волокон растворами неорганических кислот. Кислотные центры представлены, в основном слабокислыми ОН-группами, что и обуславливает высокую активность базальтоволоконистых катализаторов. Обработка стекловолокон раствором соляной кислоты практически не изменяет их кислотных свойств. С увеличением температуры термообжига катализатора с 300 до 900 °С количество кислотных центров уменьшается для стекловолоконистых катализаторов с 5,6 до 2,6 мкмоль/м².

4. Определены кинетические параметры окисления оксида углерода и метана на стеклотканых катализаторах в зависимости от его состава. Установлен первый порядок реакций окисления по оксиду углерода и метану на стекло- и базальтоволоконистых катализаторах. Получено выражение константы скорости

окисления $k(T) = M_{\text{сдд}} \cdot k_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right)$. Сделано предположение о механизме

окисления СО и СН₄ на стекло- и базальтоволоконистых катализаторах. Проведенные расчеты по полученному уравнению показывают сходимость расчетных и экспериментальных данных. Процессы окисления, согласно рассчитанным значениям энергий активации, лежат в диапазоне 70–180 кДж/моль, что свидетельствует о кинетической области протекания процессов окисления на стекло- и базальтоволоконистых катализаторах. На основе полученных зависимостей и расчетных данных составлен ряд активности стеклотканых катализаторов, содержащих оксиды металлов 4-го периода при окислении СО: PtO_x/Co₃O₄ > >Co₃O₄ > (Co, Cu, Ni, Fe)O_x > CuO_x/TiO₂ > NiO/SnO₂ > NiO; при окислении СН₄: NiO > Co₃O₄ > (Co, Cu, Ni, Fe)O_x.

5. Изучен процесс окисления аммиака методом масс-спектрометрии на стекло- и базальтоволоконистых катализаторах. Показано, что температура зажигания на кобальтсодержащем оксидном катализаторе составляет 235 °С. Процесс окисления сопровождается образованием оксида азота (II), количество молекулярного азота с увеличением температуры реакции уменьшается. Применение фотокатализатора CuO/0,1 % TiO₂ на стекловолокне приводит к снижению температуры зажигания реакции до 222°С.

6. Рассчитаны на основе полученных кинетических зависимостей параметры каталитического конвертера с установленным стеклотканым катализатором для очистки газовых выбросов двигателей внутреннего сгорания от СО и С_xН_y. Приведены рекомендации по использованию разработанных стекловолоконистых катализаторов в каталитических конвертерах автотранспорта; в производстве неконцентрированной азотной кислоты на стадиях: очистки хвостовых газов от оксида углерода, окисления аммиака для замены части платиновых сеток; в производстве технологического газа.

СПИСОК РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ:

1. Федеряева, В. С. Парофазное окисление органических соединений в промышленных сбросах на стекловолоконистых катализаторах / В. С. Федеряева, Р. Ф. Витковская, С. В. Петров, Я. Горальски // Изв. вузов. Сер. Технология текстильной и легкой промышленности. – 2010. – № 2 (8). – С. 83 – 86.
2. Федеряева, В. С. Каталитическая очистка газовых выбросов от оксида углерода и органических соединений / В. С. Федеряева, Р. Ф. Витковская // Высокие технологии и фундаментальные исследования: сб. трудов под ред. И. В. Кудинова. Т. 3. – СПб.: Изд-во политехнического ун-та, 2010. – С. 381.
3. Горальски, Я. Изучение свойств палладиевых катализаторов, нанесенных на Al_2O_3 и TiO_2 для реакций гидрирования тетрахлорметана / Я. Горальски, В. С. Федеряева, Р. Ф. Витковская, М. Шинковска // Журнал прикладной химии. – 2012. – № 4 (85). – С. 581–586.
4. Федеряева, В. С. Исследование закономерностей очистки промышленных выбросов на стекловолоконистых катализаторах / В. С. Федеряева, Р. Ф. Витковская // «Проблемы экономики и прогрессивные технологии в текстильной, легкой и полиграфической отраслях промышленности». Всерос. науч.-техн. конф.: сб. трудов. – СПб.: СПГУТД, 2009. – С. 32–34.
5. Витковская, Р. Ф. Оксидные катализаторы на основе стекловолоконистых тканых материалов для очистки газовых выбросов / Р. Ф. Витковская, В. С. Федеряева, С. В. Петров // Вестник СПГУТД. – 2009. – №3 (18). – С. 21–24.
6. Федеряева, В. С. Оксидные катализаторы на основе стекловолоконистых материалов для очистки газовых выбросов от органических соединений / В. С. Федеряева // XVII Региональные Каргинские чтения: тезисы докл. – Тверь: Тверской гос. ун-т, 2010. – С. 89.
7. Федеряева, В. С. Разработка технологии получения катализаторов на стекловолоконистой подложке / В. С. Федеряева, Р. Ф. Витковская, С. В. Петров // Физико-химия полимеров. Синтез, свойства и применение: сб. науч. трудов – Тверь: Тверской гос. ун-т, 2010. – Вып. 16. – С. 340–345.
8. Витковская, Р. Ф. Стекловолоконистые катализаторы парофазного окисления органических соединений / Р. Ф. Витковская, В. С. Федеряева, С. В. Петров // Экватор – 2010. Конференция международной водной ассоциации «Водоподготовка и очистка сточных вод населенных мест в 21 в.: Технологии, проектные решения, эксплуатации станций». – М.:, 2010. – С. 65–68.
9. Федеряева, В. С. Каталитическое обезвреживание сточных вод методом парофазного окисления / В. С. Федеряева, Р. Ф. Витковская, С. В. Петров // Вестник СПГУТД. – 2010. – № 2. – С. 21–24.
10. Федеряева, В. С. Стекловолоконистые катализаторы: получение и парофазная деструкция органических соединений / В. С. Федеряева, Р. Ф. Витковская, С. В. Петров // Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение. – 2010. – №11(35). – С. 32–36.
11. Горальски, Я. Каталитическое окисление хлорорганических соединений / Я. Горальски, В. С. Федеряева, Р. Ф. Витковская, М. Шинковска // Вестник СПГУТД. – 2011. – № 1. – С. 14–19.
12. Federyeava, V. S. Catalysts supported on alumina-silica glass fiber for neutralization of waste gases [Катализаторы на основе алюмосиликатного стекловолокна для очистки газовых выбросов] / V. S. Federyeava, R. F. Vitkovskaya, S. V. Petrov / The 8th International Conference «Environmental Engineering». Selected papers. Vol. 1. Environmental Protection. – Vilnius, 2011. – P. 85–87.
13. Федеряева, В. С. Стекловолоконистые катализаторы очистки газовых выбросов ДВС / В. С. Федеряева, Р. Ф. Витковская // Роскатализ: сб. тез. – Т. II. – М.: 2011. – С. 101.

Подписано в печать 26.04.2012 г. Формат 60×84¹/₁₆.

Усл.-печ. л. 1,0. Тираж 100. Заказ

Отпечатано в типографии «Адмирал»

199178, С.-Петербург, В.О. 7-я линия, д.84А