



**МЕЖДУНАРОДНЫЙ СЕМИНАР**  
**19-22 сентября 1995 г.**

**INTERNATIONAL SEMINAR**  
**September 19-22, 1995**

**Блочные носители и катализаторы  
сотовой структуры**

**Monolith honeycomb supports  
and catalysts**

**A B S T R A C T S**

**P A R T I**

**St.Petersburg**  
**Russia 1995**



РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР "ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА  
ИМ. Г.К. БОРЕСКОВА"

РОССИЙСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР "ПРИКЛАДНАЯ ХИМИЯ"  
НАУЧНЫЙ СОВЕТ ПО КАТАЛИЗУ И ЕГО ПРОМЫШЛЕННОМУ ИСПОЛЬЗОВАНИЮ РАН  
И МИНИСТЕРСТВА НАУКИ И ТЕХНИЧЕСКОЙ ПОЛИТИКИ РФ  
САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ РОССИЙСКОГО ХИМИЧЕСКОГО ОБЩЕСТВА  
ИМ. Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА  
УПРАВЛЕНИЕ ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ ПРИ МЭРИИ САНКТ-ПЕТЕРБУРГА  
МРС САНКТ-ПЕТЕРБУРГА

**Международный семинар**

**"Блочные носители и катализаторы сотовой структуры"**

**International Seminar**

**"Monolith honeycomb supports and catalysts"**

## ABSTRACTS

**PART 1**

Новосибирск 1995

УДК 66.097.3

542.97

541.35.546.46'623'284

## FINANCIAL SUPPORT

*The following companies have accepted to provide financial support to this Seminar. The Organizers express their gratitude to these companies for their generosity.*

ENGELHARD CORPORATION, USA

SIEMENS, Germany

ECN, The Netherlands

ЦНИИ КМ "Прометей", Санкт-Петербург, Россия

АО "Элиз", Пермь, Россия

АО "Термокат", Новосибирск, Россия



*At the end of 80s the studies of monolithic honeycomb catalysts were started, and as the scientific results were accumulated in various laboratories of the country (the USSR in these years) the necessity of organizing meetings in this field became evident. We organized the First Conference on Monolithic Catalysts in 1990 in Perm on the base of the Institute of Technical Chemistry of the Ural Branch of RAS and the Joint-stock Company "CeramEc". The second conference was held in 1992 at the Boreskov Institute of Catalysis in Novosibirsk. Subsequently, due to the rising level of scientific results and growing interest of scientists and industrial people we decided to organize this Seminar as an international event in St. Petersburg.*

*The goals of our Seminar are the exchange of scientific results and achievements among researchers in the fields of the synthesis of monolithic catalysts and the development of processes with their application, as well as advertising catalysts and relevant processes for representatives of industry, energetics and transport. The plenary lectures of eminent scientists from well-known western companies and universities will provide unique possibility for the participants to get acquainted with recent achievements in this field.*

*The topics of the Seminar are traditional, and they encompass on the whole the main directions of research activities. They are:*

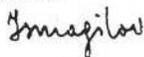
- scientific fundamentals of monolithic catalysts preparation and technology;*
- automotive exhaust purification;*
- selective catalytic reduction of nitrogen oxides;*
- purification of industrial off-gases from toxic admixtures;*
- modelling of processes on monolithic catalysts;*
- new areas of the application of monolithic supports and catalysts.*

*The Organizing Committee hopes that the Seminar will be useful and productive for all participants and that it will initiate new ideas for the synthesis of monolithic supports and catalysts and for better understanding of processes occurring on these catalysts. We are looking forward to the revival of our close scientific contacts with the republics of the former USSR and the expansion of the collaboration with universities and companies of western countries.*

*I wish you a good seminar. Enjoy our meeting and pleasant sightseeing in famous historical and cultural places in St. Petersburg.*

*Chairman of the Organizing Committee  
Head of Department of Environmental Catalysis*

*Professor Z.R. Ismagilov*



В конце 80-х годов в странах бывшего СССР были начаты исследования в области блочных катализаторов сотовой структуры, и по мере накопления результатов в различных лабораториях страны возникла потребность в организации научных встреч по этой тематике. Первую конференцию по блочным катализаторам мы организовали в 1990 году в г. Перми на базе ИТХ УрО РАН и АО "Керс.м.Эж", вторая состоялась в 1992 г. в ИК СО РАН в г. Новосибирске. С повышением уровня научных результатов и возрастанием интереса ученых и производителей мы сочли необходимым организовать семинар по данной проблеме как международный в г. Санкт-Петербурге.

Целью нашего семинара является обмен достижениями исследователей в области синтеза блочных катализаторов и разработки процессов на их основе, пропаганда научных результатов для представителей промышленности, энергетики и транспорта. Выступления ученых из известных западных фирм с пленарными докладами открывает уникальную возможность непосредственно ознакомиться с последними достижениями в этой области.

Тематика семинара традиционна и отражает основные направления исследований:

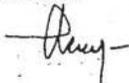
- научные основы приготовления и технологии блочных катализаторов;
- очистка отработавших газов автотранспорта;
- селективное каталитическое восстановление оксидов азота;
- очистка газов от вредных органических примесей;
- моделирование процессов на блочных катализаторах;
- новые области применения блочных носителей и катализаторов.

Оргкомитет надеется, что семинар будет полезным и продуктивным для всех участников и станет инициатором новых идей в области синтеза блочных носителей и катализаторов и углубления нашего понимания процессов, протекающих на них. Мы надеемся на возрождение тесных научных контактов со странами СНГ и расширение сотрудничества с университетами и фирмами западных стран.

Желаю успешного семинара и приятного времяпрепровождения в Санкт-Петербурге, запоминающихся встреч с его знаменитыми историческими и культурными достопримечательностями.

Председатель Оргкомитета  
Зав. отделом экологического катализа ИК СО РАН

профессор З.Р.Исмагилов



**ОЧИСТКА ОТРАБОТАВШИХ ГАЗОВ  
АВТОТРАНСПОРТА**

**AUTOMOTIVE EXHAUST PURIFICATION**

**РАЗРАБОТКА, СОЗДАНИЕ ПРОИЗВОДСТВА И ПЕРСПЕКТИВЫ  
ИСПОЛЬЗОВАНИЯ БЛОЧНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ЗАЩИТЫ  
ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ В РОССИИ**

**З.Р.Исмагилов**

*Институт катализа им. Г.К.Борескова  
Новосибирск, Россия*

**MONOLITH CATALYST DESIGN, ENGINEERING AND PERSPECTIVES  
OF APPLICATION FOR ENVIRONMENTAL PROTECTION IN RUSSIA**

**Z.R.Ismagilov**

*Boreshov Institute of Catalysis, Novosibirsk, Russia*

Блочные катализаторы обладают рядом уникальных свойств и нашли широкое применение в западных странах. Известные фирмы Corning, Engelhard (США), Siemens, Degussa, BASF (ФРГ), NGK (Япония), Haldor Topsoe (Дания) производят блочные сотовые носители и катализаторы. Наибольшее применение сотовые катализаторы нашли в системах очистки отработавших газов (СНОГ) двигателей внутреннего сгорания (США, Западная Европа) и очистки дымовых газов ТЭС от оксидов азота (ФРГ, Австрия, Япония).

В России и странах СНГ исследования в области приготовления блочных катализаторов начали проводиться в 80-х годах. Как и в западных странах, движущим моментом этих работ была потребность в новых катализаторах и новых технологиях для решения все более остро встающих проблем охраны окружающей среды от вредных выбросов промышленности, энергетики и транспорта.

Приготовление сотовых носителей методом экструзии в закрепляющий раствор разрабатывалось в Куйбышевском Политехническом Институте (г.Самара). В Институте физической химии им. Писаржевского, в Институте газа и в Институте проблем материаловедения (г.Киев) методом экструзии были приготовлены сотовые носители из кордиерита, силикагеля, нитридов и др., а также катализаторы для очистки дымовых газов от СО и оксидов азота.

В Институте органического катализа и электрохимии (г.Алма-Ата) совместно с ИК СО РАН было организовано опытно-промышленное производство катализаторов очистки отработавших газов на металлических блоках.

Тематика блочных катализаторов привлекает внимание многих исследовательских коллективов в России. В ГИПХ проводятся исследования по синтезу блочных катализаторов для процесса  $\text{DeNO}_x$  и очистки отработавших газов дизельных двигателей.

Исследования в области блочных мембранных катализаторов ведутся в Университете дружбы народов (г.Москва).

Монолитные структуры на основе металлических и керамических высокопористых ячеистых материалов (ВПЯМ) создаются в РИЦ (г.Пермь).

Сотовые блоки из углеродных материалов приготовлены в Омском филиале ИК СО РАН.

В Институте катализа СО РАН (г.Новосибирск) совместно с Институтом технической химии УрО РАН и Пермским заводом высоковольтных электроизоляторов - АО "ЭЛИЗ" (г.Пермь) в 1986г. были начаты НИОКР по созданию отечественной технологии производства сотовых блочных катализаторов. Результатом совместных усилий стало создание первого промышленного производства сотовых блочных катализаторов на базе АО "КерамЭк". В настоящее время производственные мощности АО "КерамЭк" составляют до 100т носителей в год и легко могут быть расширены на площадях АО "ЭЛИЗ". Катализаторы, наработанные на АО "КерамЭк", успешно эксплуатируются на промышленных установках: в процессе очистки хвостовых газов установки Клауса на Новоуфимском НПЗ (загрузка  $2 \text{ м}^3$ ), в установке очистки газов дыхания от метанола на Томском нефтехимическом комбинате (загрузка  $0,3 \text{ м}^3$ ), в установках двухстадийного сжигания топлив и др.

С целью усиления фундаментальных исследований в 1993 году в составе отдела экологического катализа ИК СО РАН была организована лаборатория блочных носителей и катализаторов.

Основные направления работ в ИК СО РАН по блочным катализаторам:

- катализаторы для процесса прямого одностадийного окисления сероводорода в серу;
- массивные катализаторы на основе  $\text{TiO}_2$  или замещенных цеолитов для процесса  $\text{DeNO}_x$ ;
- нанесенные катализаторы для процесса  $\text{DeNO}_x$ ;
- нанесенные оксидные катализаторы для сжигания топлив;
- нанесенные смешанные катализаторы (оксиды переходных металлов и благородные металлы) для сжигания топлив;
- нанесенные катализаторы для очистки промышленных выбросов от органики.

В последние годы в ИК СО РАН начаты работы по синтезу массивных перовскитных катализаторов, нанесению высокодисперсного  $TiO_2$  на сотовые блоки для фотокаталитических процессов очистки газовых выбросов, а также математическому моделированию процессов обезвреживания газовых выбросов.

В области применения блочных катализаторов для защиты окружающей среды значительные результаты получены в рамках успешного международного сотрудничества между ИК СО РАН и ECN в рамках гранта Министерства науки и образования NWO (Нидерланды). По совместным планам выполнены исследования по синтезу катализаторов для очистки газов газификации от аммиака, разрабатываются мембранные носители на основе оксидной керамики для неорганических мембранных каталитических реакторов (ОР-14, ОР-59)\*, разработаны методы нанесения перовскитных активных компонентов на керамические и металлические ВПЯМ (ОР-17)\* и исследовано нанесение углеродистых покрытий на керамические носители сотовой и ячеистой структуры (ОР-28).

В целом накоплен значительный объем научных знаний, разработаны методы синтеза блочных носителей и катализаторов, а также наработаны опытно-промышленные партии катализаторов. На основе наших научных контактов и совместной активности с коллективом исследователей Уральского электрохимического комбината (УЭХК) было инициировано создание производства блочных катализаторов для СНОГ по лицензии фирмы Engelhard на УЭХК.

Во Всесоюзном теплотехническом Институте ВТИ (Москва) есть стенды для испытания блочных катализаторов в процессе денитрификации дымовых газов. блочные катализаторы для СНОГ автомобильных двигателей можно испытывать на стендах НАМИ (Москва). В ИК СО РАН создан многофункциональный стенд для испытания блочных катализаторов сечением до 75x75 мм.

Все это дает уверенность в возможности перехода на качественно новый этап в широком использовании блочных катализаторов для охраны окружающей среды в России.

---

\* - номера докладов в данном сборнике.

## HISTORY OF MONOLITHIC AUTOMOTIVE CATALYST TECHNOLOGY

H.S. Gandhi

*Ford Research Laboratories  
Dearborn, Michigan, USA*

The presentation will review how automotive catalysts have emerged to meet the ever stringent automotive emission standards in USA. The review will cover the development of oxidation and three-way catalyst technologies. It will also review the effect of thermal and chemical modes of deactivation. It will look into the future as to what needs to be done to meet the emission standards for model year 2000 and beyond. Finally, the presentation will provide insight into the author's experience in dealing with emission regulations of developing countries.

**CATALYTIC PARTICULATE TRAPS FOR DIESEL ENGINES:  
REGENERATION MECHANISMS AND MATHEMATICAL MODELING**W.J. Bandy III\*, M.S. Graboski\*\*, R.M. Baldwin*Chemical Engineering and Petroleum Refining Department, Colorado School of Mines,  
USA**\*Amoco Oil Company, Naperville, IL, USA**\*\*Colorado Institute for Fuels and High Altitude Engine Research (CIFER),  
Colorado School of Mines, USA*

The efficiency and regeneration characteristics of 3 different ceramic monoliths utilized as catalytic particulate traps for a diesel engine has been examined. Evaluation of the traps was carried out by retrofitting a Detroit Diesel 6V-71 engine with the monolith which had been previously impregnated with the catalytic material, and then depositing diesel soot for a prescribed time under various carefully-controlled loading (speed and torque) conditions on an engine dynamometer stand. Trap characteristics monitored included temperature of inlet and outlet exhaust streams, and emission levels for oxygen, nitrogen oxides, CO, CO<sub>2</sub>, and total hydrocarbons. *In-situ* regeneration characteristics of the catalytic monoliths were examined, and a novel method for on-demand regeneration was developed.

A mathematical model of the trap was developed based on a steady-state reactor stability analysis of the transport and rate processes taking place. The model was found to be satisfactory as a predictive tool for the onset of regeneration, and to predict conditions under which trap regeneration could be successfully initiated. Model predictions concerning trap stability were found to be in good agreement with experimentally observed regeneration behaviour.

**КАТАЛИЗАТОРЫ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ ВЫХЛОПНЫХ ГАЗОВ НА  
НОСИТЕЛЯХ ИЗ ПЕНОМЕТАЛЛОВ**

Пестряков А.Н., Юрченко Э.Н\*, Феофилов А.Е.

Гос. архитектурно-строительная академия, г.Томск, Россия

\*Российский научный центр "Прикладная химия". г. С.-Петербург, Россия

**CATALYSTS ON FOAM MATERIALS TO EXHAUST GASES CLEANING**

A.N.Pestryakov, E.N.Yurchenko\*, A.E. Fcofilov

State Architectural Academy, Tomsk, Russia

\*RSC "Applied Chemistry", St. Petersburg, Russia

Работа посвящена исследованию блочных катализаторов окисления токсичных компонент выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания -ДВС- (СО, углеводороды), состоящих из активных соединений варьируемого состава, нанесенных различным способом на носители, в качестве которых были выбраны пенометаллы. По сравнению с блочно-сотовыми пенокатализаторы имеют при эквивалентных плотности и газопроницаемости более высокую конструкционную жесткость и степень использования активной поверхности за счет высокой турбулентности газового потока при всех значениях его линейных скоростей.

Исследовались два типа носителей: пеноникель и пенонихром, как с промежуточным носителем  $Al_2O_3$ , на который наносились соединения различных переходных металлов, так и без него. В последнем случае соединения переходных металлов наносились по специально разработанной методике.

Проводились сравнительные испытания катализаторов, содержащих одни и те же исходные активные фазы ( $CuCr_2O_4$ ,  $CuMnO_3$ ,  $CuCo_2O_4$ , Pd и др.), нанесенные на блочно-сотовый  $Al_2O_3$ , гранулированный  $Al_2O_3$  и пенометаллический носители, в реакциях окисления монооксида углерода и пропана. Показано, что в обоих случаях скорости процессов и их температурные зависимости выше на пенообразных катализаторах, чем на блочно-сотовых (таблица) и приближаются к таковым в случае гранулированных аналогов.

Нанесение на пенометалл формиатов металлов и электрофоретическое осаждение ультрадисперсных порошков тех же металлов позволяет получить катализаторы, сходные по активности.

Одним из существенных требований к свойствам катализаторов является их устойчивость к воздействию  $SO_2$ . Длительная обработка катализаторов в атмосфере  $SO_2$  (поток с 0,2-2% об.  $SO_2$  при температуре 420-480 °C) и последующие испытания в тех же реакциях показали, что наибольшей устойчивостью к  $SO_2$  обладает Pt-содержащий катализатор, затем Pd-содержащий, а из оксидных в окислении углеводородов и CO —  $CuCr_2O_4$  на пенионикеле и пенохроме.

Таблица Эффективность катализаторов при 250 °C

Тип катализатора	Степень превращения, %		
	CO	CH <sub>x</sub>	NO <sub>x</sub>
Блочно-сотовый Pt-содержащий	84,3	85,2	57,7
Пенообразный Pt-содержащий	88,8	91,7	66,5
Пенообразный Cu-Cr-оксидный	62,3	67,9	

Как видно из таблицы, нейтрализаторы, содержащие оксиды неплатиновых металлов в качестве активных компонентов, менее эффективны, чем Pt- (и Pd, Rh)-содержащие, но в условиях России, где нейтрализаторы не используются совсем, применение недорогих оксидных катализаторов со средней эффективностью газоочистки 60-65% может показаться достаточно перспективным.

ОР-3

РАЗРАБОТКА ОКСИДНЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ФАЗ ДЛЯ  
НЕЙТРАЛИЗАЦИИ ОГ ДВС. ЭНЕРГИЯ СВЯЗИ ОКСИДА УГЛЕРОДА  
И КИСЛОРОДА

*В.А.Шнып, В.В.Поплавский, В.С.Танкович\**

*БГТУ, Минск*

*\*НПО "Транстехника", Минск*

OXIDE CATALYSTS TO NEUTRALIZE EXHAUST GASES AT INTERNAL  
COMBUSTION ENGINES. ENERGY OF CO AND OXYGEN BOND

*V.A.S'hnyup, V.V.Poplavskii, V.S.Tankovich\**

*Belarus State Technical University, Minsk, Belarus*

*\*NPO "Transtekhnika", Minsk, Belarus*

Цель работы - разработка каталитически активных фаз, не содержащих драгметаллов, теоретических подходов к природе каталитической активности некоторых из них и оценка прочности сцепления оксидных покрытий на металлах для прогнозирования их эксплуатационных свойств.

Одним из путей снижения токсичности выхлопных газов автомобилей является использование каталитических нейтрализаторов. В качестве объектов исследования выбраны смешанные оксиды и шпинели на основе кобальтитов кобальта, промотированных оксидами хрома, меди, марганца.

Исследования проведены с использованием проточного реактора с импульсным вводом реагентов и газохроматографическим анализом продуктов, рентгенофазового анализа (ДРОН-3) и ДТА. Обработка экспериментальных результатов проводилась с использованием теории химических реакторов в приближении реактора идеального вытеснения /1/. В результате анализа экспериментальных данных был разработан количественный подход, который позволяет проводить расчет массы каталитического блока нейтрализатора для любого двигателя и используемой каталитической фазы, для которой известны кинетические данные.

Предварительно для оценки состава выхлопа ОГ ДВС был выполнен теоретический расчет на различных режимах работы ДВС /2/, из которого следует, что способом снижения токсичности ОГ ДВС является переход на обедненные рабочие смеси, где коэффициент избытка воздуха больше единицы. Знание состава выхлопа оказалось важным при проведении стендовых испытаний.

В качестве носителей катализатора выбрано два основных: носитель из стали, взятой в виде сетки саржевого плетения С-120 (I) /3/; пено-

керамический носитель, разработанный и изготовленный в БР НПО ПМ, Минск (II).

Разработан способ развития поверхности носителей С-120, - включающий стадии высокотемпературной химико-термической обработки, с последующим выщелачиванием и окислительным отжигом, и пропитки носителей (I) и (II) в оксинитрате алюминия с дальнейшим разложением до гамма-оксида алюминия. Толщина нанесенного модифицирующего слоя изменялась в пределах 10-100 Å. Особое внимание уделялось проведению ресурсных испытаний и поиску методов регенерации катализаторов.

Часть катализаторов испытаны в НАМИ, Москва, в составе окислительной системы нейтрализации на автомобиле ГАЗ-24-10. Эффективность катализаторов, не содержащих драгметаллов, для испытанной массы каталитического блока составила около 40 % по CO,  $CH_x$ и 23...25 % по  $NO_x$ .

Для объяснения природы каталитической активности драгметаллов, с использованием теории графов и в предположении трех типов связи CO с поверхностью металлов (линейная, мостиковая и диссоциативная) показано, что на драгметаллах реализуется диссоциативная форма адсорбции CO, что и объясняет высокую каталитическую активность последних /4/.

С использованием аналогичного подхода оценена прочность сцепления оксидных покрытий на соответствующих металлах. По расчетным данным оксидные покрытия на соответствующих металлах располагаются в следующий ряд по убывающей прочности сцепления:  $W-WO_3 > Re-ReO_{3,5} > Ta-TaO_{2,5} > Si-SiO_2 > Nb-NbO_{2,5} > Os-OsO_4 > Hf-HfO_2 > Mo-MoO_3 > Ir-IrO_2 > Ru-RuO_{1,5} > Zr-ZrO_2 > Ge-GeO_2 > Pt-PtO_2 > Rh-RhO_2 > V-VO_{2,5} > Ti-TiO_2 > Y-YO_{1,5} > La-LaO_{1,5} > Co-CoO_{1,5} > Ni-NiO > Fe-FeO_{1,5} > Cr-CrO_{1,5} > Pd-PdO_2 > Sc-ScO_{1,5} > Cu-CuO > Be-BeO > Al-AlO_{1,5} > Sn-SnO_2 > Ag-AgO_{0,5} > Mn-MnO_{3,5} > Bi-BiO_{1,5} > Ba-BaO > Li-LiO_{0,5} > Sb-SbO_{2,5} > Mg-MgO = Zn-ZnO > Cd-CdO > Na-NaO_{0,5} > Hg-HgO$  /5/, что важно при прогнозировании эксплуатационных свойств покрытий - катализаторов.

### Л и т е р а т у р а

1. О.Левеншиль. Инженерное оформление химических процессов. М.:Химия.-1969. 621с.
2. 15 Менделеевский съезд по общей и прикладной химии.- Минск.-1993.-С.223.
3. А.с. СССР 1688488.
4. В.А.Шнып, В.А.Глыбин, В.В.Поплавский. Энергия связи поверхностных комплексов и каталитическая активность некоторых металлов в реакции окисления CO. Весті АН РБ. Сер.хім.наук.-1994. N4, с.76- 80.
5. В.А.Шнып, Н.А.Свидинович, В.П.Глыбин, Л.К.Свирко. Энергия связи кислорода поверхности в оксидных покрытиях. Весті АН РБ. Сер.фіз.энерг.наук. - 1995, N 2 (в печати).

ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ БЛОЧНЫХ ЯЧЕЙСТЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ  
 ДЛЯ ОЧИСТКИ ОТРАБОТАВШИХ ГАЗОВ  
 ДИЗЕЛЬНЫХ АВТОМОБИЛЕЙ В БЕЛОРУССИИ

*Танкович В.С., Леонов А.Н.\*, Сморгыо О.Л.\**  
 НПО "Транстехника", Минск  
 \*НИИ ПМ с ОП, ВР НПО ПМ, Минск

EXPERIENCE IN USING MONOLITH HONEYCOMB CATALYSTS TO PURIFY  
 EXHAUST GASES OF DIESEL AUTOMOBILES

*V.S.Tankovich, A.N.Leonov\*, O.L.Smorygo\**  
 NPO "Transteknika", Minsk, Belarus  
 \*Research Institute of Powder Metallurgy, Minsk, Belarus

Автомобильный транспорт Белоруссии выбрасывает с отработавшими газами (ОГ) в атмосферу ежегодно более 1,1 млн. тонн вредных веществ. Проблема усугубляется повышенным радиационным фоном на значительной территории государства. В течение последних нескольких лет минским НПО "Транстехника" ведутся активные работы по созданию эффективных систем нейтрализации ОГ и оснащению ими транспортных средств. В результате проведенных исследований был разработан и испытан нейтрализатор с блочными катализаторами ячеистой структуры для дизельных двигателей.

Блочные первичные носители катализаторов готовили методом дублирования высокопористого открытоячеистого пенополиуретана марки ППУ-ЭО-100 со средним диаметром ячейки 3,0...3,5 мм. В первом случае электрохимическим способом получали пеноникель, который затем подвергали диффузионному алитированию. Пенометаллические носители обладали следующими свойствами: макропористость - 96...97%, коэффициент проницаемости - не ниже  $10^{-7}$  м<sup>2</sup>, предел прочности при сжатии - 4...5 МПа, рабочая температура - 700°C, поверхность перемычек - гладкая, беспористая. Во втором случае получали алюмосиликатную пенокерамику дублированием структуры пенополиуретана керамическими суспензиями. Пенокерамические носители обладали следующими свойствами: пористость - 83...85%; коэффициент проницаемости - не ниже  $10^{-8}$  м<sup>2</sup>; предел прочности при изгибе - 2...3 МПа; максимальная рабочая температура - 1000°C, поверхность перемычек - шероховатая, пористая (пористость до 25%, размер пор до 5 мкм). На поверхность ячеистых первичных носителей методом гомогенного осаждения наносили вторичный носитель - высокодисперсное покрытие на основе  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  в количестве до 5% от массы первичного носителя. В качестве активного компонента использовали металлический палладий, введенный в слой вторичного носителя в количестве 0,8% от массы первичного носителя.

Описанные выше блоки монтировали в цилиндрическом корпусе, подвод и отвод ОГ осуществлялся через патрубки в крышках на торцах цилиндрического корпуса. Размеры каталитического блока -  $\varnothing 200 \times 200$  мм. Нейтрализатор также включал систему сажеулавливания, расположенную перед каталитическим блоком.

Были проведены два типа испытаний нейтрализатора: стендовые и эксплуатационные.

Стендовые испытания проводили в НАМИ (по 13-ступенчатому циклу) с использованием в качестве каталитически активного компонента металлического палладия и металлооксидов. Было установлено, что при использовании палладиевого катализатора в зависимости от режимов работы эффективность очистки составляла: по СО - 32...75%, по  $\text{CH}_x$  - 27...77%. Содержание  $\text{NO}_x$  практически не изменялось. Дымность ОГ (основной показатель для дизельных двигателей) снижалась на 90...95%. При использовании металлооксидных катализаторов показатели по СО и  $\text{CH}_x$  были на 10...25% хуже.

Эксплуатационные испытания проводили на автобусах "Икарус" при пробеге 30 тыс. км только с использованием палладиевого катализатора. В зависимости от режимов работы двигателя была установлена следующая эффективность нейтрализатора: по СО - 47...56%, по  $\text{CH}_x$  - 30...85%, по дымности - 53...82%. После пробега 6 тыс. км нейтрализаторы выходили на режим самоочистки от сажи.

Результаты стендовых и эксплуатационных испытаний позволяют надеяться, что после небольшой доработки, связанной с использованием комбинированного каталитически активного компонента (Pt, Pd), разработанный нейтрализатор сможет обеспечить снижение содержания вредных веществ в ОГ дизельных двигателей автобусов до международных норм по стандарту "Евро-1".

**МЕТАЛЛОБЛОК - НОСИТЕЛЬ КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ ОЧИСТКИ  
ОТРАБОТАВШИХ ГАЗОВ ДВИГАТЕЛЕЙ ВНУТРЕННЕГО СГОРАНИЯ**

Аршинов А.Н., Корольков В.В., Павлычев А.Н., Тесля В.И., Калугин А.С.\*

*Уральский электрохимический комбинат,  
г. Новоуральск, Свердловской обл., Россия*

*\*НТП "РАЗИС", г. Санкт-Петербурге, Россия*

**METAL SUBSTRATE CATALYST CARRIER FOR CLEANING EXHAUST  
GAS OF INTERNAL COMBUSTION ENGINES**

A. Arshinov, V. Korolkov, A. Pavlychev, V. Teslya, A. Kalugin\*

*Ural Electrochemical Integrated plant, Novouralsk, Sverdlovsk region.*

*\*NTP "RAZIS", St. Petersburg, Russia*

На Уральском электрохимическом комбинате создано современное промышленное производство каталитических блоков нейтрализаторов выхлопных газов автомобилей. В настоящее время в качестве блоков-носителей используется пористая керамика и готовятся к внедрению металлические блоки-носители катализатора.

Для изготовления металлоблоков применяется тонкая лента (0,05мм) из высоколегированного сплава системы Fe-Cr-Al. Оптимизация химического состава сплава проводилась по основным компонентам и микродобавкам. В результате исследований и испытаний показано, что оптимальным по хрому и алюминию с точки зрения обеспечения высокой жаростойкости и с учетом технологичности является сплав Fe-20%Cr-5%Al с определенным количеством микродобавок, связывающих углерод и повышающих адгезию окисной пленки. Сплав и основы технологии его производства разработаны НТП "РАЗИС" и УЭХК на оборудовании АО "Сталепрокатный завод".

С учетом химического состава сплава в ленте и особенностей тонкостенной сотовой конструкции для пайки металлоблока был применен жаростойкий порошковый припой, разработана технология пайки, обеспечивающая прочность конструкции, надежное соединение блока и стальной обечайки. Технология пайки опробована на выпуске нескольких опытных партий металлоблоков.

С целью уменьшения окисления сплава в условиях эксплуатации на поверхности ленты предварительно формируется защитный слой из оксидов алюминия путём обработки металлоблока в кислородсодержащей среде при повышенной температуре.

Испытания в НАМИ, имитирующие пробег автомобиля 80 т.км, показали высокую прочность и жаростойкость паянных металлических носителей катализаторов.

**ПЕРВЫЙ В РОССИИ ЗАВОД КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ  
НЕЙТРАЛИЗАЦИИ ОТРАБОТАВШИХ ГАЗОВ АВТОМОБИЛЕЙ**

А.Н.Аршинов, Н.М.Данченко

*Уральский электрохимический комбинат, Новоуральск, Россия*

**PRODUCTION FACILITY FOR THE FIRST IN RUSSIA AUTOMOTIVE  
CATALYTIC CONVERTERS**

A.N. Arshinov, N.M. Danchenko

*Ural Electrochemical Integrated Plant, Novouralsk, Sverdlovsk region, Russia*

Уральский электрохимический комбинат (УЭХК) Министерства РФ по атомной энергии - одно из крупнейших предприятий мира по оказанию услуг по обогащению урана. В состав УЭХК входит также ряд заводов: электромеханический, приборный, завод электрохимических преобразователей тока.

На базе последнего из названных заводов УЭХК в рамках конверсии развивает ряд новых производств: фильтры для очистки воздуха и жидких сред, аккумуляторы стартерные автомобильные и аккумуляторы для бытовой техники, электрохимические генераторы тока различного назначения, а также производство нейтрализаторов отработавших газов автомобилей. Презентация производства нейтрализаторов состоялась на УЭХК 15 декабря 1994 года, в ней приняли участие представители всех автозаводов России.

Новое производство создано с использованием лицензионной технологии корпорации "Энгельгард" (США). Это ультрасовременное производство, где реализован 25-летний опыт "Энгельгарда", оборудовано новейшим технологическим и контрольно-аналитическим оборудованием.

УЭХК много лет успешно работает на мировом рынке обогащенного урана и потому уделяет огромное внимание вопросам контроля технологии и качества готовой продукции.

В структуре этого производства есть специальное подразделение, где готовые катализаторы аттестуются на моторных стендах и даже в составе конкретного автомобиля на динамическом (роликовом) стенде.

## **ОР-6**

Эффективность действия катализаторов после имитации их пробега 80000 км составляет 98-100%.

Завод катализаторов сможет работать как на керамических носителях, так и на металлических собственной разработки. УЭХК имеет положительный опыт сотрудничества с автозаводами и в опытном порядке, начиная с 1989 г., произвел не одну сотню нейтрализаторов для ЗАЗа, ВАЗа, ГАЗа и ЗИЛа.

Накоплен опыт дорожной эксплуатации.

Мощность завода - 2 млн. катализаторов в год, что вполне хватит для обозримых потребностей наших автозаводов.

УЭХК готов к сотрудничеству.

**ИЗУЧЕНИЕ АКТИВНОСТИ БЛОЧНЫХ СВС-КАТАЛИЗАТОРОВ В  
ПРОЦЕССЕ ВЫЖИГАНИЯ САЖИ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВЫХЛОПНЫХ  
ГАЗОВ ДИЗЕЛЬНЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ**

С.М.Родивилов, С. А. Гостев, Г. Г. Гладун

*Институт проблем горения, г. Алматы, Республика Казахстан*

**ACTIVITY OF BLOCK SHS-CATALYSTS IN SOOT COMBUSTION FROM  
DIESEL MOTOR EXHAUSTS**

S.M. Rodivilov, S.A.Gostev, G.G. Gladun

*Combustion Problems Institute, Kasakhstan Republic*

Проведенные в Институте проблем горения исследования показали, что катализаторы, полученные методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), весьма активны в различных процессах окисления. Наибольшая активность отмечена у марганцевых и медно-хромовых катализаторов.

Целью данной работы явилось изучение влияния условий синтеза (дисперсности частиц исходных компонентов, температуры и времени синтеза) на состав марганцевых и медно-хромовых катализаторов в процессе сгорания сажи.

Для испытаний активности катализаторов собрана установка, позволяющая имитировать процесс выжигания сажи при регенерации сажевого фильтра. Очищаемый воздух с помощью компрессора подается в кварцевый реактор диаметром 14 мм, с катализатором (объем 10 см<sup>3</sup>, фракция 0,5-2 мм), который предварительно смешивают с 0,1 г сажи. Затем включается нагрев печи и производится непрерывная запись содержания оксида и диоксида углерода в отходящих газах. Печь обеспечивает равную скорость нагрева в различных опытах. Концентрация СО и СО<sub>2</sub> измерялась с помощью газоанализатора ИНФРАЛИТ-2200 и

## ОР- 7

регистрировалась самописцем. Для опытов использовали сажу, отобранную из выхлопного коллектора испытательного стенда дизельного двигателя. В соответствии с требованиями по испытанию двигателей на токсичность, отбор проб сажи осуществлялся в байпасном трубопроводе на расстоянии 1 м от выхлопного коллектора. Расход воздуха выбирали достаточным для горения сажи, но не снижающим точности измерения вследствие разбавления продуктов горения (около  $150 \text{ см}^3/\text{мин}$ ).

На марганцевых СВС-катализаторах прослеживается определенная закономерность - активность катализатора растет (т.е. снижается температура выжигания сажи) при увеличении содержания марганца в исходных продуктах, что, по-видимому, связано с увеличением марганецсодержащих соединений в катализаторе.

Наиболее эффективным является катализатор с содержанием марганца около 50%, на котором температура выгорания сажи ( $T_B$ ) составляет  $730 \text{ }^\circ\text{K}$ . Однако при этом концентрация монооксида углерода в отходящих газах после реакции достаточно велика (1%).

Трудно говорить определенно об ответственности конкретного соединения марганца за активность. Учитывая тот факт, что при исключении калия (заменяв в исходной шихте перманганат калия на сульфат марганца), активность катализатора резко уменьшается, можно предположить, что определенную роль в этом процессе играют соединения калия ( $\text{KMnO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{MnO}_4$ ), зафиксированные на поверхности катализаторов методом РФЭС.

Это предположение подтверждается снижением  $T_B$  с  $840$  до  $770 \text{ }^\circ\text{K}$  при введении в шамот 20% хлорида лития, но, к сожалению, добавка хлоридов щелочных металлов снижает стабильность катализаторов.

Более эффективными проявили себя медно-хромовые СВС-катализаторы,  $T_B$  сажи на которых составляет  $750\text{-}760 \text{ }^\circ\text{K}$  при содержании монооксида углерода в отходящих газах менее 1%, что объясняется высоким содержанием в катализаторах медно-хромовой шпинели. Активность катализаторов зависит от условий синтеза (температура, время синтеза, размер частиц и т.д.) и состава исходной шихты.

При сравнении активности медно-хромовых и марганцевых катализаторов с известными в литературе (10% оксида меди на шамоте) было установлено, что в начале опыта активность шамота несколько выше ( $T_B=720$  °K), но при повторном его использовании эффективность выжигания резко уменьшается ( $T_B = 790-800$  °K), тогда как СВС-катализаторы показали высокую стабильность.

Наиболее активные СВС-катализаторы были приготовлены различными методами в виде блоков и изучена их активность в процессе выжигания сажи.

Сравнивая активность всех изученных СВС-катализаторов, можно констатировать, что наиболее перспективными катализаторами являются медь- и марганецсодержащие системы. Их активность не уступает активности известных в литературе медных и платиновых катализаторов. Метод СВС обладает возможностями усовершенствования описанных систем с целью получения более эффективных катализаторов.

**ОЧИСТКА ВЫХЛОПНЫХ ГАЗОВ ДИЗЕЛЬНЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ ОТ  
ВРЕДНЫХ ВЕЩЕСТВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КЕРАМИЧЕСКИХ  
БЛОКОВ СОТОВОЙ СТРУКТУРЫ.**

Шамрай А.А., Григорьев О.Н., Голуб И.Н.\*, Плевако К.А\*,  
Ровенский И.Л.\*\*

*ИПМ НАН Украины, Киев, Украина*

*\*МНПВП "СФЕРА", Киев, Украина*

*\*\*ХКБД, Харьков, Украина*

**HONEYCOMB CERAMIC STRUCTURES USED TO PURIFY DIESEL  
PARTICULATE EMISSION**

Shamrai A.A., Grigoriev O.N., \*Golub I.N., Plevako K.A\*\*,  
Rovenski I.L.\*\*

*IPM NAS of Ukraine, Kiev, Ukraine*

*\*SBRPIE "Sphere", Kiev, Ukraine*

*\*\*Kharkov Diesel Engines Designers Office, Kharkov, Ukraine*

Рост численности автомобильного парка и интенсивности его использования сопровождается все более усиливающейся напряженностью экологической обстановки в крупных городах, вблизи автомагистралей, в зонах с ограниченным воздухообменом (шахты, трюмы, порты).

Выхлопные газы автомобилей содержат свыше 200 химических соединений, в том числе токсичные вещества, среди которых выделяются удушающие (оксид углерода CO), отравляющие (производные свинца), газы раздражающего действия (диоксид серы, оксиды азота  $NO_x$ , углеводороды  $C_xH_y$ ) и канцерогенные (полициклические ароматические углеводороды). Следует отметить, что токсичность выхлопных газов автомобилей значительно выше суммы токсичности составляющих их компонентов. Поскольку основными по количеству выбрасываемых веществ, а также по вредному влиянию на здоровье человека являются оксид углерода (CO), углеводороды ( $C_xH_y$ ) и оксиды азота ( $NO_x$ ), то именно обезвреживание этих веществ и есть основная экологическая задача.

Автомобили с дизельными двигателями находят все более широкое применение. Предполагается в ближайшие годы резкое увеличение количества легковых автомобилей, оснащенных дизельными двигателями,

например, в странах ЕЭС к 1995 г. количество дизельных легковых автомобилей возрастет до 15 млн.шт. В выхлопных газах дизельных двигателей по сравнению с карбюраторными уменьшаются концентрации таких ингредиентов, как СО и  $C_xH_y$ , однако появляется дополнительный вредный компонент - мельчайшие частицы углерода (сажа). При весьма малых размерах частицы сажи адсорбируют продукты химически активных веществ и становятся основными носителями канцерогенных веществ - бензопириенов, причем в воздушных взвешках частички сажи могут присутствовать в течение нескольких суток. В странах СНГ действует ГОСТ 21393-75 "Автомобили с дизелями. Дымность отработанных газов. Нормы и методы измерений". Страны ЕЭС с 1992 г. ограничили выброс твердых частиц до 0,15 г/км, а с 1996 г. вводятся нормы - 0,06 г/км. /1/.

К основным мерам снижения токсичности выхлопных газов дизельных двигателей относятся следующие:

1. Контроль за состоянием и регулированием топливной аппаратуры и улучшение процесса сгорания топлива путем введения в топливо добавок (присадки);
2. Химическое связывание в растворах альдегидов и оксидов азота, улавливание сажи на фильтрах;
3. Термическое дожигание продуктов сгорания (сажа, альдегиды, топливо);
4. Каталитическое окисление продуктов неполного сгорания /2/.

В странах ЕЭС, США и Японии основной метод очистки выхлопных газов от вредных веществ разделяется на два этапа:

- очистка от твердых частиц (сажи);
- каталитическое окисление продуктов неполного сгорания.

Анализ путей решения первого этапа по патентным исследованиям показал, что наибольшее распространение получил способ механической очистки. Причем, согласно большинства патентов /3, 4, 5, 6, 7/, в странах Запада широко используются керамические пористые фильтры сотовой структуры.

Сажевый керамический фильтр сотовой структуры представляет собой монолитный блок с параллельно расположенными каналами квадратной

## ОР- 8

формы. Стенки между каналами имеют сквозные поры заданных размеров. С каждого торца блока каналы заглушены в шахматном порядке, при этом, если канал заглушен с одного торца, то он открыт с противоположного. Такая конструкция позволяет осуществлять отсеивание частиц не только за счет размеров пор, но и за счет лабиринтного эффекта.

Требования к такому фильтру предъявляются жесткие: малое сопротивление газовому потоку, термоустойчивость, достаточная механическая прочность, стойкость к вибрации, возможность регенерации при загрязнении, а также невысокая стоимость. Степень очистки должна составлять не менее 80%.

МНПВП "СФЕРА" совместно с Институтом проблем материаловедения НАН Украины и Харьковским конструкторским бюро по двигателестроению разработан ряд конструкций устройства по фильтрации сажи. Основной составной частью этих устройств является сажевый керамический фильтр сотовой структуры.

Технология изготовления сажевых керамических фильтров отработана МНПВП "СФЕРА". Технические характеристики разработанных фильтров выбраны с учетом анализа патентной литературы, технических требований НАМИ г.Москва.

Разработана конструкция экструзионной оснастки, позволяющая формовать керамический блок сотовой структуры заданной формы и длины. Подобраны и опробированы различные порообразующие и выгорающие добавки. Выбраны наиболее эффективные, позволяющие получать поры в стенках каналов заданных размеров. Разработан состав и способ установки керамических заглушек.

Для проведения комплексных испытаний на стендах ХКБД изготовлены сажевые керамические блоки следующих типоразмеров:  $\phi$  50 мм Н = 150 мм,  $\phi$  120 мм Н = 150 мм,  $\phi$  220 мм Н = 150 мм. Все они имеют каналы квадратной формы 2,0x2,0 мм, пористую стенку 0,5 мм. Сквозная пористость  $\approx$  50%, средний размер пор в стенках составляет 15...40 мкм. Материал блока - кордиерит.

Для каталитической очистки выхлопных газов от CO, CxHy, NOx МНПВП "СФЕРА" изготовлены керамические блочные носители

катализатора: ф 100 мм Н = 120 мм, каналы квадратной формы 1,2х1,2 мм, стенка между каналами 0,22 мм. На блоки нанесен вторичный носитель (подложка) из  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (удельная поверхность  $\sim 20 \text{ м}^2/\text{г}$ ) и активный компонент катализатора (Pt,Pd,Rh) в определенных соотношениях. Институтом проблем материаловедения НАН Украины разработан керамический оксидный материал с улучшенными характеристиками по термостойкости и механической прочности. Материал разработан на основе сырьевых ресурсов Украины.

В настоящее время на стендах ХКБД проходят испытания полнокомплектные нейтрализаторы (сажевый фильтр + катализатор) вредных веществ в выхлопных газах дизельных двигателей. Одновременно отрабатываются различные варианты регенерации сажевых фильтров.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ж. "Автомобильная промышленность", 2, 1992
2. Попова Н.М. Катализаторы очистки выхлопных газов автотранспорта. Наука, КазССР, Алма-Ата, 1987.
3. Патент Р 4276071 /США/, 1979
4. Патент М 4364760 /США/, 1980
5. Патент М 0036321 /ЕПВ/, 1981
6. Патент Ж 0056584 /ЕПВ/, 1982
7. Патент М 0342415 /ЕПВ/, 1989

**DESIGN PARAMETERS OF THE HONEYCOMB SUBSTRATE FOR  
CATALYTIC CONVERTERS**

Max R. Montierth

*Corning Keramik GmbH & Co, KG, Germany*

In this lecture we will review the design parameters for the catalytic reactor, and the influence of the honeycomb substrate design upon the catalyst performance. Included is a discussion of the influence of cell density, wall thickness, substrate strength, and thermal expansion.

Also presented is fundamental model of the catalytic response behaviour to design changes, based upon empirical engine test data.

**PERFORMANCE CHARACTERISTICS OF CATALYTIC CONVERTERS  
WITH CERAMIC AND METAL SUBSTRATES**

Uwe Zink

*Corning Keramik GmbH & CO, KG, Germany*

Converter and catalyst technologies to meet the emissions regulations for today and the future primarily embody the use of ceramic substrates. Metal substrates also play a role in such applications.

Key properties of ceramic and metal substrates are presented and compared. Their influence on emission control and durability performance based on engine and vehicle tests will also be presented. Finally, a summary comparison will be presented, based on property and test data of the influence of the two types of substrates upon the emissions performance of the catalytic converter.

**СОВМЕСТНАЯ АДСОРБЦИЯ И РЕАКЦИЯ SO<sub>2</sub> И O<sub>2</sub> НА  
Pt-Ru-Ce/(γ+θ)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> КАТАЛИЗАТОРЕ КОМПЛЕКСНОЙ ОЧИСТКИ  
ВЫХЛОПНЫХ ГАЗОВ АВТОТРАНСПОРТА**

Попова Н.М., Антонова Н.А., Умбеткалиев А.К.

Институт органического катализа и электрохимии НАН РК,  
г.Алматы

**COADSORPTION AND REACTION OF SO<sub>2</sub> AND O<sub>2</sub> ON AUTOMOTIVE  
EXHAUST CATALYST Pt-Ru-Ce/(γ+θ)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Popova N.M., Antonova N.A., Umbetkaliev A.K.

Institute of Organic Catalysis and Electrochemistry NAS RK, Almaty  
Kazakhstan Republic

Взамен Pt-Rh катализаторов в ИОКЭ НАН РК разработаны Pt-Ru-Ce контакты на керамических и металлическом блочных носителях, отличающиеся высокой устойчивостью рутения к термической обработке в кислородсодержащих средах и обеспечивающие высокие степени очистки выхлопных газов бензиновых двигателей от CO, NO, CH<sub>x</sub> в соответствии с ОСТ 37.00.054-86 и Правилами 83, ЕЭК ООН. В процессе стендовых исследований в НАМИ (г Москва, Россия) катализаторы рекомендованы к эксплуатационным дорожным испытаниям на автомобилях.

Известно, что в процессе очистки выхлопных газов контакты подвергаются действию ядов, в частности SO<sub>2</sub>. В кислородсодержащих смесях Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> отравляются SO<sub>2</sub> в большей мере, чем Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> из-за образования прочного комплекса с платиной и сульфата алюминия, которые тормозят реакции окисления CO и CH<sub>x</sub> и изменяют пористую структуру катализаторов. Отравление Pt, Pd контактов уменьшается при модифицировании носителя церием, кобальтом.

В сообщении представлены данные совместной адсорбции SO<sub>2</sub> и O<sub>2</sub> на Pt-Ru-Ce контактах, нанесенных на (γ+θ)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> по мере усложнения их состава с применением метода инфракрасной спектроскопии с использованием прибора "Specord-80". Была использована методика подготовки образцов и снятия ИК-спектров, описанная Трайдманом Д. При 673К катализаторы после очистки поверхности в вакууме (P=1\*10<sup>-3</sup>Pa, 3ч) обрабатывались SO<sub>2</sub> (P=1\*10<sup>2</sup>Pa, 1ч) с последующей адсорбцией кислорода (P=1\*10<sup>3</sup>Pa, 10ч).

В таблице представлены данные ИК-спектров после взаимодействия SO<sub>2</sub> с O<sub>2</sub> на различных катализаторах при 673К.

Данные ИК-спектров после взаимодействия  $\text{SO}_2 + \text{O}_2$ 

Катализатор	Полосы поглощения, $\text{см}^{-1}$	Структура	Относительная интенсивность п.п. 1110-1140
Pt	1240, 1110, 995, 620	сульфат-II	>> 204
Ce	1080 1148, 1012, 992, 828, 624	сульфат-I сульфат-II	204
Ru	1140, 996, 828, 626	сульфат-II	169
Ru/Ce	1124, 995, 840, 616	сульфат-II	90
Pt/Ru	1230, 1160 1104, 836, 616	сульфат-I сульфат-II	66
$(\gamma+\theta)\text{-Al}_2\text{O}_3$	1060 1140, 1118, 836, 624	сульфат-I сульфат-II	38
Pt/Ru/Ce	1160 840	сульфат-I сульфат-II	

После взаимодействия  $\text{SO}_2$  с  $\text{O}_2$  с  $(\gamma+\theta)\text{-Al}_2\text{O}_3$  образуются п.п. 1060  $\text{см}^{-1}$  нового сульфата (сульфат-I) и 1140, 1118, 836, 624  $\text{см}^{-1}$  поверхностного сульфата (сульфат II). Для Pt и Ru катализаторов обнаруживаются более интенсивные, чем на  $(\gamma+\theta)\text{-Al}_2\text{O}_3$  п.п. 1120, 995, 620  $\text{см}^{-1}$  (Pt) и 1140, 996, 828, 626  $\text{см}^{-1}$  (Ru), соответствующие сульфату-II. При нанесении Ce на  $(\gamma+\theta)\text{-Al}_2\text{O}_3$ , кроме интенсивных п.п. сульфата-II (1148, 1012, 992, 828, 624  $\text{см}^{-1}$ ) появляется одна из п.п. 1080  $\text{см}^{-1}$ , характерная сульфату-I. В случае Pt/Ru контакта в ИК-спектрах имеются п.п., характерные сульфату-I и сульфату-II, в отличие от Ru/Ce контакта, для которого появляется только сульфат-II. Для смешанного Pt/Ru/Ce контакта видны только две п.п. 1060 и 840  $\text{см}^{-1}$  очень малой интенсивности.

Сравнение интенсивностей п.п., характеризующих ионный сульфат-II указывает, что образование сульфата алюминия значительно уменьшается в ряду контактов: Pt >> Ce > Ru > Ru/Ce > Pt /Ru >  $(\gamma+\theta)\text{-Al}_2\text{O}_3$  > Pt/Ru/Ce.

Таким образом, для смешанного Pt/Ru/Ce катализатора комплексной очистки газов взаимодействие  $\text{SO}_2$  с  $\text{O}_2$  с образованием поверхностных сульфатов происходит в незначительной степени в отличие от индивидуальных контактов. Причиной этого явления, возможно, является обнаруженное методами EXAFS, PPA, РФЭС и ТПВ глубокое взаимодействие элементов катализатора в окисленном состоянии с образованием смешанных оксидных кластеров Pt и Ru, а также  $\text{CeAlO}_3$ , содержащего  $\text{Ru}^{3+}$ .

ОР-10

**БЛОЧНЫЙ КАТАЛИЗАТОР ДЛЯ ОЧИСТКИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ  
ГАЗОВ И ВЫХЛОПНЫХ ГАЗОВ АВТОТРАНСПОРТА ОТ ОКСИДОВ  
АЗОТА И УГЛЕРОДА**

С.Е. Молина, Л.П. Мухина, В.П. Севостьянов

*Саратовский государственный университет, г. Саратов, Россия*

**MONOLITH CATALYST TO PURIFY AUTOMOBILE EXHAUSTS FROM  
NITROGEN AND CARBON OXIDES**

S.E. Molina, L.P. Muchina, V.P. Sevostianov

*Saratov State University, Saratov, Russia*

В настоящей работе представлены результаты исследования блочного катализатора комплексной очистки выбросных газов от оксида азота и монооксида углерода, что особенно актуально для выхлопных газов автомобильного транспорта.

В основу методики приготовления катализатора положена технология порошковой металлургии. Получаемый катализатор представляет собой пористый цилиндрический блок, обладающий высокой теплопроводностью (эффективный коэффициент теплопроводности  $\approx 4,7$  Вт/м·К). Для развития удельной поверхности контакта в состав исходной шихты, наряду с дисперсным никелевым порошком, вводился оксид алюминия (фр. 0,5-0,25 мм), позволивший увеличить удельную поверхность с 1,5 (что вообще характерно для металлических контактов) до 6,4 м<sup>2</sup>/г. Оксид алюминия пропитывался водным раствором нитрата никеля с последующим разложением нитрата до оксида никеля при 600 °С и восстановлением до металлического никеля при 400 °С.

Проведенные физико-химические исследования показали, что катализатор относится к бидисперсным макропористым объектам с преобладающими радиусами пор в диапазонах 31,6-3,1 и менее 3,1 мкм. Средняя длина пор 1,16 см, общее число пор  $2,5 \cdot 10^7$ . Плотность двухкомпонентной алюмо-никелевой системы составляла  $\approx 0,64$ . Коэффициент газопроницаемости равен  $11,4 \cdot 10^{-8}$  м<sup>2</sup>/с·Па, эффективный

коэффициент диффузии -  $0,01 \text{ см}^2/\text{с}$ . Катализатор устойчив к истиранию ( $\approx 94\%$ ) и обладает большой механической прочностью.

Активность катализатора оценивалась в реакции восстановления оксида азота оксидом углерода как в бескислородной среде (газ-разбавитель - азот), так и в присутствии кислорода (газ-разбавитель - воздух) при соотношениях компонентов  $\text{NO} : \text{CO} = 0,25 \div 1,8$ . Количество оксида азота в рабочей смеси колебалось от 0,3 до 2,3 об.%. Исследования проводились в проточной системе при атмосферном давлении в температурном интервале  $300\text{-}600 \text{ }^\circ\text{C}$ , в диапазоне объемных скоростей  $1000\text{-}15000 \text{ ч}^{-1}$ . Перед работой катализатор активировался в токе воздуха при  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 1 часа.

Было установлено, что основной реакцией, протекающей в системе, является реакция восстановления  $\text{NO}$  до  $\text{N}_2$  и  $\text{O}_2$ , о чем свидетельствует состав отходящего газа. При этом в интервале температур  $400\text{-}600 \text{ }^\circ\text{C}$  для соотношений компонентов  $\text{NO} : \text{CO}$  от 0,25 до 1,1 отмечалась 100% степень превращения  $\text{CO}$ . Изменение состава исходного газа, когда  $\text{NO}$  становится заметно больше, чем  $\text{CO}$  ( $\text{NO} : \text{CO} = 1,1 \div 1,8$ ), приводит к уменьшению степени превращения  $\text{CO}$  до 80%, а  $\text{NO}$  до 65%, что свидетельствует, видимо, о протекании реакции по механизму Лэнгмюра-Хиншельвуда.

В настоящее время начаты промышленные испытания разработанного катализатора на компрессорной станции магистрального газопровода. Первые опыты по нейтрализации выхлопных газов газотурбинных установок типа ГТК-10 показали, что уже при температуре  $\approx 240 \text{ }^\circ\text{C}$  (низкая температура обусловлена тем, что нейтрализатор смонтирован вне дымовой трубы) степень превращения  $\text{CO}$  составляет  $\approx 22\%$ ,  $\text{NO} \approx 27\%$ .

Изложенные в данном сообщении результаты свидетельствуют о перспективности применения блочного катализатора для нейтрализации оксидов азота и углерода. Подобные катализаторы, обладающие термической стойкостью, незначительным гидравлическим сопротивлением и возможностью их формирования в соответствии с конструктивными особенностями реакторов, могут найти применение в процессах, связанных с перепадом тепла, в частности, для очистки выхлопных газов автомобильных двигателей внутреннего сгорания.

ОР-11

ОЧИСТКА ВЫБРОСНЫХ ГАЗОВ БЕНЗИНОВЫХ ДВС ОТ  
МОНООКСИДА УГЛЕРОДА И УГЛЕВОДОРОДОВ НА БЛОЧНЫХ  
КАТАЛИЗАТОРАХ, ПРОМОТИРОВАННЫХ МИКРОДОБАВКАМИ  
ДИОКСИДА ПАЛЛАДИЯ

А.И. Пятничко, А.А. Денисов, А.Г. Охупкин\*,  
И.Н. Голуб\*\*, А.А. Шамрай\*\*\*

*Институт газа НАН Украины, Киев, Украина*

*\*ДПО "ПХЗ", Украина*

*\*\*МНТПО "Сфера", Киев, Украина*

*\*\*\*ИПМ НАН Украины, Киев, Украина*

CLEANING OF EXHAUST GASES OF GASOLINE ENGINE FROM  
CARBON MONOXIDE AND HYDROCARBON ON MONOLITH  
CATALYSTS ACTIVATED BY MICROADDITIVES OF PALLADIUM  
DIOXIDE

A.I. Pyatnichko, A.A. Denisov, A.G. Okhapkin\*, I.N. Golub\*\*, A.A. Shamray\*\*\*

*The Gas institute NAS of Ukraine, Kiev, Ukraine*

*\*DPO "PHZ", Ukraine*

*\*\*SBRPIE "SPHERA", Kiev, Ukraine*

*\*\*\*IPM NAS of Ukraine, Kiev, Ukraine*

Основными компонентами выхлопного газа бензиновых ДВС являются монооксид углерода и углеводороды, суммарный объем которых в некоторых случаях достигает 5-7% об. Поэтому вопрос совместной очистки указанных компонентов является очень важным. Общим моментом большинства катализаторов для окисления СО и углеводородов является наличие в контактах промоторов в виде металлов платиновой группы в суммарном количестве около 0,2-0,3% мас. Различие заключается лишь в качественном и количественном составе активных компонентов и вида

подложки. Это могут быть оксиды кобальта, меди, титана, хрома, железа (1). Если в качестве активной массы выступают оксиды лантана или церия, то подложка может быть в виде соединений магния, алюминия, или циркония(2).

Ранее нами показано, что оксиды редкоземельных элементов (ОРЗЭ), нанесенные на керамический блочный носитель в количестве более 14,1% масс. имеют существенную активность при окислении СО, которая в области высоких температур (более 500 °С) близка к активности известного контакта ШПАК-0,5 (3). Однако такой катализатор имеет высокую температуру "зажигания" реакции, что создает определенные трудности при его практическом применении. Нами выбран путь снижения рабочей температуры блочных катализаторов за счет изменения качества подложки и введения в состав активной массы в качестве промотора микроколичеств более дешевого диоксида палладия (до 0,045% масс.).

В работе использовался блочный носитель сотовой структуры с ячейками 1,5x1,5 мм известных характеристик (3), изготавливаемый МНТПО "Сфера". Катализатор готовился методом пропитки из соответствующих растворов по влагоемкости; норма растворов - 0,8 обеспечивала равномерное нанесение активных компонентов (4). Предварительно установлено, что однократная пропитка (из смеси солей металлов подложки и активаторов) или двукратная пропитка (раздельное нанесение оксидов подложки и активаторов-промоторов) практически не влияют на конечную активность контактов в реакциях окисления СО и углеводородов.

Образцы катализаторов объемом 4 см<sup>3</sup> испытывались на активность в установке проточного типа при объемной скорости 36 тыс./ч и линейной скорости 0,23 м/сек с подачей на катализатор реального выбросного газа бензинового ДВС (бензин неэтилирован). В исходном газе было 0,5-4,7% об. СО и 70-1800 ppm СН (в пересчете на бутан). Соотношение окислитель/восстановитель составляло 2,1±0,1. Анализ основных компонентов газа осуществлялся автоматическим цифровым анализатором 120 ФА-01. Мерой активности контактов служили степени окисления СО и углеводородов, которые соотносились с температурой газа перед катализатором. Нами были опробованы два температурных режима реакции:

## ОР-11

ступенчатого и программированного нагрева. Первый - определение степени превращения при установившейся температуре, второй - непрерывное во времени определение показателей степени окисления при заданном темпе нагрева газа (36-42°/мин.). Предпочтение отдано режиму программированного нагрева, что более отвечает реальным условиям работы нейтрализатора. Катализатор предварительно не активировался. В качестве активных компонентов и промоторов-активаторов исследовались оксиды Pd, Zr, Hf, PЗЭ и их композиции. Показано, что наиболее активным в реакции окисления СО и углеводородов является катализатор, содержащий 4,77% масс. ZrO<sub>2</sub> и 0,049% масс. PdO<sub>2</sub>. Причем оксид Zr более эффективен в качестве подложки, чем оксиды Hf или Al.

Показано также, что активность катализаторов в реакции окисления СО пропорциональна содержанию PdO<sub>2</sub> на одинаковой подложке. При этом, чем выше количество промотора - PdO<sub>2</sub>, тем ниже температура "зажигания" реакции.

Установлено, что окисление углеводородов реализуется при более высоких температурах. Так, степень окисления при 450 °С составляет 75-80% и не зависит от состава подложки и количества промотора. Полученные результаты позволяют сделать вывод о целесообразности реализации реакций совместного окисления СО и углеводородов на катализаторах, промотированных диоксидом палладия с использованием в качестве подложки диоксида циркония. Одновременно с этим напрашивается логический вывод о целесообразности разнесения по длине керамического блока каталитических компонентов, наиболее активных в каждой отдельно рассматриваемой реакции окисления.

### Литература

1. Заявки Японии №52-152891, №55-134641, №56- 37867, № 57-20013.
2. Патенты Франции №3504122, №2351237.
3. Денисов А.А., Наливка Г.Д., Охупкин А.Г. Сб.Блочные носители и катализаторы сотовой структуры. Новосибирск. 1992.с.42-44.
4. Попова Н.М. Каталитическая очистка выхлопных газов автотранспорта. Алма-Ата. Наука. 1987г. с.224.

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ НА БЛОЧНЫХ  
КАТАЛИЗАТОРАХ**

**MODELLING OF PROCESSES ON MONOLITH  
CATALYSTS**



И РЕАЛИЗАЦИИ НА БАЗЕ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ  
СИСТЕМЫ АКТИВНОЙ ТЕПЛОВОЙ ЗАЩИТЫ ГИПЕРЗВУКОВОГО  
ЛЕТАТЕЛЬНОГО АППАРАТА

А.И. Миняев, А.В. Корабельников, В.В. Лебедев, Е.Г. Григорьев,  
А.Ф. Туболкин, А.Н. Прокопенко

*АООТ НИПГС, С-ПТИ (Технический Университет),  
г. Санкт-Петербург, Россия*

HYPERSONIC AIRCRAFTS PROTECTION AGAINST ACTIVE HEAT USING  
SPECIAL CATALYTIC HEAT EXCHANGER

A.I. Minyaev, A.V. Korabel'nikov, V.V. Lebedev, E.G. Grigor'ev, A.F. Tubolkin,  
A.N. Prokopenko

*AOOT NIPGS, SPTI (Technical University), St. Petersburg, Russia*

К новым областям применения гетерогенного катализа относится использование принципа химической утилизации тепла при создании активной тепловой защиты гиперзвуковых летательных аппаратов (ЛА) и получении прямо на борту водородосодержащей тепловой смеси. Это становится возможным благодаря размещению в наиболее теплонапряженных частях планера и двигателя химических каталитических реакторов, в которых осуществляются эндотермические процессы разложения углеводородов [1]. Наибольший хладоресурс и максимальный выход водорода обеспечивают реакции паровой конверсии метана и его гомологов:

Включение химического реактора в энергетический контур летательного аппарата выдвигает ряд особых требований к катализаторам, самим эндотермическим процессам и их аппаратурному оформлению. Бортовые катализаторы помимо обычных требований к активности, селективности, ресурсу работы должны удовлетворять еще и ряду специфических, а именно: представлять единое целое с теплопередающей поверхностью; обладать высокой теплопроводностью, термоциклической прочностью и химической жаростойкостью, устойчивостью к ударным нагрузкам и вибрациям, работать в условиях воздействия больших величин

и переменных во времени тепловых потоков. Предпосылками для удовлетворения этим требованиям несомненно являются планарные катализаторы, с применением которых конструкции реакторов могут быть сделаны разнообразными по форме, легкими, прочными и имеющими малое гидравлическое сопротивление.

По сравнению с традиционным характером протекания гетерогенного катализа в промышленности на гранулированных катализаторах совершенно иначе представляются его закономерности в случае использования каталитических теплообменников. Здесь одну сторону тепловыделяющей стенки активируют, создавая на ней пористое покрытие, которое либо само может служить катализатором, либо использоваться как носитель для нанесения активного компонента. В этом случае источник тепла  $Q_{пад}$  и поток реакционной смеси с линейной скоростью  $\vec{w}_i$  всегда остаются разделенными по пространству катализатором (тепловыделяющая стенка - пористое покрытие - активный компонент) толщиной  $d_k$  (рис.1).

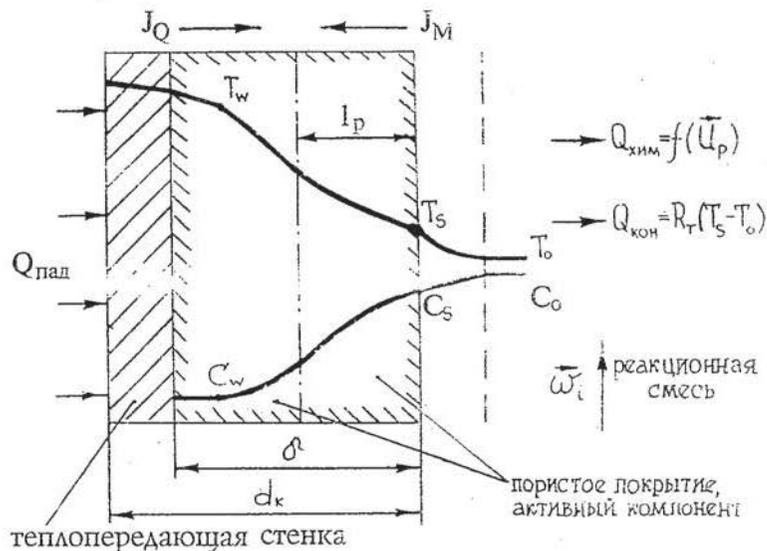


Рис.1. Элемент катализатора. Профили концентраций  $C_0$  ключевого реагента и температуры  $T_0$  в ходе процесса химической утилизации тепла.

Хотя источник тепла и реагенты отделены друг от друга, они связаны эндотермической реакцией, протекающей на глубине  $l_p$  благодаря встречным потокам тепла  $J_Q$  и массы  $J_M$  к поверхности активного компонента. Поэтому при проведении процесса химической утилизации тепла на катализаторе с однородным распределением активного компонента

локальная скорость реакции  $\vec{U}_p$  возрастает по мере проникновения реагентов в глубь пористого покрытия по направлению к источнику тепла, в отличие от обычной ситуации, когда скорость реакции уменьшается при наличии диффузионных торможений.

Техническая реализация на борту ЛА вышеупомянутой организации процесса увязывается с проблемой выбора наилучшего катализатора. Ему необходимо придать такую форму и структуру, которая позволит снизить термическое сопротивление и уменьшить диффузионные торможения в пористом покрытии. Процесс химической утилизации тепла с участием гетерогенных катализаторов отвечает общим правилам гетерогенной кинетики, где ключевыми параметрами выступают, как известно, температура и площадь поверхности контакта фаз в единице объема (веса).

При этом скорость эндотермической реакции  $\vec{U}_p$  экспоненциально увеличивается с повышением температуры и тем самым обеспечивает как пропорциональный рост мощности стока тепла  $Q_{хим}$ , так и изменение степени влияния на физические процессы переноса тепла и массы в пористом покрытии. Увеличение поверхности контакта фаз у катализатора интенсифицирует процесс химической утилизации тепла. С этой целью на теплопередающую поверхность теплообменника наносят пористый материал с удельной поверхностью  $S_{уд}$ , пористостью  $\epsilon$  и толщиной  $\delta$ . Теперь, если к одной стороне катализатора подвести поток реакционной смеси, то, благодаря наличию концентрационного потенциала  $\Delta C = C_s - C_w$ , пространство пор постепенно заполняется реагентами. С другой стороны катализатора, контактирующего с источником тепла, из-за термического потенциала  $\Delta T = T_w - T_s$  имеет место встречный кондуктивный поток тепла по скелету катализатора. Видно, что передача тепла как к поверхности активного компонента, так и к внешней поверхности катализатора,

## PL-5

контактирующей с потоком реакционной смеси, преимущественно осуществляется по скелету пористого покрытия. Однако в силу наличия транспортных и реакционных пор, образующих внутреннюю поверхность, пористое покрытие одновременно обладает собственной резистентностью переносу тепла к его стокам. Катализатор в работающем каталитическом теплообменнике может достигать нескольких состояний. В отсутствии химической реакции процесс утилизации тепла происходит в состоянии, в котором перенос массы (вещества) прекращается,  $J_M=0$ , но продолжается перенос тепла между внешней поверхностью катализатора с температурой  $T_s$  и обтекающим ее потоком реакционной смеси с более низкой температурой  $T_0$ . В этом состоянии при перепаде температур  $\Delta T_k$  в реакционную смесь можно передать тепло  $Q_{кон}$ , что обусловлено работой, затрачиваемой на приведение газообразных реагентов в движение со скоростью  $\vec{w}_k$ .

В свою очередь, при протекании химической реакции на катализаторе, процесс утилизации тепла происходит в новом состоянии, в котором непрерывно продолжают диффузионный перенос массы реагентов  $J_M$  по свободному объему катализатора и кондуктивный перенос энергии (тепла)  $J_Q^S$  по его скелету к поверхности активного компонента  $J_Q^P$  к внешней поверхности катализатора  $J_Q^S$ . Процесс химической утилизации тепла происходит эффективно в условиях, когда под действием движущей силы непрерывной эндотермической реакции достигается определенное соотношение между ней и движущими силами переноса массы (реагентов)  $\Delta C_{хим}$  и переноса тепла  $\Delta T_{хим}$  к поверхности активного компонента, причем скорость переноса реагентов  $U_c$ , тепла  $U_Q$  и реакции  $\vec{U}_p$  выравниваются.

В связи с тем, что в ходе эндотермической реакции компоненты реакционной смеси классифицируются по химическим свойствам (реагенты, инерты, продукты), в реакционную смесь при равенстве линейных скоростей  $\vec{w}_k$  и  $\vec{w}_x$ , и перепадов температур  $\Delta T_{\text{кон}}$  и  $\Delta T_{\text{хим}}$  может быть передано больше тепла  $Q_{\text{зм}}^{\text{э}}$ , чем в отсутствии химической реакции. Дополнительное возрастание мощности стока тепла до  $Q_{\text{зм}}^{\text{э}}$ , превышающего  $Q_{\text{кон}}$ , компенсируется работой химических сил, затрачиваемых на достижение эндотермической реакцией скорости образования продуктов  $\vec{U}_p$ , которая превышает некую критическую  $\vec{U}_p^{\text{кр}}$ , при которой достигается равенство  $Q_{\text{зм}}^{\text{э}} = Q_{\text{кон}}$ .

На данном этапе работ, помимо создания теории функционирования катализатора с переменным профилем активности, нами очерчен круг технологий для синтеза пористого покрытия на поверхности жаростойких материалов. В силу своих потенциальных возможностей наиболее перспективными являются технологии плазменного напыления, ударноволновой фиксации и твердофазного синтеза. Их применение для синтеза пористого покрытия определенной толщины и пористости из материала с высокой теплопроводностью, например, карбида кремния, керметов позволит в ходе процесса химической утилизации тепла реализовать требуемое равенство скоростей реакции тепло- и массопереноса.

Для изучения поведения катализаторов как элементов тепловой защиты в НИПГС создается испытательная техника, которая позволит моделировать в определенном приближении реальные условия функционирования катализаторов на борту ЛА, например, тепловые потоки до  $1,0 \frac{\text{МВт}}{\text{М}^2}$ .

#### Литература

1. Фрайштадт В.Л., Корабельников А.Б. и др. Гиперзвуковой летательный аппарат. Патент РФ с приоритетом от 29. 09. 94 по заявке 93010624/23.

**CONTINUOUS MODELS OF MONOLITH CATALYSTS WITH  
CHANNEL-CHANNEL INTERACTIONS**Gianpiero Groppi and Enrico Tronconi*Dipartimento di Chimica Industriale e Ingegneria Chimica del Politecnico, Italy***INTRODUCTION**

There is a growing interest in the use of monoliths as catalyst supports for exothermic and endothermic reactions in view of their superior global heat transfer properties due to the connected structure of the solid matrix. In modelling of monolith catalysts thermal interactions between the channels must be accounted for to predict the effects of non uniform distributions of the inlet variables and, of course, in the simulation of externally cooled or heated reactors. Only a few papers have addressed modelling of heat transfer in non-adiabatic monolithic reactors [1-5]. Most of the models are based on a discretization of the radial temperature profiles of the gas and solid phase with a grid mesh that is intrinsically related to the geometry of the matrix (discrete models), and involve a geometrical reconfiguration of the monolith (the channels are arranged in  $N$  coaxial rings) in such a way to maintain radial symmetry, thus reducing the size of the numerical problem. The heat fluxes within the matrix are calculated by a finite difference approximation. Such models have been extended to account also for the occurrence of a chemical reaction [6].

Continuous models of the monolith matrix, first proposed by Aris [7], provide an alternative approach. A continuum approximation appears to be correct in principle when microscale (single channel) and macroscale (whole monolith) dimensions differ by orders of magnitude. These models assume that gas and solid phases are intimately interspersed with an occupancy of  $\epsilon$  and  $1-\epsilon$  respectively. Enthalpy balances are derived assuming a segregated gas phase exchanging heat with a connected solid matrix that in turn interacts with the external heating or cooling medium. The effective conductivity coefficients of the solid matrix have to be calculated as functions of both the physical properties of solid and gas phases and the monolith geometry. To our knowledge only one expression has been

proposed in the literature for the calculation of such coefficients [4,8], which however in the limits  $\varepsilon \rightarrow 0$  and  $\varepsilon \rightarrow 1$  provides asymptotic values of the radial effective conductivity that are not physically consistent. In this work novel expressions for the effective conductivity coefficients are derived, and the solutions of a continuous model implementing such correlations are compared with those of a previously developed discrete model for the problem of pure heat transfer to a monolith matrix in order to assess the adequacy of the continuous approach.

## RESULTS

The discrete model of the monolith matrix has been described in details elsewhere [6]. The governing equations of the model are the enthalpy balances of the cross-sectional discrete elements. An ODE systems is obtained due to the finite difference-scheme for the radial coordinate that is implicitly assumed along with the physical discretization. The development and the solution of the model equations point out the following negative remarks: i) the geometrical reconfiguration preliminary to physical discretization affects the geometric parameters of the model: for instance, when keeping constant the specific geometrical area during reconfiguration the void fraction changes significantly [5]; ii) the solution scheme based on finite differences with constant grid size (equivalent to the dimension of the discrete element) imposed by discrete models is scarcely efficient in terms of equation number and rate of convergence.

These remarks, which are particularly critical when modeling monoliths with reaction, endorse us to investigate the continuous models. The governing equations of such models consist of PDE's with boundary value conditions. The equation coefficients depend on the microscale geometry (i.e. unit cell geometry) but the numerical method of solution of the PDE's is completely decoupled from the microscale geometry. Accordingly more efficient numerical methods than those imposed by the nature of the discrete model can be adopted. In this work orthogonal collocations have been used for the radial discretization of temperature profiles. Moreover continuous models do not require any geometrical reconfiguration of the monolith. First of all we have derived a novel expression for the effective radial thermal conductivity of the monolith matrix which also accounts for the gas phase contribution and is physically consistent in the limits

## OP-12

$\epsilon \rightarrow 0$  and  $\epsilon \rightarrow 1$ . Then the solutions of the continuous model implementing this expression have been compared with those of the previously developed discrete model for the simple heat transfer problem, with imposed temperature of the external monolith wall. A parametric study has been performed considering the effects of: i) microscale geometry ( $\epsilon$ , channel pitch); ii) macroscale geometry (global length and radius of the monolith); iii) physical properties of solid (thermal conductivity) and gas phase (thermal conductivity, specific heat, density); iv) operating conditions (specific mass flow rate, temperature difference between monolith external wall and inlet gas). The following main conclusions apply: i) The predictions of the continuous and of the discrete model agree closely over most of the investigated parametric regions. ii) Wide discrepancies between model predictions are only observed at low values of exchanged heat power due to numerical reasons: in such cases the radial penetration depth of the heat flux from the externally heated or cooled monolith walls is very small; accordingly radial T-gradients are confined in a few channel rings near the external walls, thus the radial grid size of the discrete model (that is constrained to be equal to the channel pitch) does not allow to achieve accurate predictions. On the other hand the continuous model achieves numerical convergence with 6-9 radial collocation points. iii) In all cases the continuous model allows for important savings of computational time with respect to the discrete one. Eventually the continuous model has been proven at least as physically reliable as the discrete one, but is intrinsically more efficient from the numerical point of view.

## REFERENCES

- [1] M. Flytzani-Stephanopoulos, G.E. Voecks and T. Charng, Chem. Eng. Sci., 41, 1203 (1986)
- [2] S.T. Kolaczowski, P. Crumpton and A. Spence, Chem. Eng. Sci., 43, 227 (1988)
- [3] G.J. Heyndrickx, G. Froment, P. S. Broutin, C.R Busson, J.E. Weill, AIChE J., 37, 1354 (1991)
- [4] K. Zygourakis, Chem. Eng. Sci, 44, 2075, (1989)
- [5] A. Cybulski and J.A. Moulijn, Chem. Eng. Sci, 49, 19 (1994)

- [6] E. Tronconi, M. Bassini, P. Forzatti and D. Carmello, Proceedings of the 6th International Symposium "Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts", Louvain-la-Neuve (Belgium), September 5-8, 1994, Vol, II, p. 361,
- [7] R. Aris "De exemplo simulacrorum continuorum discritalumque", Arch. Rat. Mech. Anal., 70, 203 (1979) (English translation)
- [8] Y. Liu, "Equivalent continuum models for nonadiabatic monolith catalytic reactors" Ph.D Dissertation, RICE University, Houston Texas

ОРГАНИЗОВАННЫЙ ПРОЦЕСС В ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ НА  
ОСНОВЕ БЛОЧНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ СОТОВОЙ СТРУКТУРЫ

В.С. Бесков, А.В. Беспалов

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва*ORGANIZED PROCESS IN CHEMICAL TECHNOLOGY BASED ON  
MONOLITHIC CATALYSTS OF HONEYCOMB STRUCTURE

V.S. BESKOV, A.V. BESPALOV

*D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow*

Организованный процесс в химической технологии создаст заданную по объему и во времени структуру, обеспечивающую его наибольшую эффективность. Необходимость структурной организации технологического процесса обусловлена двумя причинами – обеспечением эффективного взаимодействия составляющих сложного технологического процесса (реакция, перенос тепла и вещества на микро- и макроуровнях) и созданием пространственно однородных условий его протекания (нарушаемых при изменении масштаба процесса).

Организация технологического процесса проводится на всех масштабных уровнях его протекания, например, создание катализатора моно- или бидисперсной структуры в зависимости от характеристик осуществляемой реакции и условий ее протекания. В масштабе катализаторного слоя специально созданная конфигурация его элементов и их расположение создают однородное протекание процесса, исключая пространственные неоднородности и локальные флуктуации.

Недостатки, присущие неупорядоченному зернистому слою катализатора, могут быть устранены в организованном неподвижном слое, основу которого составляют блочные катализаторы сотовой структуры. Рассмотрены различные варианты укладки блочного катализатора сотовой структуры; обращено внимание на способ укладки, в котором угол сквозных каналов в блоках по направлению набегающего потока составляет  $90^\circ$ .

Установлены режимы работы блочного катализатора сотовой структуры при таком расположении каналов, обеспечивающие пол-

ную доступность внешней поверхности и снижение гидравлического сопротивления по сравнению с неупорядоченным зернистым каталитическим слоем в 4-10 раз и более.

С учетом численного моделирования обтекания блочного катализатора сотовой структуры модельной средой (вязким несжимаемым газовым потоком в трубчатом реакторе), используя систему двумерных уравнений, оценивающих конвективное движение среды в переменных функциях тока и вихря скорости (уравнение Навье-Стокса), разработаны подходы к выбору оптимальных размеров блочного катализатора сотовой структуры.

Численный эксперимент позволил также установить, что в пространстве между блоками обеспечивается более интенсивное перемешивание среды, если сквозные каналы в блочном катализаторе располагаются под некоторым углом по направлению набегающего потока (угол наклона в блоке к положительному направлению оси абсцисс равен  $12^\circ$ ).

Для различных чисел  $Re$  с помощью численного моделирования выполнено исследование конвективного массообмена в сквозных каналах блочного катализатора сотовой структуры с учетом гетерогенного превращения (на примере реакции окисления диоксида серы) и без него. Выполнена оценка поля концентрации в сквозных каналах блочного катализатора.

Показано, что затраты энергии на образование отрывных течений в организованном неподвижном каталитическом слое ниже, чем в насыпном зернистом.

Проведены опытно-промышленные испытания различных способов укладки блоков сотовой структуры, в том числе и с расположением сквозных каналов перпендикулярно набегающему потоку в первом слое катализатора контактного аппарата СК-28, а также в аппарате для окисления диоксида серы в триоксид в процессе очистки отходящих газов ТЭЦ.

## STUDY OF GAS PERMEABILITY OF CERAMIC TUBULAR-MEMBRANE SUPPORTS

*R.A.Shkrabina, N.A.Koryabkina, P.Pex\*, Z.R.Ismagilov.*

Boreskov Institute of Catalysis, Novosibirsk, Russia.

\*ECN, the Netherlands.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ГАЗОПРОНИЦАЕМОСТИ КЕРАМИЧЕСКИХ ТРУБЧАТЫХ НОСИТЕЛЕЙ ДЛЯ МЕМБРАН

*Р.А.Шкрабина, Н.А.Корябкина, П.Пекс\*, З.Р.Исмагилов.*

Институт катализа им. Г.К.Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия.

\* Netherlands Energy Research Foundation ECN, Petten, The Netherlands

One of the basic properties of a highly selective membrane is the permeability with respect to different gases and liquids.

Chemical transformations can be controlled and accelerated by introducing the proper catalysts and enzymes into a membrane reactor. In order to determine the permeability (or diffusion) in membranes one has to measure the amount of specific transport through a membrane or accumulation during sorption [1-4].

Refs.[3-4] describe how the permeability of porous ceramic materials with respect to pure gases is determined as a function of the pressure difference across the membrane. Measurements should be carried out at different pressures. The slope of the curve of the permeability versus mean pressure of the support and top-layer of supported membranes is an indication of the mechanism of gas transport through the top-layer and the presence of any kind of defect in the membrane. Permeability measurement of the top-layers can also provide the information about their structural characteristics [4].

Taking into account the high yield of information provided by the method [3] and the possibility to use it for the study of multi-layer membranes with high porosity, the development of an experimental procedure has been carried out based on the approaches given in [3].

The work was carried out by the following steps:

- designing the reactor for the measurement of gas permeability (G/P) of a single tube;
- the construction of the measurements setup for gas permeability with respect to pure gases (nitrogen);

- the development of the experimental procedure for the gas permeability measurements.

Ceramic single tubes of alumina with ~40% porosity and monodisperse pore distribution ( $d_{av}$ -12mkm) were prepared out of aluminium oxide compounds obtained by the method given in [5-6]. The measuring error and reproducibility were determined by repeating the procedure with the same tube. The statistic error is found to be equal to 6%. The results of the gas permeability study of the samples with different pore structure are presented in the Table.

Table

Properties of the ceramic tubes

No of samples	$S_{BET}$ , m <sup>2</sup> /g	$V_{tot}$ , cm <sup>3</sup> /g	Number of defects (at bubble pressure), bar	G/P (N <sub>2</sub> ).10 <sup>6</sup> , mol/cm <sup>2</sup> .s.Pa
1 (L=10cm)	5,3	0,17	absence (≤6,9)	21,28
2 (L=10cm)	8,2	0,18	absence (≤6,4)	23,50
3 (L=10cm)	3,4	0,15	absence (≤7)	17,11

The value of gas permeability for the samples studied is typical for the intermediate layer of ceramic membrane, as published in [4]. It is seen that the ceramic tubes have no defects at a pressure of up to 7 bars.

This setup will serve as the base for the development of the method of gas permeability measurements of ceramic multihole structure.

The work is carried out by the cooperation between BIC and ECN and supported by a grant of NWO in the Netherlands.

#### REFERENCES

1. Pasternak R.A., Schimschmer I.F., Heller I., J.Polym.Sci. A-2(1970), V.8, P.467-478.
2. GOST 11573-63 (Russian).
3. Van Vuren, B.Bonekamp, R.I.R.Uhlhorn, K.Keiser, H.I.Veringa and A.I.Burggraaf in High. Tech. Ceramics (1987), P.2235-2246.
4. V.T.Zaspalis. The Thesis, University of Twente, 1990.
5. R.A.Shkrabina, P.Pex, B.Bonekamp, H.Veringa, Z.R.Ismagilov. //React. Kinet. Catal. Lett., T.54, N1, 1994, P.181-192.
6. R.A.Shkrabina, P.Pex, B.Bonekamp, H.Veringa, Z.R.Ismagilov. //React. Kinet. Catal. Lett., T.54, N1, 1995, P.193-202.

**ОЧИСТКА ОТ ВРЕДНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ  
ПРИМЕСЕЙ**

**VOC (VOLATIVE ORGANIC COMPOUNDS) CONTROL**

## MONOLITH CATALYSTS FOR CLEAN AIR

E. Robert Becker

*Environex, Inc., USA*

In 1995, over 70 million monolithic catalysts will be fitted to over 35 million vehicles to eliminate over 10 million tons of air pollutants per year. On power plants worldwide, monolithic catalysts eliminate over 400 thousand tons of  $\text{NO}_x$ . The use of monolithic catalyst for air pollution control is the single largest application for catalyst, larger than all other uses combined. Monolithic catalysts have evolved from simple parallel channel honeycombs to complex structures with specific performance features. Technical requirements for monolithic catalysts range from those of close-coupled manifold converters which have to withstand temperatures in excess of  $1000^\circ\text{C}$ , to abrasive, dust-laden and often sulfur-containing coal combustion gases which require many years of durable performance. Special applications like heated monolith structures and monolithic catalyst filters are examples of the profusion of monolith catalyst uses. The state-of-the-art monolith catalyst technology is reviewed with a historical perspective. Advanced design concepts for selected applications are described and challenges for future monolith catalyst technology are discussed.

NEW APPLICATIONS OF MONOLITH SUPPORTED CATALYSTS

Robert J. Farrauto

*Engelhard Corporation, USA*

The catalytic converter for the control of emissions from gasoline engines has now celebrated its 20th year of commercial success. This device almost exclusively utilizes monolith supports for the active catalytic washcoat. Because of its great success many new environmental applications have emerged including stationary emission control for CO, HC and NO<sub>x</sub> from rich and lean burn engines, decomposition of ozone in high flying aircraft, and within the last 1-2 years the diesel oxidation catalyst to abate particulate, CO and HC emission.

The next several years suggest many new applications emerging such as the catalytic combustion of fuels for heat and power generation, 4-way catalysts for diesel engines, NO<sub>x</sub> catalysts for lean-burn gasoline engines using hydrocarbon reductants, catalysts for restaurants emission control and small engines such as lawn mowers, chain saws, snow blowers, etc.

This seminar will present an overview of emerging applications including the performance requirements for the catalyst and monolith.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ  
ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ НА СОТОВЫХ  
КАТАЛИЗАТОРАХ

А.С. Носков, А.Н. Загоруико

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск*

FUNDAMENTALS FOR PURIFICATION OF EXHAUST GASES  
ON MONOLITH CATALYSTS

A.S.Noskov, A.N.Zagoruiko

*Borsov Institute of Catalysis. SB RAS, Novosibirsk, Russia*

Сотовые блочные катализаторы, обладающие высокой пористостью (50 - 80%) и большим гидравлическим диаметром каналов дают возможность осуществлять процессы обезвреживания с высокими линейными скоростями фильтрации газа (5-10 м/с) при незначительном гидравлическом сопротивлении контактных аппаратов. Однако для создания компактных каталитических реакторов необходимо учитывать ряд особенностей, присущих сотовым катализаторам.

В таких катализаторах реализуется режим течения газов в каналах близкий к ламинарному. Следствием этого является лимитирование скорости каталитических реакций процессами массообмена между газом и катализатором. Интенсивность процессов массо(тепло)обмена зависит, в частности, от формы каналов в блоке, и характеризуются диффузионным критерием Нуссельта ( $Nu$ ). Для каналов квадратного сечения диффузионный критерий Нуссельта ( $Nu$ ) равен 2,9; для прямоугольного канала (отношение высоты к ширине 1:4)  $Nu$  достигает значения 4,4 /1/.

При толщине стенок в блоке ( $h$ ) можно оценить минимальный коэффициент массообмена следующим уравнением:

$$\beta = \frac{4NuD}{(d+h)^2} \quad (1)$$

где  $\beta$  - коэффициент массообмена на единицу объема слоя ( $c^{-1}$ );  $D$  - коэффициент диффузии обезвреживаемого вещества в газе (воздухе) ( $m^2/c$ );  $d, h$  - диаметр канала и толщина стенки в блоке с квадратным сечением каналов (м).

Уравнение (1) позволяет оценить максимально достижимую активность каталитического блока при заданных геометрических характеристиках. Дальнейшее увеличение активности катализатора не будет приводить к повышению эффективности процесса, т.к. это будет сдерживаться процессами массообмена. В качестве примера приведем оценку для процесса очистки воздуха от ароматических соединений (бензола). При толщине стенки 0,5 мм и размере

## ОР-15

канала 3 мм максимально достижимая активность каталитического блока не будет превышать  $18 \cdot \text{см}^3 \text{ газа} / \text{см}^3 \text{ катализатора} / \text{сек}$ .

Для преодоления этих ограничений, связанных с процессами массообмена, следует использовать короткие блоки. Это связано с тем, что на входных участках сотового катализатора течение газа носит неустановившийся характер и изменение критерия  $Nu$  по длине сотового блока описывается, в частности, следующим уравнением /2/:

$$Sh = 2977 + 8827 \times 10^3 \times z \times \exp(-48.2z) \quad (2)$$

где  $z = \ell D / u d^2$

На рис. 1 приведены зависимости диффузионного критерия Нуссельта по длине сотового блока. Можно заметить из этого графика, что на входном участке сотового катализатора коэффициент массообмена оказывается в 3 - 5 раз выше, чем по длине канала в среднем. Учитывая малую длину входного участка, он не вносит значительного вклада в среднюю величину коэффициента массообмена сотового блока. Однако в условиях, когда скорость превращения реагентов велика и каталитический процесс лимитируется массообменом, вклад входных участков сотового блока может оказаться весьма значительным.

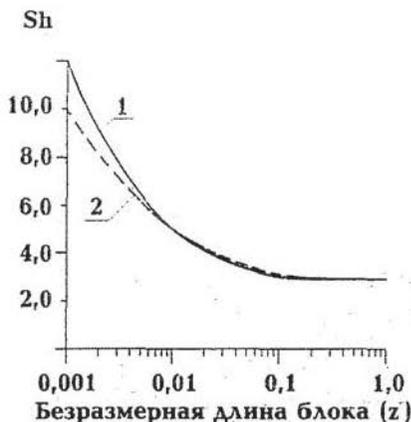
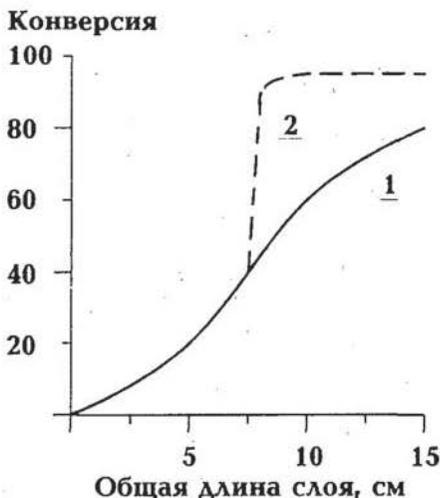


Рис. 1. Зависимость диффузионного критерия Нуссельта от параметра  $z$   
1 - расчет по уравнению (2); 2 - расчет по /3/.

Приведем в качестве примера расчетные зависимости эффективности очистки газов от паров метанола на сотовых катализаторах. Как можно заметить при использовании двух коротких блоков, эффективность очистки газов увеличивается на 17 %. В области низких температур (80-150°C) реакция

лимитируется скоростью превращения реагентов на катализаторе и массообмен не оказывает значительного влияния на показатели процесса. При возрастании температуры до  $230^{\circ}\text{C}$  скорость реакции начинает сдерживаться уже внешним массообменом. Используя более интенсивный массообмен на входных участках блока (рис. 2, кривая 2), удастся частично преодолеть эти ограничения. Дальнейшее деление каталитического блока на более короткие оказывается не столь эффективным (см. рис. 3). Поэтому следует ограничиваться 2 - 3 слоями блочных катализаторов.

Заметим, что применение коротких блоков позволяет добиться той же степени превращения при значительно меньшей (более чем в два раза) загрузке катализатора. Если применить блоки длиной 55 и 20 см, то степень превращения составит 87 % (при одном блоке длиной 150 см конверсия не превышает 81 %). Представляется целесообразным устанавливать во втором слое короткие блоки для допревращения реагентов. Следует подчеркнуть, что использование коротких блоков целесообразно при высокой активности катализатора.

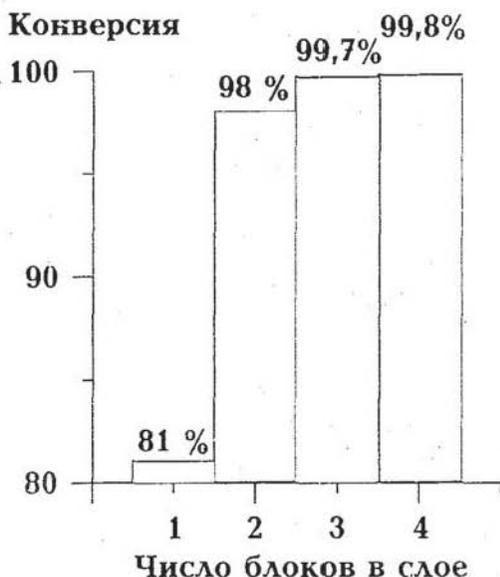


**Рис. 2.** Расчетная зависимость конверсии метанола по высоте слоя блочного катализатора ( $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

$T_{\text{вх}} = 80^{\circ}\text{C}$ ; концентрация метанола - 1,2 % об.;  $u - 2,0$  м/с;  
характеристики блоков:  $d = 2$  мм;  $h = 0,3$  мм.

1 -- блок длиной 150 мм ( $T_{\text{max}} = 323^{\circ}\text{C}$ );

2 -- два блока по 75 мм ( $T_{\text{max}} = 374^{\circ}\text{C}$ ).



**Рис. 3.** Зависимость конверсии от числа блоков (при сохранении общей высоты слоя катализатора). Условия см. рис. 2.

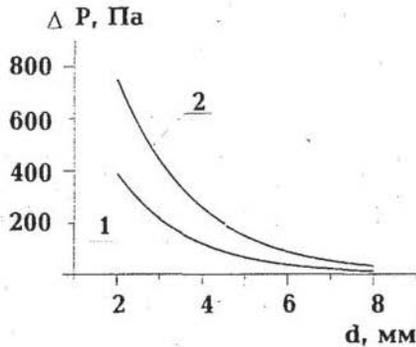
Место установки блоков может быть определено расчетным путем. Для расчетов каталитических процессов с учетом ламинарного (или близкого к ламинарному) характера течения газа в каналах блоков следует принять предположение о неравенстве температур газовой фазы и поверхности катализатора. Выполненные авторами оценки показывают, что теплопроводность твердой фазы (катализатора) не вносит значительного вклада в тепловые режимы. Все это позволяет ограничиться для расчетов каталитических процессов известной двухфазной моделью /4/, в которой теплопроводность по каркасу слоя полагается равной нулю.

Для оценки гидравлического сопротивления ( $\Delta P$ , Па) сотового блока длиной  $L$  возможно использование формулы:

$$\Delta P = \frac{40\mu u^2}{d^2} L \quad (3)$$

где  $\mu$  - вязкость реакционной смеси, кг/м/с;  $u$  - скорость фильтрации в каналах блока, м/с;  $L$  - длина блока, м. Например, при осуществлении процесса очистки слабоконцентрированных газов на сотовом блоке длиной 1 м с каналом 3 мм при скорости 4 м/с гидравлическое сопротивление не будет превышать 200 Па. Учитывая зависимость (3), на гидравлическое сопротивление наиболее сильное влияние будут оказывать размеры каналов в блоке. Зависимость  $\Delta P$  от скорости

фильтрации (длины блока) носит линейный характер и легко оценивается при наличии зависимости рис. 4.



**Рис. 4.** Зависимость гидравлического сопротивления блочного катализатора от эффективного размера каналов. Длина блока - 1 м.  
1 - скорость в каналах блока 3 м/с; 2 - 6 м/с.

Таким образом, в настоящее время наличие данных по кинетике превращения примесей на сотовом катализаторе позволяет рассчитывать технологические режимы и проводить их оптимизацию.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. A.A.Cybulski, J.A.Moulijn // *Cat.Rev. - Sci.Eng.*, 1994, v.36, No.2, pp.179-270.
2. E.Tronconi, P.Forzatti, J.P.Gomes Martin, S.Malloggi // *Chem.Eng Sci.*, 1992, v.47, No.9, pp.2401-2406.
3. Jan B.Lefers, P.Lodder, Gerd D.Enoch // *Chem.Eng.Technol.*, 1991, v.14, pp.192-200.
4. Матрос Ю.Ш., Носков А.С., Чумаченко В.А. Каталитические методы очистки промышленных газовых выбросов, - Новосибирск. Наука: 1991. -224с.

**ОКСИДНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ОКИСЛЕНИЯ СО И УГЛЕВОДОРОДОВ,  
НАНЕСЕННЫЕ НА МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ СЕТКИ**

Водянкин А.Ю., Галанов С.И., Курина Л.Н.

*Томский Государственный университет, г. Томск*

**OXIDATION OF CO AND HYDROCARBONS OVER OXIDE CATALYSTS  
SUPPORTED ON METAL GAUZE**

A. Yu. Vodyankin, S.I. Galanov, L.N. Kurina

Tomsk State University, Tomsk, Russia

Существующие промышленные катализаторы нейтрализации газовых выбросов, содержащих СО и углеводороды, характеризуются относительно высоким гидравлическим сопротивлением слоя, невысокой механической прочностью. В качестве активного компонента катализаторы содержат металлы платиновой группы.

Учитывая эти недостатки, разработаны многокомпонентные оксидные катализаторы, нанесенные на металлическую сетку. Для повышения адсорбционной способности поверхности, повышения прочности закрепления активного компонента разработаны методы обработки поверхности, нанесения каталитической массы, модифицирования активной поверхности катализатора. Модифицирование проводилось многократной пропиткой, высокотемпературной обработкой, нанесением оксидной пленки с широким варьированием качественного и количественного состава "активного компонента". Наибольшую активность показали сложные оксидные катализаторы на основе оксида кобальта с добавлением оксида меди и цинка. Активность образцов оценивалась в процессах окисления СО и углеводородов C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

Углеводороды	$\text{CH}_4$	$\text{C}_2\text{H}_6$	$\text{C}_3\text{H}_8$	$\text{C}_4\text{H}_{10}$
Температура достижения 80% конверсии, °C	370	290	260	180

Преимущества разработанных катализаторов:

- а) полное окисление CO при 150 °C, 80% окисление углеводородов при 180-370 °C при их концентрации до 5%;
- б) малое газодинамическое сопротивление каталитического слоя;
- в) высокая механическая прочность и температурная стойкость катализатора;
- г) легкость монтажа и утилизации отработанных блоков.

**ПЕРОВСКИТНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НАНЕСЕННЫЕ НА ЯЧЕЙСТЫЙ  
МЕТАЛЛИЧЕСКИЙ НОСИТЕЛЬ**

*Подьячева О.Ю., Кетов А.А., Исмагилов З.Р., Ушаков В.А.,  
\*Бос А., \*Веринга Х.Дж.*

Институт катализа им.Г.К.Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия  
\*Энергетический центр Нидерландов, Петтен, Нидерланды

**METAL FOAM SUPPORTED PEROVSKITE CATALYSTS**

*O.Yu.Podvacheva, A.A.Ketov, Z.R.Ismagilov, V.A.Ushakov,  
\* A.Bos, \* H.J.Veringa*

Boreskov Institute of Catalysis, Novosibirsk, Russia  
\*ECN, Petten, the Netherlands

Metal supports for catalysts endow them with useful characteristics which are unattainable for catalysts on ceramic supports.

Metal supported catalysts are strong and resistant to high temperatures. An important advantage of these catalysts is their high heat conductivity. This property makes it attractive to use metal supported catalysts for endothermic processes, where high heat transfer is required. Metal supported catalysts can also be used in catalytic converters in cars.

Present work is devoted to the preparation and characterization of perovskite  $\text{LaCoO}_3$  supported on Ni and Ni-Cr foam materials.

The Ni and Ni-Cr foam supports are synthesized by the powder metal slip casting technique. In order to increase the mechanical strength of the metal foam material, the deposition of Ni layer using electrolysis is adopted. XRD analysis showed that initial metal foam support consists of metallic Ni phase. The rising of calcination temperature leads to the formation of nickel oxide phase.

The procedure preventing oxidation of the surface of a metal foam support is developed.

The suspension technique is applied to deposit a washcoating layer on a metal foam surface. A chromium or lanthanum containing aluminosilicate intermediate layer is proposed as most suitable for Ni and Ni-Cr foam supports. XRD analysis showed the occurrence of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  or  $\text{La}_2\text{O}_3$  phases. SEM method revealed that the

washcoating layer is uniform and consists of ceramic plates and chromium or lanthanum pellets.

Perovskite catalyst  $\text{LaCoO}_3$  supported on Ni and Ni-Cr foam support was prepared by the impregnation technique. XRD analysis showed the formation of main perovskite phase. The quantity of supported perovskite phase was equal to 10 wt.%. The value of BET surface area of the synthesized catalysts was about  $2\text{-}3\text{ m}^2/\text{g}$ .

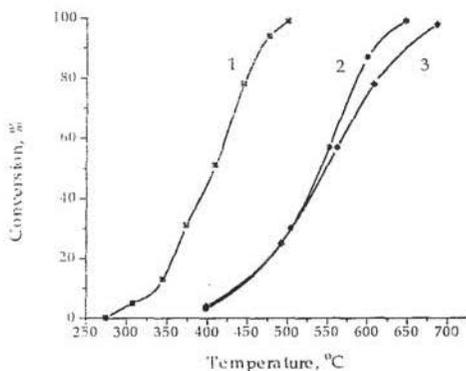


Fig.1. Temperature dependence of methane oxidation on:

1.  $\text{LaCoO}_3$  (unsupported)
2. 10 wt.%  $\text{LaCoO}_3/\text{La}_2\text{O}_3/\text{Ni}$
3. 10 wt.%  $\text{LaCoO}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Ni}$

The activity of catalysts is measured in methane oxidation reaction in a flow set-up (Fig.1). It is obvious that the activity of supported catalyst is lower due to the decrease of BET surface of supported catalyst ( $\sim 5$  fold) and quantity of perovskite phase ( $\sim 10$  fold), nevertheless the activity of supported catalyst is sufficient to provide the catalytic combustion process. The supported perovskite is mechanically strong and stable at high temperatures.

Thus, method proposed allows one to prepare the perovskite catalysts supported on metal foam materials which successfully combine the gas dynamic characteristics of foam support and catalytic properties of perovskites.

The research was subsidized by the grant of Dutch Organization for Scientific Research NWO in a scientific programme between the Netherlands and the Russian Federation.

**Высокопористые блочные носители и катализаторы для защиты окружающей среды и высокотемпературных промышленных процессов.**

В.А. Садыков, Р.В. Бунина, С.Ф. Тихов, Л.А. Исупова, Б.П. Золотовский, В.В. Лунин\*, А.Я. Розовский\*\*, В.Ф. Третьяков\*\*, Г.И. Стороженко\*\*\*, Г.В. Болдырев\*\*\*, И.Ф. Миронюк\*\*\*\*, Н.Г. Кожевникова, Г.М. Аликина, Е.А. Бруштейн\*\*\*\*\*, Т.В. Телятникова\*\*\*\*\*

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск.

\* Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва.

\*\* Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

\*\*\* СибНИИСтромпроект, Новокузнецк.

\*\*\*\* СКБ Института химии поверхности АН Украины, Калуш.

\*\*\*\*\* ГИАП (Москва)

**Highly porous monolith supports and catalysts for environmental control and high-temperature industrial processes.**

V.A. Sadykov, R.V. Bunina, S.F. Tikhov, L.A. Isupova, B.P. Zolotovskii, V.V. Lunin, \* A.Ya. Rozovskii, \*\* V.F. Tretyakov, \*\* G.I. Storozhenko, \*\*\* G.V. Boldyrev, \*\*\* I.F. Mironyuk, \*\*\*\* N.G. Kozhevnikova, G.M. Alikina, E.A. Brushtein \*\*\*\*\* , T.V. Telyatnikova \*\*\*\*\*

Boreskov Institute of Catalysis SB RAN, Novosibirsk.

\* Chemical Department of the Lomonosov Moscow State University, Moscow.

\*\* Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis RAN, Moscow.

\*\*\* Sibniistromproyekt, Novokuznetsk.

\*\*\*\* Special Construction Bureau of the Institute of Surface Chemistry Ukrainian Academy of Sciences, Kalush, Ukraina.

\*\*\*\*\* State Institute of the Nitrogen Industry ( GIAP), Moscow.

Высокопористые блочные носители и катализаторы могут рассматриваться как альтернатива традиционным непористым носителям из кордиерита и других типов керамики и катализаторов на их основе.

В данной работе рассмотрены результаты исследований, посвященных разработке следующих типов катализаторов :

1. Низко- и среднетемпературные катализаторы на основе аэросила, природных или синтетических цеолитов с активными компонентами-катионами переходных металлов, вводимыми путем ионного обмена или пропитки; массивные композиции на основе марганцевых руд для

процессов окисления оксида углерода, органических соединений, восстановления (в т.ч. селективного) оксидов азота, селективного окисления сероводорода до элементарной серы, озон-каталитического окисления органических примесей в питьевой воде и промышленных стоках [1-4]. Поверхность - 100-200 м<sup>2</sup>/г, суммарный объем пор 0,3-0,6 мл/г, механическая прочность - 5-10 МПа

2. Высокотемпературные блочные катализаторы на основе перовскитов для сжигания топлив, токсичных веществ, окисления аммиака и т.д. [5-6]. После прокаливания при 1000°С эти катализаторы имеют поверхность 30-50 м<sup>2</sup>/г, объем пор до 0,3 мл/г, прочность до 10-20 МПа

Для формовки блочных катализаторов использованы как вертикальный плунжерный формователь, так и горизонтальный шнековый вакуум-пресс, оснащенные экструзионными головками оригинальной конструкции. Значительное внимание было уделено изучению реологических характеристик пластических паст с использованием нескольких методик. Для всех типов используемых паст оптимизированы их реологические свойства путем варьирования типа и содержания связки, пептизаторов и ПАВ. Кроме того, оптимизировалось содержание армирующих алюмосиликатных волокон. Вместе с оптимизацией режимов сушки и прокаливания, все это позволило предотвратить образование трещин в процессе изготовления и получить прочные блоки сотовой структуры квадратного, шестиугольного или круглого сечения до 75-85 мм и длиной до 25 см с квадратными или треугольными каналами 2-8 мм при толщине стенок 1-3 мм.

Разработанные катализаторы были исследованы в лабораторных установках и показали хорошие результаты в целевых реакциях. Пилотные испытания при нагрузках до 200 л блоков (окисление аммиака - на установках по производству азотной кислоты в Череповце и Березняках, беспламенное сжигание топлив - пилотная установка ИНХС, печь сжигания фотоотходов - Новосибирский аффинажный завод, окисление СО, водорода и углеводородов - абразивное производство в Запорожье и стенд огневого моделирования на Западно-Сибирском металлургическом комбинате) продемонстрировали эффективность и стабильность данных катализаторов в реальных условиях.

#### Литература

1. Патент РФ 92013617/21 от 22.12.92
2. Патент РФ 92013632/04/059420 от 22.12.92
3. Патент РФ 94026723 от 16.07.94
4. Патент РФ 93027637/04 от 24.05.93
5. Патент РФ 93044235 от 03.09.93
6. Патент РФ 94042794 от 02.12.94

**О ВОЗМОЖНОСТЯХ И ПЕРСПЕКТИВАХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ  
БЛОЧНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ И КАТАЛИЗАТОРОВ СОТОВОЙ  
СТРУКТУРЫ ДЛЯ ОЧИСТКИ ДЫМОВЫХ ГАЗОВ  
МУСОРОСЖИГАТЕЛЬНЫХ ПЕЧЕЙ**

А.Ф. Долидович, Д.М. Галерштейн, Г.С. Ахремкова, В.С. Ефремцев

*Академический научный комплекс "Институт тепло- и массообмена,  
им. Л.В.Лыкова" Академии наук Беларуси, г. Минск)*

**USE OF HONEYCOMB MONOLITH CATALYSTS FOR CLEANING FLUE  
GAS FROM SOLID WASTES INCINERATOR**

A.F. Dolidovich, D.M. Galershtein, G.S. Akhremkova, V.S. Efremtsev

*The Academic Scientific Complex "A.V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute" of  
the Belarus Academy of Sciences, Minsk, Belarus*

В последние годы в странах СНГ и особенно в промышленно-развитых странах большое внимание уделяется экологической проблеме переработки твердых промышленных и муниципальных отходов и очистке дымовых газов мусоросжигательных печей. В зависимости от вида твердых отходов, степени их классификации, режима сжигания и других факторов состав этих газов может существенно варьироваться, но в любом случае в той или иной пропорции в них будут присутствовать твердые частицы в виде золы, окислы азота и углерода, углеводороды, а также некоторое количество каталитических ядов. В данном докладе в концептуальном плане рассматриваются вопросы очистки газов из мусоросжигательных печей от  $\text{SnHm}$ ,  $\text{CO}$  и  $\text{NOx}$ .

Известно достаточно много способов очистки отходящих газов от этих вредных веществ, одни из которых существенно усложняют технико-экономическое решение проблемы, другие, в неблагоприятных обстоятельствах, сами могут оказаться источниками загрязнения окружающей среды, более вредными, чем очищаемые, веществами. С учетом проявляющейся на западе тенденции оборудования каждого жилого дома

или комплекса домов собственной системой сжигания твердых отходов, что предъявляет к их устройствам газоочистки особые требования по части простоты, компактности, экономической рентабельности и надежности, в работе, в основном, предпочтение отдается методам комплексного неселективного каталитического восстановления  $\text{NO}_x$  монооксидом углерода и углеводородами, т.е. восстановителями, присутствующими в отходящих газах, и селективного каталитического окисления последних.

Рассмотрено влияние таких лимитирующих факторов, как химический состав и пропорциональное содержание очищаемых компонентов в отходящих газах, температура очищаемого газа, возможность регулирования режимных параметров сжигания твердых отходов в мусоросжигательной печи, тип и активный компонент используемых в процессе газоочистки катализаторов, температура конверсии очищаемых компонентов и разница температур на стадиях восстановления  $\text{NO}_x$  и окисления  $\text{CO}$  и  $\text{C}_n\text{H}_m$ , гидродинамическое сопротивление конвектора и некоторых других переменных параметров на выбор схемы и конфигурации процесса газоочистки.

Особое внимание уделено выбору для этого процесса типа и активных компонентов низкопроцентных катализаторов на базе металлов разных групп, способных обеспечить 80-100% конверсию  $\text{CO}$  и  $\text{C}_n\text{H}_m$  и 80-90% удаление  $\text{NO}_x$  в присутствии 0,1 об.%  $\text{SO}_2$  в очищаемых газах в температурном диапазоне 200-450 °С, а также катализаторов сотовой структуры на базе благородных и редкоземельных металлов, которые могут снизить максимальную температуру и повысить эффективность комплексной конверсии  $\text{NO}_x$ ,  $\text{CO}$  и  $\text{C}_n\text{H}_m$ .

На базе выполненного анализа в работе предлагаются и обсуждаются концептуальные принципы работы семи одно- и двухстадийных модульных моноблочных конфигураций процесса газоочистки дымовых газов мусоросжигательных печей от монооксида углерода, окислов азота и углеводородов с использованием на разных стадиях процесса конверсии либо одних и тех же гранулированных оксидных катализаторов, находящихся в состоянии неподвижного, движущегося или псевдооживленного слоев, либо монолитных блочных катализаторов сотовой

## **ОР-19**

структуры, либо их комбинации на тех или иных стадиях процесса конверсии.

Главная цель представляемой работы - инициировать обсуждение самой проблемы очистки дымовых газов мусоросжигательных печей от указанных компонентов; рассмотреть предлагаемые варианты систем газоочистки, найти ее оптимальный, конкурентоспособный на внутреннем и внешнем рынках принцип построения для последующего предложения западным инвесторам, научно-исследовательской и опытно-конструкторской проработки и промышленной реализации.

**СОТОВЫЕ СТРУКТУРЫ ИЗ ТЕРМОСТОЙКОЙ ОКСИДНОЙ  
КЕРАМИКИ В ДЕТАЛЯХ И УЗЛАХ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО  
ТРАКТА ГТД**

Сударев А. В., Гришаев В.В., Сударев Б.В.\*, Сударев В.Б.\*\*

*Научно-исследовательский технологический институт энергомашиностроения,  
Санкт-Петербург, Россия*

*\*Государственный морской технический университет, Санкт-Петербург,  
Россия*

*\*\*Центральный котло-турбинный институт, Санкт-Петербург, Россия*

**HONEYCOMB STRUCTURES OF HEAT RESISTANT OXIDE CERAMICS  
FOR TURBINE HIGH PATH PARTS AND COMPONENTS**

Sudarev A.V., Grishaev V.V., Sudarev B.V.\*, Sudarev V.B.\*\*

*Research-Technological Institute for Power Engineering, St.-Petersburg, Russia*

*\*State marine Technical University, St.-Petersburg, Russia*

*\*\*Central Boiler-Turbine Institute, St.-Petersburg, Russia*

Опыт разработки сотовых структур блочных керамических носителей для катализаторов используется при проектировании высокотемпературных теплообменников, оболочек сопловых и рабочих лопаток газовой турбины.

Жесткие требования к массогабаритным и прочностным характеристикам изделий, термоциклические нагрузки и высокие (1000-1400 °С) температуры эксплуатации заставляют изменить конструкцию и материал, используемый для изготовления сотовых структур.

Разработанный с учетом этих требований материал (МК-50), выполненный на основе оксидов алюминия, кремния и магния, позволяет изготавливать керамические детали для газовых турбин и теплообменных аппаратов методом экструзии и инжекционного литья. Некоторые физические свойства керамики МК-50 приведены в таблице.

Сотовая конструкция оболочки, работающей на сжатие, с различными размерами ячеек, образованных перемычками переменного поперечного

## ОР-20

сечения, обеспечивает ее механическую прочность и снижает термические напряжения в зонах их концентрации.

Диффузионная сварка типовых сотовых блоков позволяет формировать матрицу высокотемпературного пластинчатого теплообменника, его корпус и концевые элементы (фланцы, подводящие патрубки), а также обеспечивает их прочное соединение друг с другом. Наличие сквозных каналов в корпусе может быть использовано для предварительного подогрева "холодного" теплоносителя, что существенно снижает тепловые потери в окружающую среду, повышает эффективность работы теплообменника в целом.

Таблица

Плотность	г/см <sup>3</sup>	2.2.....3.0
Коэффициент линейного расширения	1/С	7·10 <sup>-6</sup>
Коэффициент теплопроводности	Вт/мК	20
Модуль упругости	ГПа	300
Предел прочности при изгибе	МПа	250.....300
Термостойкость, число циклов:		
-при охлаждении в воде от 1000 до 20 °С	-	3
-при охлаждении на воздухе от 1400 до 20 °С	-	>30

## ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ СОТОВЫХ СТРУКТУР В ПРОМЫШЛЕННОСТИ

*Голуб И.Н.*, Плевако К. А., Шамрай А. А.\*, Денисов А.А.\*\*,*Голуб Л. В\*\*\**

*МНПВП "Сфера", Киев, Украина*  
*\*ИПМ НАН Украины, Киев, Украина*  
*\*\*ИГ НАН Украины, Киев, Украина*  
*\*\*\*КПИ, Киев, Украина*

## EXPERIENCE IN INDUSTRIAL APPLICATION OF CERAMIC HONEYCOMB STRUCTURES

Golub I. N., Plevako K. A., Shamrai A. A.\*, Denisov A. A.\*\*,*Golub L. V.\*\*\**

SBRPIE "SPHERA", Kiev, Ukraine  
 \*IPM NAS UKRAINE of Ukraine, Kiev, Ukraine  
 \*\*IG NAS, Kiev, Ukraine  
 \*\*\*KPI, Kiev, Ukraine

Активный поиск новых направлений использования блоков сотовых структур за последние 10-15 лет наметился в США, Англии, Японии, Франции и ряде других стран, в которых сотовые структуры используются не только в автомобильной промышленности в качестве блочных носителей катализаторов, а и в литейном и металлургическом производстве, в химической и других отраслях промышленности.

Опыт работы малого научно-производственного внедренческого предприятия "Сфера" (Украина, г. Киев) по разработке, изготовлению и применению этих элементов свидетельствует о возможности эффективного использования сотовых структур в каталитических процессах при производстве кислот, очистке воздуха на лакокрасочных предприятиях, в повышении качества металлов и сплавов при фильтрации расплавов через сотовые структуры. Разработана усовершенствованная технология изготовления сотовых структур, которая позволяет вводить активный (каталитический) компонент непосредственно в матричный материал блока, что позволяет исключить в ряде случаев дополнительную операцию нанесения катализатора на поверхность блочного носителя.

## ОР-21

По традиционной технологии на Горловском концерне "Стирол" в качестве катализатора используются платиновые сетки. Установка блоков сотовых структур как несущих решеток платиновых сеток, а также как ламинизаторов газового потока, дала возможность уменьшить расход платины на 0,02 г. на 1 тонну произведенной кислоты. Стойкость блоков без ремонта и замены составила при этом 80000 часов.

В настоящее время проводятся испытания блоков сотовых структур, изготовленных из материала на основе оксида марганца, в процессах очистки воздуха на лакокрасочных производствах. Замена гранул из этого же материала на сотовые блоки позволила уменьшить количество катализаторов и отказаться от дополнительного воздушодувного оборудования.

Предварительные испытания сотовых блоков при фильтрации жидких алюминиевых сплавов показали, что они способствуют эффективной очистке расплавов от неметаллических включений и измельчению интерметаллидных включений, особенно при использовании в шихте вторичного сырья и отходов.

Относительное удлинение при этом возрастает в 1, 5-2 раза, а временное сопротивление увеличивается на 20-30%.

Опыт применения сотовых блоков при изготовлении зубных протезов показал, что дорогостоящие трегеры из нитрида кремния могут быть успешно заменены на сотовые структуры из кордиерита, синтезированного с использованием сырьевой базы Украины и России. Замена нитрида кремния на кордиерит не повлияла на качество изделий, но способствовала удешевлению технологии их изготовления.

ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНОЙ ОБРАБОТКИ КЕРАМИЧЕСКИХ НОСИТЕЛЕЙ НА  
АКТИВНОСТЬ БЛОЧНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НАНЕСЕННОГО  
ТИПА НА ИХ ОСНОВЕ

*О.В.Коротких, Г.Б.Баранник, М.П.Воробьева, О.И.Снегуренко,  
Н.А.Рудина, З.Р.Исмагилов*

Институт катализа им. Г.К.Борескова СО РАН,  
Новосибирск, Россия

INFLUENCE OF ASID TREATMENT OF CERAMIC SUPPORTS ON ACTIVITY OF  
SUPPORTED MONOLITH HONEYCOMB CATALYSTS

*O.V.Korotkikh, G.B.Barannik, M.P.Vorobieva, O.I.Snegurenko,  
N.A.Rudina, Z.R.Ismagilov*

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia

Для приготовления блочных катализаторов сотовой структуры широко применяются носители из кордиерита, сподумена, муллита и т.п. [1, 2]. Поскольку подобные носители обладают небольшой удельной поверхностью порядка 0.1 - 10 м<sup>2</sup>/г и пористостью около 30 - 40%, необходимо нанесение дополнительной подложки из оксида металла, обладающего более развитой пористой структурой и значительно большей поверхностью. Одним из способов развития пористой структуры керамических носителей является их обработка разбавленными растворами плавиковой [3] или азотной [4] кислот.

В данной работе представлены результаты по предварительной обработке раствором HF блочных носителей из алюмосиликатной керамики со стехиометрией кордиерита 1.5 MgO·3.5 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5 SiO<sub>2</sub>, полученных из отечественного сырья. Катализаторы на их основе были приготовлены методом непосредственной пропитки носителей растворами углекислой меди и оксида магния в хромовой кислоте без нанесения дополнительной подложки.

Показано, что при увеличении времени обработки и концентрации раствора кислоты происходит повышение значения удельной поверхности, преимущественно за счет роста объема пор с размером 1000 - 1600 Å (рис. 1). По данным исследования методами рентгеноспектрального электронно-зондового микроанализа и химанализа при кислотной обработке происходит частичное растворение мелких частиц силикатов, а также частиц Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и MgO, содержащихся в образце носителя. С помощью сканирующего электронного микроскопа замечено, что с увеличением времени кислотной обработки происходит выравнивание поверхности носителя из-за растворения непрореагировавших при прокаливании мелких частиц исходного сырья. Необходимо отметить, что длительная кислотная обработка приводит к снижению механической прочности керамических носителей. В результате экспериментов было выбрано оптимальное время обработки - 1 час при концентрации раствора плавиковой кислоты 2% масс.

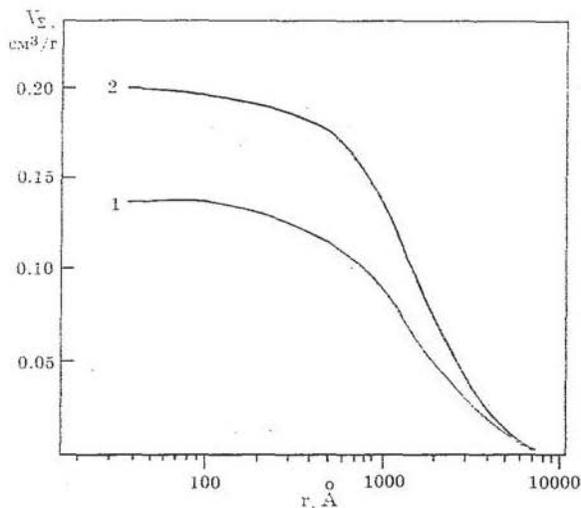


Рис. 1. Влияние кислотной обработки на изменение пористой структуры керамического носителя: 1 - исходный образец, 2 - образец после обработки HF.

Активность катализаторов, полученных на основе обработанных кислотой носителей, была определена в модельных реакциях окисления бутана и CO, а также в реакции селективного восстановления оксидов азота аммиаком. Данные катализаторы обладают более высокой каталитической активностью по сравнению с катализаторами, приготовленными обычным методом пропитки без предварительной обработки носителя. Полученные блочные катализаторы сотовой структуры могут успешно применяться для каталитической очистки газовых выбросов от CO, NO<sub>x</sub> и углеводородов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. A.Cybulski and J.A.Moulijn. Monoliths in Heterogeneous Catalysis. "Catal. Rew. - Sci. Eng." 36 (1994) 179-270.
2. J.P.Deluca, Z.E.Campbell. Monolythic Catalyst Supports. "Advanced Materials in Catalysis", Academic Press, London. 10 (1977) 293-323.
3. Patent US 4119977.
4. I.H.Elmer. "Ceram. Eng. and Sci. Proc.". 2 (1981) 40-51.

## БЛОЧНЫЙ КАТАЛИЗАТОР ДЛЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СЖИГАНИЯ ГАЗООБРАЗНЫХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ТОПЛИВ

Прокудина Н.А., Сазонов В.А., Исмагилов З.Р., Болдырева Н.Н.  
Институт катализа им. Г.К.Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

## MONOLITH CATALYST FOR HIGH-TEMPERATURE COMBUSTION OF GASEOUS HYDROCARBON FUELS

N.A.Prokudina, V.A.Sazonov, Z.R.Ismagilov, N.N.Boldyreva  
Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia

Предлагается катализатор для высокотемпературного экологически чистого сжигания газообразных углеводородных топлив. Катализатор включает в свой состав оксид железа, нанесенный на многоканальный монолитный керамический носитель.

Катализатор готовили как пропиткой сформованных керамических носителей из раствора соли железа, так и прессованием шихты, непосредственно содержащей оксид железа.

В основу разработки керамического носителя с заданными прочностными и текстурными характеристиками положено использование по безотходной технологии недорогих, экологически чистых местных природных материалов.

Катализатор и носитель охарактеризованы рядом физико-химических методов исследования: РФА, ДТА-ДТГ, термопрограммированное восстановление, ртутная порометрия, удельная поверхность по хроматографической термодесорбции аргона и импульсной хемосорбции кислорода, фазовый химический анализ, ЭСДО, механическая прочность. Кинетику окисления изучали в безградиентном реакторе идеального смешения. Проведены стендовые испытания катализаторов в процессе беспламенного сжигания метана и пропан-бутановой смеси.

Установлена активная в реакции полного высокотемпературного окисления углеводородов форма оксида железа. Определены оптимальные условия приготовления катализатора.

Катализатор апробирован в работе опытных образцов нагревательных устройств различной тепловой мощности. При 800-850<sup>o</sup>C содержание монооксида углерода и углеводородов (метана, пропана, бутана) в продуктах окисления составляло менее 0.005 об.%.

**НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ ПРИГОТОВЛЕНИЯ И  
ТЕХНОЛОГИИ БЛОЧНЫХ НОСИТЕЛЕЙ И  
КАТАЛИЗАТОРОВ**

**SCIENTIFIC BASES OF DESIGN AND EXTRUSION  
OF HONEYCOMB MONOLITHS**

## ХАРАКТЕРИСТИКИ И РЕГУЛИРОВАНИЕ СВОЙСТВ ФОРМОВОЧНЫХ МАСС, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ДЛЯ ЭКСТРУЗИИ НОСИТЕЛЕЙ И КАТАЛИЗАТОРОВ БЛОЧНО-СОТОВОЙ СТРУКТУРЫ

Широков Ю.Г., Юрченко Э.Н.\*, Ильин А.П., Прокофьев В.Ю.

Ивановская химико-технологическая академия. г.Иваново, Россия

\*Российский научный центр "Прикладная химия", г. С.-Петербург, Россия

## PROPERTIES AND CONTROL OF EXTRUSION MASSES USED TO PREPARE OF MONOLITH SUPPORTS AND CATALYSTS

Yu.G.Shirokov, E.N. Yurchenko\*, A.P.Ilyin, V.Yu. Prokofev

Ivanovo State Chemistry and Technology Academy, Ivanovo, Russia

\*RSC "Applied Chemistry", St.Petersburg, Russia

В последнее время блочно-сотовые катализаторы (БСК) находят все большее применение, особенно в процессах и устройствах, где необходимо минимизировать сопротивление слоя катализатора потоку реагирующих газов. Среди различных способов получения БСК заметное место занимает экструзионное формование с последующей сушкой и прокалкой. Одним из центральных вопросов создания технологии получения экструзионно сформованных БСК является придание формуемой массе таких свойств, которые позволили бы получить блок заданного профиля, без трещин, с прочностью на раздавливание не ниже 2 МПа. Требуемое качество БСК создается определенными структурно-механическими и иными реологическими свойствами формуемой массы и соответствующими оптимальными режимами термообработки сырого блока. Обоснование выбора вышеуказанных свойств паст, оптимизация которых позволяет обеспечить получение БСК детоксикации выбросных газов, является основной целью нашего исследования.

Как показывает опыт работ, легче всего изделия блочно-сотовой конфигурации формируются из керамических масс, в частности, из ультрафарфоровой [1]. Структурно-механические свойства паст нагляднее всего представлять по С. П. Ничипоренко [2]. Ультрафарфоровая масса принадлежит к 4-му структурно-механическому типу с преимущественным развитием пластических деформаций. Системы с преобладанием упруго-эластичных свойств при экструзии имеют на поверхности трещины и задиры. Массы с преобладанием пластических свойств склонны к нарушению при экструзии сплошности потока. Обе причины ведут к уменьшению прочности БСК.

Как показывают наши исследования, оптимальной для формирования БСК является область соотношения структурно-механических характеристик пасты, находящаяся в нижней части 4-го и 5-го структурно-механических типов. Однако определенное соотношение деформаций паст не является

## PL-8

достаточным условием пригодности массы к экструзионному формованию. Так, из ряда масс, удовлетворяющих этому требованию, ультрафарфор,  $Al_2O_3$  + парафин,  $TiO_2$  + глина + ПЭО формуются удовлетворительно, а графит + КМЦ,  $TiO_2$  + глина + ПВС - нет.

Так как при экструзии коагуляционная структура массы подвергается частичному разрушению, представляется важным рассмотреть релаксационные эффекты во время и после экструзии. Анализ показал, что удовлетворительно экструдированные массы характеризуются величиной периода релаксации в пределах 700-1500 с.

Помимо структурно-механических показателей предлагается характеризовать реологические свойства формуемых масс такими параметрами, как полная мощность  $N$ , затрачиваемая на течение пасты, и мощность  $\Delta N$ , затрачиваемая на разрушение коагуляционной структуры. Если величины  $N$  и  $\Delta N$  массы оказываются заметно ниже прилагаемого при экструзии усилия, как в случае массы из графита со связующим КМЦ, то при прохождении через фильеру происходит переход состояния массы в режим течения с полным разрушением ее коагуляционной структуры. При выходе из фильеры такая разжиженная масса сильно деформирована.

По нашим данным значения  $N$  и  $\Delta N$  пасты для экструзионного формования не должны быть менее 20 МВт/м и 15 МВт/м, соответственно.

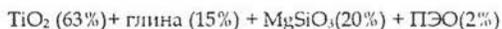
Известно, что радикальное распределение скорости течения формовочной массы внутри канала является функцией радиуса питающего канала  $R_0$  и индекса течения  $n$  [1]. Понижение значения  $n$  позволяет уменьшить длину питающего канала фильеры  $L$ , при этом  $L$  может находиться в пределах  $2h-3h$ , где  $h$  - толщина стенки блока. По нашим данным  $n$  не должен превышать значения 0,3.

Помимо знания оптимальных реологических свойств формуемой массы, для создания эффективной технологии получения БСК необходимо выявить пути их достижения. Способность формировать требуемую коагуляционную структуру зависит, прежде всего, от свойств исходных компонентов массы. Рассмотрим изменение свойств пасты на основе  $TiO_2$  (анатаз) в зависимости от типа вводимой в пасту добавки и режимов их обработки. Свойства используемых нами компонент титан-ванадиевых БСК рассмотрены в [3,4]. Исходный  $TiO_2$  + ПАВ (ПВС или ПЭО) образуют массу нулевого структурно-механического типа.

Предварительная термообработка  $TiO_2$  позволяет уменьшить пластическую вязкость массы  $TiO_2$  + ПВС в 5 раз и перевести ее в первый структурно-механический тип. Термообработка с последующей мехактивацией  $TiO_2$  может перевести ту же по составу массу во второй, а замена ПВС на ПЭО - в пятый структурно-механические типы. Наши установления, что при всех обработках  $TiO_2$  использование ПВС позволяет получать массы с более высокой пластичностью, обладающие более

низкими значениями  $Q$ , но более высокими значениями  $n$ , чем при использовании ПЭО.

Помимо  $TiO_2$  исследовались реологические свойства и других веществ [3]. Так, бентонитовая глина позволяет получить пасту пятого структурно-механического типа. Масса, состоящая из  $TiO_2$ , глины и воды в зависимости от соотношения  $TiO_2$ : глина может относиться к нулевому, первому и второму типам. Значительное усиление коагуляционной структуры формовочных масс на основе  $TiO_2$  достигается при уменьшении их кислотности, чего можно добиться введением добавок со щелочной реакцией, образующих в индивидуальном состоянии достаточно пластичные пасты. К таким добавкам относится силикат магния. Формовочная масса, имеющая состав



при общей влажности 34% (масс) относится к четвертому структурно-механическому типу, имеет все выше обсуждавшиеся параметры в указанных оптимальных пределах, формируется в блоки без деформации и трещин и позволяет после термообработки получать блоки с прочностью на раздавливание не ниже 6 МПа.

Пасты на основе  $Al_2O_3$  лучше усиливают свои коагуляционные свойства при обработке кислотами. Другим способом изменения реологических свойств этой массы является введение в нее парафина (5%) на стадии изменения. Масса относится к первому структурно-механическому типу. Предварительная механо-химическая активация  $Al_2O_3$  в течение 45-60 мин. переводит соответствующую формовочную массу в пятый структурно-механический тип.

Установлено, что, в отличие от  $Al_2O_3$ , обработка  $TiO_2$  в диспергирующих устройствах ведет преимущественно к диспергации и в меньшей степени к мехактивации.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Прокофьев В. В., Ильин А. П., Широков Ю. Г., Юрченко Э.Н. Ж. прикл. химии. 1995 (в печати).
2. Ничипоренко С. П. Физико-химическая механика дисперсных структур в технологии строительной керамики. Киев: Наукова думка, с. 76.
3. Храмов Б. Л., Юрченко Э. Н., Усикова Т. В. Ж. прикл. химии., 1994 т. 67, N 8, с. 1253.
4. Юрченко Э. Н., Прокофьев В. Ю., Ильин А. П., Широков Ю. Г. Ж. прикл. химии, 1995 (в печати).
5. Ильин А. П. Разработка научных основ и технологии формованных катализаторов и сорбентов. Дисс. докт. т. н. С.-Петербург, СПб Технологический ун-т. 1995.

Управление реологическими свойствами формовочных масс при получении  
блочных носителей и катализаторов

А.П. Ильин, Ю.Г. Широков, В.Ю. Прокофьев

*Ивановская государственная химико-технологическая академия*

Control Over Rheological Properties of Extrusion Masses in Production of  
Monolith Supports and Catalysts

A.P. Ilyin, Yu.G. Shirokov, V.Yu. Prokofev

*Ivanovo State Chemistry and Technology Academy, Ivanovo*

В последние годы большой интерес среди исследователей и промышленных фирм вызывают блочные носители и катализаторы сотовой структуры, которые используются при очистке отходящих технологических газов, сжигания топлив и очистки выхлопных газов автотранспорта. Разработка технологии этих контактов невозможна без глубокого изучения процессов структурообразования на ранних стадиях приготовления, подбора методов их исследования, установления оптимальных реологических свойств паст и разработки способов управления этими свойствами.

Изучение структурно-механических свойств катализаторных масс методом ротационной вискозиметрии показывает, что по мере увеличения содержания твердой фазы исследуемая система постепенно переходит из структурированной жидкости сначала в малопрочную, а затем и прочную твердообразную структуру. При этом исследуемая система обладает двумя критическими концентрациями структурообразования, соответствующими точкам перегиба на кривых зависимости пластической прочности ( $P_m$ ) от влажности. Первая критическая концентрация структурообразования отвечает оптимальным условиям диспергирования и интенсификации массообменных процессов, а вторая — экструзионного формования. На основании анализа результатов, полученных при исследовании целого ряда катализаторных масс, можно утверждать, что максимальное изменение механической прочности и пористости формованных катализаторов заканчивается, когда величина  $P_m$  массы во время формования достигает величины  $(5 \div 20) \cdot 10^4$  Па. Поэтому данный интервал значений пластической прочности является оптимальным для получения прочных и в то же время пористых гранул. Таким образом, оптимальной формовочной влажности изучаемых систем отвечает участок на верхней ветви кривой  $P_m = f(\text{влажность})$ , расположенный непосредственно около точки перегиба.

При исследовании процесса развития деформаций во времени при постоянном напряжении сдвига установлено, что в катализаторных массах наблюдается развитие деформаций трех видов: быстрой эластической, медленной эластической и пластической. Поэтому деформационный процесс может быть описан с достаточной точностью уравнением Максвелла-Шведова-Кельвина. Проведенными нами исследованиями большого количества различных катализаторных масс установлена их принадлежность к 6-ти различным структурно-механическим типам.

Системы с преобладанием упругих свойств. К системам с преимущественным развитием быстрых эластических деформаций относятся пасты катализаторов СТК-1-5, ИК-1-6, ГИАП-3-6Н и ряда других. Система  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{CrO}_4$ , приготовленная по традиционной технологии, относится к третьему структурно-механическому типу с преобладанием быстрых эластических деформаций. Обработка этой же массы по двухстадийной технологии с применением на первой стадии диспергирующих устройств позволяет снизить величину быстрых эластических деформаций с 70,3 до 33,3 %. Медленные эластические и пластические деформации возрастают соответственно с 15,9 до 22,0 и с 13,3 до 36,7 %. При этом эластичность ( $\lambda$ ) возрастает с 0,16 до 0,38, а пластичность ( $P_c$ ) — с 1,0 до 3,9  $\text{с}^{-1}$ . Основной причиной изменения структурно-механических свойств наряду с уменьшением дисперсности  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  является возрастание степени химического взаимодействия компонентов. Так, если при перемешивании по промышленной технологии в хромовой кислоте растворяется лишь 0,5 % оксида железа, то в условиях диспергирования уже до 12 %  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

Таким образом, регулирование свойств паст, относящихся к 0 и 3-му структурно-механическим типам может быть достигнуто путем диспергирования или введения тонкодисперсной фракции, изменением состава твердой и жидкой фаз и реакционной способности компонентов.

Системы с преобладанием пластических свойств. В производстве катализаторов и сорбентов используется несколько марок оксидов цинка. Промышленностью освоено производство оксида цинка путем термической обработки гидроксида цинка —  $\text{ZnO}$  (ГЦ), а также основного карбоната цинка —  $\text{ZnO}$  (ОКЦ). Исследованиями, выполненными на пластометре с параллельно смещающейся пластиной, показано, что масса  $\text{ZnO}$  (ГЦ) характеризуется достаточно равномерным развитием всех видов деформаций: быстрой (31,8 %), медленной (23,4 %) элас-

тических и пластической (44,8 %) деформаций. При этом масса имеет пластичность  $P_c = 1,5 \text{ с}^{-1}$  и эластичность  $\lambda = 0,42$ , что обеспечивает хорошую формуемость в гранулы. Система  $\text{ZnO}$  (ОКЦ)–КМЦ– $\text{H}_2\text{O}$  в свою очередь характеризуется чрезмерным развитием пластических свойств: доля пластических деформаций –  $\epsilon_{\text{пл}} = 75,6 \%$ , пластичность –  $9,1 \text{ с}^{-1}$ .

Для регулирования реологических свойств системы на основе  $\text{ZnO}$  (ОКЦ) нами было предложено вводить в нее 30% более грубодисперсного  $\text{ZnO}$  (ГЦ). При этом доля пластических деформаций снижается до 56,1 %, пластичность – до  $2,1 \text{ с}^{-1}$ . Снижение величины формовочной влажности системы  $\text{ZnO}$  (ГЦ)–КМЦ– $\text{H}_2\text{O}$  с 33,0 до 27,0 масс. % приводит также к уменьшению доли пластических деформаций ( $\epsilon_{\text{пл}}$ ) с 44,8 до 39,6 %. В случае применения в качестве связующего раствора полиэтиленгликоля нами отмечено также уменьшение величины пластических деформаций с 47,0 до 32,8 % при уменьшении молекулярной массы полимера с 35000 до 400 ед.

Таким образом, регулирование структурно-механических свойств систем, относящихся к 4 и 5-му структурно-механическим типам, может осуществляться введением в систему добавок порошков, имеющих большой размер частиц, уменьшением формовочной влажности, изменением типа и молекулярной массы связующего полимера.

Системы с преобладанием эластических свойств. Паста носителя ГИАП-3, полученная смешением глинозема с 20%-ной азотной кислотой, относится к 1-му структурно-механическому типу с преобладанием (80 %) медленных эластических деформаций. Установлено, что увеличение содержания  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  в этой системе до 100 % приводит к снижению величины медленных эластических деформаций до 11,9 %.

Другим способом управления реологическими свойствами этой системы является модифицирование массы добавками парафина на стадии измельчения. Исследование структурно-механических свойств массы, приготовленной из активированного в течение 60 минут в вибромельнице глинозема, свидетельствует о том, что механохимическая активация позволяет увеличить значения структурно-механических констант в 10+30 раз, что приводит к возрастанию пластичности с 0,1 до  $0,6 \text{ с}^{-1}$  при сохранении величины эластичности на уровне 0,6+0,8. При этом масса переходит из 1-го в 5-й структурно-механический тип.

Таким образом, регулирование структурно-механических свойств

композиций, относящихся к 1-му или 2-му структурно-механическим типам, осуществляется изменением реакционной способности твердой фазы или изменением состава дисперсионной среды.

В результате исследования процесса экструзионного формования паст катализаторов и сорбентов, принадлежащих к различным структурно-механическим типам обнаружено, что их течение через фильеру сопровождается появлением двух видов дефектов, проявляющихся непосредственно в зоне выхода экструдата. Обнаружено, что системы с преобладанием упруго-эластических свойств ( $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{CrO}_4$ ,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3-\text{HNO}_3$ ) при экструзионном формовании имеют на поверхности гранул шероховатости, трещины, неровности. По этой причине их механическая прочность уменьшается.

Массы с превалированием пластических свойств в процессе экструзии склонны к периодическому нарушению сплошности потока, его нерегулярности. Указанные явления наблюдаются при скорости выхода экструдата  $0,1+0,2$  м/с. При этом механическая прочность гранул уменьшается с 6 до 2 МПа. Система  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{CrO}_4$ , полученная по технологии с применением диспергирования, характеризуется более равномерным развитием всех видов деформаций. По этой причине у экструдатов, полученных из этой массы, отсутствуют дефекты, вследствие чего механическая прочность гранул не уменьшается. Следовательно, для устранения обнаруженных негативных процессов необходимо стремиться к равномерному развитию в катализаторной массе всех видов деформаций.

На экструзионное формование катализаторных масс, учитывая их тиксотропность, сильное влияние оказывают релаксационные эффекты, которые проявляются как при течении массы в каналах, так и после ее выхода из фильеры. Параметром, характеризующим тиксотропность, является период релаксации. Установлено, что у масс, предназначенных для получения блочных катализаторов, период релаксации не должен превышать 1500 с.

Исследования показали, что при выборе той или иной системы для экструзии блочных катализаторов к формовочным массам предъявляются более жесткие требования. Так, при равномерном развитии деформаций масса должна принадлежать 4-ому или 5-ому структурно-механическим типам, т.е. необходимо преобладание пластических деформаций (40+60 %).

Кроме того, следует подчеркнуть, что только структурно-меха-

нических свойств недостаточно для полной характеристики пригодности массы к формованию блоков, необходимы также параметры, которые характеризовали бы массу в режиме течения. Такими критериями, на наш взгляд, могут служить полная мощность  $N$ , затрачиваемая на течение, и мощность  $\Delta N$ , затрачиваемая на разрушение коагуляционной структуры. Установлено, что значения  $N$  и  $\Delta N$ , превышающие 20 и 15 МВт/м<sup>3</sup>, соответственно, обеспечивают сохранение как коагуляционной структуры формовочной массы под действием сдвигающих напряжений при экструзии, так и формы экструдата после выхода из фильеры.

Другим параметром, позволяющим описать поведение массы в широком диапазоне скоростей сдвига, является индекс течения  $n$ , который определяется по кривым течения эффективная вязкость ( $\eta$ ) — скорость сдвига ( $\dot{\gamma}$ ) как

$$\eta = \eta_0 \cdot |\dot{\gamma}|^{n-1}.$$

Показано, что значение индекса течения у масс при формовании блоков не должно превышать 0,3.

Для описания и моделирования процессов формования необходимо получить данные о влиянии среды, температуры, других факторов на течение массы. Дальнейшее развитие научных основ экструзионного формования мы видим в изучении энергетических, массообменных, релаксационных явлений в режиме течения высококонцентрированных дисперсных систем, к которым относятся массы для получения носителей и катализаторов.

УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ МЕТОДОВ ПРИГОТОВЛЕНИЯ  
БЛОЧНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ СОТОВОЙ СТРУКТУРЫ  
ИЗ ВАНАДИЕВЫХ КОНТАКТНЫХ МАСС

А. В. Беспалов, Л. В. Равичев, В. С. Бесков  
Российский химико-технологический университет  
им. Д. И. Менделеева, Москва

**ADVANCED METHODS FOR PREPARING MONOLITHIC CATALYSTS OF  
HONEYCOMB STRUCTURE FROM VANADIUM CONTACT MASSES**

A. V. Bespalov, L. V. Ravichev, V. S. Beskov  
D. I. Mendeleev Chemical-Technological University  
of Russia, Moscow

В основе интенсификации каталитических процессов лежит подбор катализаторов оптимальной формы и размеров, обеспечивающих заданную производительность при минимальных затратах на приготовление катализатора и преодоление его гидравлического сопротивления.

Приготовление блочных катализаторов сотовой структуры непосредственно из ванадиевых контактных масс в промышленном масштабе представляет значительные трудности.

В предлагаемом докладе рассматривается приготовление блочных катализаторов сотовой структуры формованием пастообразных ванадиевых масс методами прессования и экструзии.

Одно из возможных направлений приготовления - прессование экструзионных катализаторов, где основным фактором, определяющим свойства блочного катализатора сотовой структуры, является количество массы, загружаемой в матрицу для прессования. Прессованию целесообразно подвергать пастообразные контактные массы с влажностью не менее 30% мас., чтобы избежать преждевременного износа и деформации пресс-формы. Увеличение влажности контактной массы до 40% мас. приводит к тому, что она плохо удерживает форму после прессования, обладает повышенной адгезией к стенкам матрицы, что нарушает целостность блочного катализатора сотовой структуры в момент выпрессовки, что было показано на примере приготовления блоков из свежей контактной массы ИК-1-6. Давление прессования таких пастообразных контактных масс, как ИК-1-6, составляет несколько МПа, поэтому на

## ОР-24

стадии формирования блочного катализатора необходимо искать компромиссное сочетание таких свойств катализатора, как активность, механическая прочность и т. д.

Возможен также метод формирования блочных катализаторов сотовой структуры, используя затирание контактной массы в матрицу с последующей подпрессовкой. Преимущества такого подхода — блоки имеют одинаковую геометрическую форму, а недостатки — сравнительно невысокая их прочность. Однако принцип затирания контактной массы в матрицу с последующей подпрессовкой можно использовать при формировании крупных блоков, повышая их прочность, разбавляя исходную свежую контактную массу отработанной (например, ИК-1-6).

Большое внимание уделялось конструкции формователя, сопряженного с промышленным экструдером ПФШ-150, и, собственно, конструкции самого экструдера при изготовлении блочных катализаторов сотовой структуры.

Уменьшение пульсаций формирования катализаторных масс, а также уменьшение мертвых зон между каналами позволяет получить гранулят, поступающий в формователь из экструдера, с более однородной структурой.

Это достигается изготовлением на внутренней, обращенной к потоку пастообразной массы, стороне многоканального прессинструмента формирующих каналов, пересечения которых полностью исключают мертвые зоны между каналами, образуя при этом поверхность сложной конфигурации в виде совокупности граничащих между собой многоугольных ячеек с острыми вогнутыми непрерывными кромками.

Испытания на промышленной катализаторной массе ИК-1-6 формирующей матрицы новой конструкции позволили установить два положительных момента: значительно снижается давление массы — на 20%, а также повышается качество гранулята (увеличивается однородность структуры).

Разработана методика конструктивного расчета прессинструмента в виде программы для персональной ЭВМ.

## ТЕКСТУРНО - ПРОЧНОСТНЫЕ ПОКАЗАТЕЛИ БЛОЧНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НОСИТЕЛЕЙ

О.Н.Бакланова, В.К.Дуплякин, В.В.Шим, В.Ю.Давыдова, В.А.Дроздов,  
Г.В.Плаксин

Филиал института катализа СО РАН, г.Омск, Россия

## TEXTURE AND STRENGTH OF MONOLITHIC CARBON SUPPORTS

O.N.Baklanova, V.K.Duplyakin, V.V.Shim, V.Yu.Davydova, V.A.Drozdvov,  
G.V.Plaksin

Omsk: Branch of the Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Omsk, Russia

В докладе представлены сведения о структуре и прочностных свойствах углеродных блоков, получаемых на основе дисперсного углерода природного или синтетического происхождения (сажа, каменный уголь, бурый уголь).

Разработанная технология позволяет получать углеродные блоки сотовой структуры с наружным диаметром от 10 до 50 мм, длиной от 20 до 200 мм с размером ячейки от 0,3 до 3 мм и толщиной стенки от 0,5 до 2 мм.

Процесс изготовления углеродных блоков включает в себя следующие стадии: приготовление пластичной углеродной пасты и ее экструзия через фильеру сложной формы с последующим упрочнением (уплотнением) полученных блочных экструдатов и активацией в окислительной среде.

Регулирование формы и тигоразмера осуществляется подбором рецептуры формовочных составов, геометрии фильеры, варьированием технологических параметров процесса на стадиях формовки и термообработки.

Пористая структура и прочность углеродных блоков определяется как природой исходного сырья, так и режимами термообработки, в частности временем и составом газовой среды на стадиях уплотнения и активации.

Применительно к гранулированным и формованным продуктам на основе техуглерода эти зависимости изучены достаточно хорошо, в то время как практически отсутствуют сведения об уровне текстурно-прочностных показателей углеродных изделий в виде блоков сотовой структуры.

В докладе показаны зависимости адсорбционных и физико-механических свойств блоков от состава, температуры газовой среды и времени термообработки.

Изучение процесса уплотнения блочного изделия пироуглеродом по поперечному сечению показало, что в первую очередь происходит упрочнение наружной оболочки блока ( $V_{\Sigma}=0,28 \text{ см}^3/\text{г}$ ) при сохранении у внутренних перегородок изделия достаточно развитой пористой структуры ( $V_{\Sigma}=0,56 \text{ см}^3/\text{г}$ ). Увеличение степени уплотнения  $\alpha=(m_{\text{кон}}-m_{\text{нач}})/m_{\text{нач}}$  равной 0,7-0,8 выравнивает текстурные показатели для обеих частей блока.

Анализ изменения текстурно-прочностных характеристик по длине блока при уплотнении блоков длиной 100-120 мм показал, что при достижении степени уплотнения 0,5-0,6 величина суммарного объема пор снижается до  $0,35 \text{ см}^3/\text{г}$ , а прочность возрастает до 80-90  $\text{кг}/\text{см}^2$  и остается практически постоянной для любого участка блока.

В процессе активации науглероженных (уплотненных) образцов, проводимой в окислительной среде при температурах 700-900  $^{\circ}\text{C}$ , установлено следующее. Активация блоков, проводимая до степени обгара

## ОР-25

$\eta = (m_{\text{нач}} - m_{\text{кон}}) / m_{\text{нач}}$  равной 0,10-0,15 приводит к появлению развитой пористой структуры: удельная поверхность возрастает до 170-210 м<sup>2</sup>/г, суммарный объем пор увеличивается до 0,48 см<sup>3</sup>/г, а механическая прочность блоков остается на уровне 78-68 кг/см<sup>2</sup>.

Исследования, проведенные в широком диапазоне варьирования температурно-временных параметров процессов уплотнения и активации позволили установить, что в результате выбора типа исходного сырья, а также подбора соотношения степеней уплотнения и активации возможно регулирование пористой структуры блочных изделий в следующих пределах:  $V = 0,2-0,5$  см<sup>3</sup>/г;  $V_{\text{мс}} = 0,1-0,3$  см<sup>3</sup>/г;  $V_{\text{ми}} = 0,1-0,2$  см<sup>3</sup>/г;  $A_{\text{вет}} = 4-600$  м<sup>2</sup>/г при сохранении их прочности на уровне 50-500 кг/см<sup>2</sup>.

СВЕРХКРИТИЧЕСКОЕ УДАЛЕНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ КАК СПОСОБ  
ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ НОСИТЕЛЕЙ И КАТАЛИЗАТОРОВ

Данилик А.Ф., Городецкая Т.А., Баранник Г.Б., Ляхова В.Ф.  
Институт катализа им. Г.К.Борескова, Новосибирск, Россия

SUPERCritical EXTRACTION AS A METHOD TO DESIGN  
STRUCTURE OF SUPPORTS AND CATALYSTS

A.F.Danilyuk, T.A.Gorodetskaya, G.B.Barannik, V.F.Lyakhova  
Boraskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia

Блочные катализаторы сотовой структуры получили широкое распространение в различных процессах газоочистки как системы, имеющие низкое гидродинамическое сопротивление /1/. Промышленное производство катализаторов этого типа в нашей стране развито весьма слабо. Связано это, в немалой степени, с трудностями получения блоков сложной геометрической конфигурации и со сложностью сохранения полученной формы на стадии высушивания.

Одним из путей решения проблемы сохранения макроструктуры блочных катализаторов может стать метод сушки, состоящий в удалении растворителя из влажной массы катализатора в сверхкритических условиях. В последние годы этот метод широко используется в синтезе аэрогелевых катализаторов /2/.

Блочные оксидные катализаторы на керамических носителях и аэрогелевые катализаторы имеют пористые структуры с большим количеством микропор. В процессе сушки именно в этих порах создаются максимальные напряжения, способные вызывать деформации и разрушения. В этой связи, проблемы удаления жидкости из влажной формовочной массы блочного оксидного катализатора и аэрогеля являются общими.

Сущность метода сверхкритического удаления растворителя состоит в переводе находящейся в порах катализатора жидкости в пар при сверхкритических для этой жидкости температуре и давлении и в последующем удалении этого пара из системы. В закритических условиях в порах вещества не образуется границы раздела жидкость-пар, не возникают вызывающие разрушения силы поверхностного натяжения, не происходит

неравномерного сжатия и деформации образцов.

Нами разработана отечественная технология сверхкритического удаления растворителя, позволяющая получать высокопористые аэрогели диоксида кремния в виде блоков размером  $20 \times 20 \times 3 \text{ см}^3$  /3/.

В данной работе представлены результаты по исследованию влияния параметров процесса сверхкритического удаления растворителя на формирование структурно-механических свойств блоков аэрогеля диоксида кремния.

Аэрогели диоксида кремния синтезировали из эфиров ортокремниевых кислот. Удаление растворителя осуществляли из метанольных растворов и жидкого диоксида углерода в сверхкритических для каждого растворителя условиях.

Методы SAXS, низкотемпературной адсорбции азота и электронной микроскопии использовали для исследования структурно-механических свойств аэрогеля диоксида кремния.

Показано, что сушка в сверхкритических условиях позволяет сохранять как геометрическую форму блоков, так и объем гелей, (степень усадки блоков в процессе высушивания не превышала 10 %), а также получать блоки аэрогеля диоксида кремния с высокоразвитой ( $400-1000 \text{ м}^2/\text{г}$ ) поверхностью и высоким ( $4-10 \text{ см}^3/\text{г}$ ) сорбционным объемом пор. Пористость аэрогелей диоксида кремния составляла 85-90 % при плотности скелета  $0,14-0,16 \text{ г}/\text{см}^3$ .

Рассмотрено влияние природы удаляемого растворителя на формирование микроструктуры аэрогеля диоксида кремния.

На основе оксидов титана и кремния, с использованием метода сверхкритической сушки формовочной массы, получен блочный катализатор сотовой структуры. Проведена сравнительная оценка структурных характеристик этого катализатора и катализатора, полученного традиционным методом.

1. Cybulski A. and Moulijn J.A. *Cat.Rev.-Sci.Eng.*, V.36, N 2, 179-270, (1994).

2. Rajonk G.M. *App.Cat.*, V.72, 217-266, (1991).

3. Патент России N 1680623, (1991)

## БЛОЧНЫЕ НОСИТЕЛИ КАТАЛИЗАТОРОВ ЯЧЕЙСТОЙ СТРУКТУРЫ

*Леонов А.Н., Сморго О.Л., Шелег В.К.  
НИИ ПМ с ОП, БР НПО ПМ, Минск*

## MONOLITH HONEYCOMB SUPPORTS OF FOAM STRUCTURE

*A.N. Leonov, O.L. Smorygo, V.K. Sheleg  
Research Institute of Powder Metallurgy, Minsk, Belarus*

Проблема получения эффективного катализатора связана с решением трех основных задач: получение первичного носителя, физико-механические, структурные и гидродинамические свойства которого определяют скорость протекания внешнедиффузионных процессов катализа; нанесение вторичного носителя с высокой удельной поверхностью, определяющего скорость протекания внутридиффузионных процессов катализа и предопределяющего эффективность каталитически активного компонента; нанесение каталитически активного компонента, определяющего кинетический процесс катализа и ускоряющего протекание конкретной химической реакции.

В настоящем докладе рассмотрены пути решения только первой задачи: получение и свойства относительно нового класса первичных носителей - высокопористых блочных носителей ячейстой структуры.

В современной практике, прежде всего при конверсии отработавших газов транспорта, предприятий энергетики, металлургии широкое распространение получили блочные катализаторы, в которых в качестве первичного носителя используются волоконные, сетчатые, сотовые, ячейстые структуры. Ряд исследователей, занимающихся проблемами использования блочных катализаторов, указывают на некоторые преимущества носителей ячейстой структуры, которые обеспечивают облегченные условия тепло- и массопереноса, более эффективное использование поверхности, высокую турбулентацию, причем эти преимущества проявляются при высоких нагрузках на катализатор, что позволяет проводить реакции при объемной скорости газового потока до  $10^5$  л/ч.

Сначала проанализируем, какое место занимают ячейстые носители в классе пористых материалов. По структуре и прежде всего по типу межчастичных контактов все пористые проницаемые материалы можно разделить на три класса: пористые порошковые материалы с пористостью 20...45%, пористые волоконные материалы с пористостью 30...70% и высокопористые аэрозольные материалы (сотовые, ячейстые) с пористостью 70...98%. Различие в диапазоне изменения пористости этих материалов носит не столько количественный, сколько качественный характер и определяется прежде всего средней площадью межчастичных контактов, координационным числом и плотностью упаковки структурных элементов. Математически это наглядно иллюстрируется широко применяемой в практике порошковой металлургии формулой Бальвина:

$$\sigma = \sigma_0(1 - P)^m \quad (1)$$

где  $\sigma$ ,  $\sigma_0$  - механическая прочность пористого и беспористого материалов, МПа;  $P$  - пористость материала, доли единицы;  $m$  - показатель степени,

который для пористых порошковых материалов равен 3...4, для пористых волокнистых - 2...3, для арочных - 1...2 (1,0 для сотовых и 1,3...1,8 для ячеистых).

Оптимизация технологии получения применяемых в качестве носителей высокопористых материалов заключается в нахождении компромисса между их основными свойствами - прочностью и пористостью, которые имеют противоположные тенденции в изменении. Из рис. 1 видно, что при пористостях более 80% только арочные материалы обладают приемлемой механической прочностью. Видно, что сотовые материалы при заданном уровне пористости (и при практически равной с ячеистыми материалами проницаемости) обладают максимально возможной прочностью. Однако на практике получение сотовых материалов с пористостью более 85% является весьма проблематичным.

Преимущества ячеистых материалов как первичного носителя предопределяются такими их свойствами, как рекордно высокая пористость и проницаемость, относительно высокая механическая прочность, конструкционная жесткость, относительно невысокая плотность, способность легко формоваться в блоки самой различной конфигурации.

В настоящее время используют следующие способы получения материалов с ячеистой структурой: вспенивание суспензий, прессование композиционных гранул и дублирование полимерных пеноматериалов. Ячеистые материалы (ЯМ), полученные методами вспенивания суспензий и прессованием полимерных гранул, покрытых тонким слоем неорганического порошка, имеют ячеистую структуру с пористостью до 80...90% и размером пор 0,3...10,0 мм. Специфическая особенность таких ЯМ заключается в том, что практически вся их пористость носит закрытый характер. Это и предопределяет области их применения: легковесные конструкции и теплоизоляционные элементы.

В отличие от первых двух способов, получение ЯМ методом дублирования открытоячеистых пенополимеров позволяет получать материалы с от-

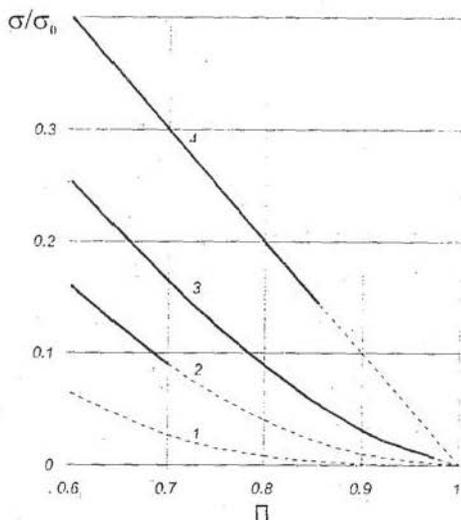


Рис. 1. Зависимость прочности от пористости для разных классов материалов (1- пористые порошковые материалы; 2- пористые волокнистые; 3- ячеистые; 4- сотовые).

— — — реальная область существования  
 - - - - - гипотетическое продолжение формулы Бальшина

крытой пористостью до 98%, высокой проницаемостью - до  $10^{-7}$  м<sup>2</sup>, размером пор 0,5...10 мм. Полученные именно таким способом ЯМ удачно сочетают в себе структурные и гидродинамические свойства пенополимерного каркаса, с одной стороны, теплофизические, физико-механические и физико-химические свойства материала-основы - с другой.

В НИИ ПМ с ОП разработаны технологии получения высокопористых ячеистых материалов (пенометаллов и пенокерамики), основанные на дублировании структуры открытоячеистого пенополиуретана (ППУ).

1. Пенометаллы (ПМ) изготавливаются путем электрохимического осаждения. Способ используется для производства прежде всего пеноникеля и сводится к следующей последовательности операций: нанесение на ППУ методом химического осаждения тонкого электропроводного слоя, электрохимическое осаждение из раствора электролита необходимого количества металла (электропроводная заготовка играет роль катода), выжигание ППУ, спекание. Именно такие материалы имеют рекордно высокую пористость (до 98%) и проницаемость ( $10^{-7}$  м<sup>2</sup>), высокие термостойкость, пластичность, прочность при растяжении 0,5...0,6 МПа. Недостатки ПМ - низкая коррозионная стойкость и жаропрочность, что не позволяет использовать их в процессах, протекающих в окислительной среде при температурах выше 400°C. Материал имеет перемычки с нулевой пористостью и гладкой поверхностью (удельная поверхность материала порядка 0,01 м<sup>2</sup>/г), что затрудняет нанесение высокодисперсного вторичного носителя. С целью повышения эксплуатационных свойств ПМ подвергаются диффузионному легированию (Cr, Al), что повышает прочность при растяжении до 1,2...1,5 МПа, рабочие температуры - до 800°C и создает предпосылки для нанесения вторичного носителя за счет образования на поверхности структуры оксидов.

2. Пенокерамика (ПК) изготавливается дублированием ППУ керамическими суспензиями. Суть способа сводится к следующей последовательности операций: приготовление керамической суспензии с требуемым комплексом реологических характеристик, пропитка ППУ-заготовки керамической суспензией в ванне и отжим излишков суспензии (формование), сушка, выжигание ППУ, спекание. Разработанный в НИИ ПМ с ОП центробежный метод формования в отличие от широко распространенных методов (отжим в валках, продувка сжатым воздухом) позволяет осуществлять многократно цикл пропитка-отжим-сушка и таким образом обеспечить возможность получения бездефектной структуры и требуемой толщины перемычек ПК. ПК уступает ПМ по пористости (83...87%) и проницаемости ( $10^{-8}$ ... $10^{-9}$  м<sup>2</sup>), но превосходит по жаропрочности и коррозионной стойкости. Изменяя состав керамики (кордиерит, муллит, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> и их комбинации), можно получать ПК с различной прочностью, рабочей температурой, термостойкостью, трещиностойкостью. В этом смысле разработанный способ универсален. ПК имеет как правило микропористые перемычки (пористость до 25%) с достаточно сложной морфологией поверхности, удельная поверхность может достигать 0,5 м<sup>2</sup>/г. Прочность ПК при изгибе - 2...4 МПа. Размер ячеек как для пенометаллов, так и для пенокерамики определяется ППУ и может составлять 0,5...10 мм.

Для глубокого понимания взаимосвязи физико-механических, гидродинамических свойств и структурных характеристик ЯМ очень важно иметь

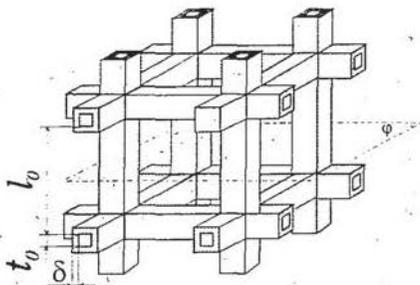


Рис. 2. Модель структуры ячеистого материала.

кубической, но сохраняющей однако пространственные связи реальной структуры (рис.2). В отличие от известных подобных моделей, использующихся для моделирования структуры пенополимеров, представленная учитывает тот факт, что перемычки после спекания материала имеют внутренний канал. Выбранная ячейка характеризуется следующими параметрами: расстояние между перемычками ППУ ( $l_0$ ), ширина перемычки ППУ ( $t_0$ ), толщина нанесенного керамического покрытия ( $\delta$ ). Элементарная ячейка представляет собой куб со стороной  $l_0+t_0$ , все грани которого ограничены полыми перемычками квадратного сечения. В этой модели каждая из 12 полых перемычек длиной  $l_0-2\delta$  и сечением  $t_0+2\delta$  принадлежит 4 смежным ячейкам, а каждый из 8 узлов со стороной  $t_0+2\delta$  принадлежит 8 ячейкам. В результате были получены уравнения, связывающие параметры структуры с пористостью (2), удельной поверхностью для ЯМ с беспористыми перемычками (3) и прочностью при растяжении (4) ЯМ: Предполагали, что разрушение происходит по наиболее слабому сечению  $j$  (рис.2).

$$P = 1 - 4\beta \cdot \frac{3\beta_0 + 3\beta(1 - \beta_0) - 4\beta^2}{(1 + \beta_0)^3} \quad (2)$$

$$S_v = \frac{12 \cdot (\beta_0 + 2\beta)(1 - 2\beta) + \beta_0}{l_0 \cdot (1 + \beta_0)^3} \quad (3)$$

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \frac{4\beta(\beta_0 + \beta)}{(1 + \beta_0)^2} \quad (4)$$

где  $\sigma_0$  - прочность беспористого керамического материала,  $\beta_0 = t_0/l_0$  и  $\beta = \delta/l_0$ .

Для интерпретации экспериментальных данных следует отметить, что общая пористость ячеистых материалов  $P$  складывается из макропористости и микропористости. Макропористость состоит из открытой пористости -  $P_0$  и канальной пористости -  $P_K$ , образуемой вследствие выгорания ППУ; микропористость -  $P_M$  обусловлена пористостью материала перемычек  $P'$  (для пенометаллов  $P'=0$ ).

$$\begin{aligned} \Pi &= \Pi_0 + \Pi_K + \Pi_M & (5) \\ \Pi_M &= \Pi' \cdot (1 - \Pi_0 - \Pi_K) & (6) \end{aligned}$$

С учетом (5) и (6) после ряда преобразований уравнение (1) было переписано в следующем виде:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot (1 - \Pi')^{m_1} \cdot m_2 \cdot (1 - \Pi)^{m_2} \quad (7)$$

Таким образом, разработанная модель, учитывающая трипористый характер структуры ЯМ, позволяет рассчитать на основании данных о параметрах ячеистой структуры пористость, прочность и удельную поверхность получаемого материала. Экспериментальные данные подтвердили, что разработанная модель позволяет с достаточной степенью точности прогнозировать свойства ЯМ.

В связи с тем, что размер ячейки ЯМ однозначно определяется размером ячейки ППУ, все основные свойства ПМ и ПК зависят от толщины нанесенного на структуру ППУ металлического или керамического покрытия (как следует из уравнений (2)-(4)), и поэтому очень важно управлять в процессе получения ЯМ этим параметром.

При получении ПМ толщина покрытия однозначно и с высокой степенью точности определяется по закону Фарадея:

$$M = \frac{k \cdot \mu \cdot I \cdot t}{z \cdot F} \quad (8)$$

где  $M$  - масса осажденного металла, г;  $k$  - коэффициент выхода по току;  $\mu$  - молярная масса осаждаемого металла, г/моль;  $I$  - сила тока, А;  $t$  - время осаждения, с;  $z$  - заряд осаждаемого иона;  $F$  - число Фарадея. Для  $Ni$   $\mu = 58,69$  г/моль,  $z=2$ ,  $k=0,95...0,98$ ,  $F=96490$  Кл/моль.

Для управления процессом наращивания покрытия при многократной пропитке ППУ керамическими суспензиями авторами разработана физическая модель, позволяющая получать керамическое покрытие требуемой толщины. Толщину нанесенного керамического покрытия оценивали безразмерным параметром  $K_i$ , который удобно и просто определяется на практике:

$$K_i = \frac{M_i}{M_0} \quad (9)$$

где  $K_i$  - относительная толщина керамического покрытия, полученного за  $i$  пропиток;  $M_0$  - масса непропитанной ППУ-заготовки;  $M_i$  - суммарная масса сухой керамики, полученная за  $i$  пропиток.

Можно показать, что безразмерный параметр  $K_i$  пропорционален реальной толщине керамического покрытия.

$$\delta = K_i \cdot t_0 \cdot \frac{\xi \cdot \rho_{NY}}{\rho_{KEP}} \quad (10)$$

где  $t_0$  - сторона перемычки ППУ, см;  $\xi$  - коэффициент, учитывающий форму перемычки ППУ (для квадратного сечения  $\xi = 0,250$ , для треугольного -

0,145);  $\rho_{п/у}$  - пикнометрическая плотность полиуретана, равная 1,22 г/см<sup>3</sup>;  $\rho_{кер}$  - плотность керамического покрытия, г/см<sup>3</sup>;  $\delta$  - толщина керамического покрытия, см.

Суть модели состоит в следующем. Пусть на ППУ-образец нанесено покрытие массой  $M_1=M_0 \cdot K_1$ . При окутании материала в керамическую суспензию влажностью  $W$  в пористое первичное покрытие под действием капиллярных сил впитывается вода. В результате вблизи перемычек образуется слой с влажностью  $W' < W$ , при котором суспензия теряет текучесть. Масса полученного за две пропитки покрытия составляет  $M_2=M_0 \cdot K_2$ . Масса воды в суспензии, ушедшей на образование нового покрытия, до пропитки составляла  $M_{В0}=(M_2 - M_1)/(1/W - 1)$ . При этом часть воды впиталась в ранее нанесенный слой  $M_{В1}=M_1/(1/W' - 1)$ , а часть осталась во вновь нанесенном слое  $M_{В2}=(M_2 - M_1)/(1/W - 1)$ . Тогда, учитывая, что  $M_{В0}=M_{В1}+M_{В2}$ , получаем:

$$1/Z_2 = A \cdot X - 1, \quad (11)$$

где  $Z = (K_2 - K_1)/K_1$  - коэффициент приращения толщины покрытия за повторную пропитку;  $X=W/(1 - W)$ ;  $A=1/W' - 1$ .

Из графической зависимости  $1/Z = f(X)$  (рис.3) на примере алюмосиликатной керамики видно, что экспериментальные точки в пределах погрешности эксперимента совпадают с теоретической зависимостью. Аналогичное совпадение получено для керамик и с другим химическим составом. Следовательно, полученная зависимость  $Z=f(W)$  носит универсальный характер и является тем алгоритмом, который позволяет с высокой степенью точности управлять кинетикой наращивания керамического покрытия при многократной пропитке, а следовательно, и физико-механическими и гидродинамическими свойствами ПК.

Таким образом, приведенные результаты теоретических и экспериментальных исследований позволяют прогнозировать свойства ЯМ и управлять процессами получения высокопористых ячеистых металлических и керамических первичных носителей с заданным комплексом физико-механических и гидродинамических характеристик, а также получать материалы с широким диапазоном эксплуатационных свойств.

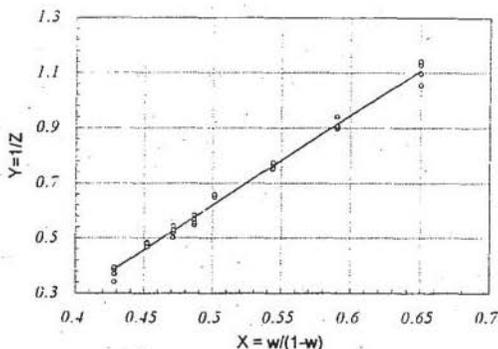


Рис. 3. Зависимость коэффициента приращения толщины керамического покрытия от влажности. Сплошная линия - теоретическая зависимость.

## CARBON LAYER FORMATION ON CERAMIC FOAM HONEYCOMB STRUCTURE SUPPORTS

A.A. Ketov, A.V. Simakov, A. Bos\*, Z.R. Ismagilov, H. Veringa\*, G.B. Barannik

State Research Center of Russia "Boreskov Institute of Catalysis", Novosibirsk, Russia.

\*Energy Research Foundation, Petten, The Netherlands

## СОЗДАНИЕ УГЛЕРОДИСТЫХ ПОКРЫТИЙ НА КЕРАМИЧЕСКИХ НОСИТЕЛЯХ СОТОВОЙ И ЯЧЕЙСТОЙ СТРУКТУРЫ

А.А. Кетов, А.В. Симаков, А.Бос\*, З.Р. Исмагилов,  
Х. Веринга\*, Баранник Г.Б.

Государственный научный центр "Институт катализа катализа  
им. Г.К. Борескова" Новосибирск, Россия.

\*Energy Research Foundation, Petten, The Netherlands

Supported carbon catalysts are known to have high activity in different reactions such as hydrodesulfurization, NO reduction, ammonia oxidation, oxidation of hydrogen sulfide and hydrogenation of oil. One of the methods widely used for preparation of carbon covered supports is pyrolysis of hydrocarbons on pure alumina or on alumina impregnated with some transition metal. At present only granulated supports are used for this application.

The goal of this work is to achieve carbon deposition on monolithic supports with various geometry and chemical nature of surface in order to combine the advantages of monolithic materials and properties of carbon layers.

Ceramic mullite foams and honeycomb monoliths covered with carbon were prepared by impregnation of support with nickel compounds followed by reduction in hydrogen and pyrolysis of methane.

The nickel compounds were deposited by both traditional wet impregnation of supports with a solution of nickel nitrate and homogeneous precipitation of nickel compounds on a support from a solution of nickel nitrate and urea at 80°C. Then samples were dried in air at 100°C and reduced in hydrogen with the rise in temperature at a rate of 5°/min to 800°C. Carbonization by methane pyrolysis was carried out at 800°C.

## **OP-28**

According to SEM data it was found that precipitation of a uniform carbon layer with two types of carbon species takes place. In accordance with the TPR data of materials before and after pyrolysis one may conclude that the growth of particular type of carbon species is dependent on the form of initial nickel particles on the support.

The mechanism of nickel formation and the growth of carbon filaments will be discussed.

The work is supported by a grant of NWO in The Netherlands.

**Опыт практического применения технологии приготовления  
блочного ванадийтитанового катализатора DeNOx на основе  
отечественного сырья**

Куликовская Н.А., Кирчанов А.А., Баранник Г.Б., Сазонова Н.Н.,

Марчук А.А., Ольхов Р.В., Симаков А.В.

*Государственный научный центр Российской Федерации "Институт катализа  
им. Г.К.Борескова Сибирского отделения Российской Академии наук".*

*г.Новосибирск*

**Application of the developed technology of monolithic DeNOx catalyst  
production with domestic raw materials**

Kulikovskaya N.A., Kirchanov A.A., Barannik G.B., Sazonova N.N., Marchuk

A.A., Olkhov R.V., Simakov A.V.

*State Research Centre of Russia "Boriskov Institute of Catalysis of the Siberian  
Branch of the Russian Academy of Sciences", Novosibirsk*

Блочные ванадийтитановые катализаторы являются наиболее эффективными катализаторами процесса селективного каталитического восстановления оксидов азота аммиаком (СКВ). За рубежом эти катализаторы широко используются в процессе DeNOx при очистке дымовых газов ТЭС. В России применение блочных катализаторов этого типа пока ограничено из-за отсутствия их промышленного производства.

Данная работа посвящена итогам практического применения технологии по приготовлению блочного ванадийтитанового катализатора и ванадийтитанового катализатора, модифицированного добавками оксида вольфрама, на опытном участке ИК СО РАН.

Работа проводилась в рамках исследовательского контракта с зарубежной фирмой. В соответствии с заданием, используя полученный ранее опыт по технологии получения блочных катализаторов [1,2,3], были приготовлены катализаторы трех составов: I состав - 1.4 вес.%  $V_2O_5$ ; II состав - 1.4 вес.%  $V_2O_5$  + 10 вес.%  $WO_3$ ; III состав - 0.7 вес.%  $V_2O_5$  + 10 вес.%  $WO_3$ , с различной внешней геометрией блоков. В зависимости от вида используемого топлива и условий сжигания его в энергетических установках

## ОР-29

состав газовых выбросов меняется, что приводит к необходимости применения катализаторов разного химического состава и различной внешней геометрии.

Основным компонентом катализатора является диоксид титана анатазной модификации. Предпочтение было отдано диоксиду титана производства Соликамского магниевого завода, который выпускается в промышленном масштабе в виде порошка с удельной поверхностью 13-18 м<sup>2</sup>/г и согласно нашей технологии без предварительной подготовки может использоваться для приготовления катализаторов. Принципиальная схема технологии получения блочного V/W/Ti-O катализатора приведена на рис.1.



Рис.1. Принципиальная технологическая схема получения блочного V/W/Ti-O катализатора

Исходные компоненты перемешивали в смесителе ЗШ-25, добавляли раствор сульфата ванадила, неорганические и органические связующие и пластификаторы до образования однородной пластичной массы с заданными реологическими свойствами [2]. Приготовленную массу выдерживали в течение суток для придания массе большей пластичности, после чего экструдировали блоки сотовой структуры на вакуум-прессе ВП-100. Применяя при экструзии различные фильеры, получали блоки необходимой геометрии.

Полученные катализаторы проявляли в замкнутом объеме, далее сушили и прокачивали в печах с принудительной циркуляцией теплоносителя по каналам блоков. Режимы сушки и прокачивания были выбраны на основе данных ДТА. Условия прокачивания и использование печей с принудительной циркуляцией теплоносителя позволили получить бездефектные блоки с высокой механической прочностью.

Показана высокая активность полученных партий катализаторов в реакции селективного каталитического восстановления оксидов азота аммиаком как на зерне катализатора, так и на блоке.

Таким образом, использование разработанной технологии позволило получить опытную партию блочного ванадийтитанового катализатора из российского сырья с вариацией химического состава и разной геометрией с высокими каталитическими и структурно-механическими свойствами. Приготовленные блочные катализаторы имели следующую геометрию: сечение блока - квадрат 75x75 мм, длина - 600 мм; сечение канала блока - квадрат, размером 4.2 и 6.0 мм, толщина стенки - 0.8 и 1.2 мм. Объем опытной партии катализатора составил 60 полноразмерных блоков.

#### Литература

1. Исмагилов З.Р., Шкрабина Р.А., Баранник Г.Б., и другие //Рос.хим.журнал, 1993, т.37,№4.
2. V.Lyakhova, G.Barannyk, Z.Ismagilov // 6th International symposium. Scientific bases for the preparation of heterogeneous catalysts. Preprints. Louvain-la-Neuve (Belgium), September 5-8, 1994. v.2. p.371
3. Заявка на патент Российской Федерации № 94-012871/04 с приоритетом от 12.04.94.

## МЕТОД СВС ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ И НОСИТЕЛЕЙ

Ю.В. Тюркин, Ю.М. Мосин, Л.А. Чесалов  
Институт физической химии РАН, Москва, Россия

## SHS-METHOD FOR SYNTHESIS OF CARRIERS AND CATALYSTS

Yu.V. Tyurkin, Yu.M. Mosin, L.A. Chesalov  
Institute of Physical Chemistry RAS, Moscow, Russia

В настоящем сообщении обсуждаются возможности использования метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) для получения носителей и катализаторов. Отдельным вопросом также является применение этого метода для получения катализаторов и носителей в виде сотовых блоков.

На данный момент методом СВС синтезировано несколько сотен различных соединений, таких, например, как карбиды, бориды, силициды, нитриды, интерметаллиды и различные сложные композиции на их основе. Особый интерес вызывают соединения, принадлежащие к группе сложных оксидов, как обладающие каталитическими свойствами в целом ряде реакций.

Нами синтезированы сложные оксиды, проявляющие высокую активность в реакциях окисления СО и углеводородов. Исследованы их фазовый состав, структура и каталитические свойства:

Система	Осн. фаза
Co-Cr-Al-O	$\text{Co}(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_4$
Cu-Cr-Al-O	$\text{CuCrO}_2$ , $\text{CuCr}_2\text{O}_4$
Co-Cu-Al-O	$\text{Co}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$
Mn-Al-O	$\text{MnAl}_2\text{O}_4$
Ni-Al-O	$\text{NiAl}_2\text{O}_4$
Cr-Al-O	$\text{Cr}, \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$
Co-Ni-Al-O	$(\text{Co}, \text{Ni})\text{Al}_2\text{O}_4$
Cu-Cr-Co-Al-O	$(\text{Co}_x\text{Cu}_{1-x})(\text{Cr}_y\text{Al}_{1-y})_2\text{O}_4$
La-Co-Cr-Al-O	$(\text{LaCoO}_3, \text{LaCrO}_3) - \text{Al}_2\text{O}_3$
Mn-Cu-Cr-Al-O	$(\text{Mn}_x\text{Cu}_{1-x})(\text{Cr}_y\text{Al}_{1-y})_2\text{O}_4$

Варьируя состав компонентов и условия синтеза, можно существенно влиять на структуру и фазовый состав катализатора. Так, в системе Co-Cr-Al-O можно получить шпинели с параметром решетки от 8.11 Å, что соответствует соединению  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ , до 8.33 Å ( $\text{CoCr}_2\text{O}_4$ ).

В системе Cu-Cr-Al-O удается синтезировать хромит I и II меди -  $\text{CuCrO}_2$  и  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  в тетрагональной модификации. Добавление небольших количеств Со позволяет стабилизировать сложный оксид со

структурой шпинели  $(\text{Cu}, \text{Co})\text{Cr}_2\text{O}_4$ . В системе Co-La-Cr-Al синтезируются соединения  $\text{LaCoO}_3$  и  $\text{LaCrO}_3$  со структурой перовскита.

Влиять на температуру протекания реакции СВС можно изменяя соотношение компонентов и температуру начального подогрева, при которой инициируется реакция. Так, в системе Co-Cr-Al-O температура горения варьировалась от  $1050^\circ\text{C}$  до  $1800^\circ\text{C}$ , что, естественно, отражалось на прочности катализатора, его пористости, удельной поверхности и каталитической активности ( $S_{\text{уд}} = 3 \text{ м}^2/\text{г}$  при  $1050^\circ\text{C}$  и  $0.01 \text{ м}^2/\text{г}$  при  $1800^\circ\text{C}$ ).

Синтезировали также целый ряд соединений для исследования возможности их применения в качестве носителей катализаторов:

Система	Осн. фаза
Cr-Al-O	$\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$
Cr-C-Al-O	$\text{Cr}_3\text{C}_2 - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_7\text{C}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$
Ti-Al-O	$\text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$
Ti-B-Al-O	$\text{TiB}_2 - \text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$
Ti-C-Al-O	$\text{TiC} - \text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$
Ni-Al-O	$\text{NiAl} - \text{Al}_2\text{O}_3, \text{Ni}_3\text{Al} - \text{Al}_2\text{O}_3$
Ni-Al	$\text{NiAl}, \text{Ni}_2\text{Al}_3, \text{Ni}_3\text{Al}$
Ni-Cr-Al-O	$(\text{Ni}, \text{Cr}) - \text{Al}_2\text{O}_3$
Fe-Cr-Al-O	$(\text{Fe}, \text{Cr}, \text{Al}) - \text{Al}_2\text{O}_3$

Как видно из таблицы, метод СВС позволяет синтезировать сложные композиции типа оксид-оксид, карбид-оксид, борид-оксид, интерметаллиды и др. Большое разнообразие комбинаций позволяет получить определенные материалы с необходимыми прочностными характеристиками, пористостью, удельной поверхностью и др., необходимыми для носителей катализаторов и катализаторов.

Большинство из названных выше систем синтезировались нами в виде блоков регулярной структуры, параметры которых варьировались в следующих интервалах: размер ячейки от 1.7 до 4 мм., толщина стенки от 0.21 до 0.5 мм. Блоки формовали экструзией из смеси исходных компонентов. Конечный фазовый состав и структуру формировали при термообработке в режиме СВС.

Катализаторы, полученные таким методом, а также нанесенные на СВС-носители, показали достаточно высокую активность в реакциях окисления СО и углеводородов как в лабораторных испытаниях, так и в реальном технологическом процессе. В настоящее время такие катализаторы эксплуатируются на Московском кабельном заводе в установках эмалирования проводов.

**Блочные оксидные катализаторы для DeNO<sub>x</sub> через рециклинг  
отработанного катализатора и гальванических шламов**

Кирчанов А.А., Куликовская Н.А., Баранник Г.Б., Исмагилов З.Р., Гнусина Н.Ф.\*

*Государственный научный центр Российской Федерации "Институт катализа  
им. Борескова Сибирского отделения Российской Академии наук", г.Новосибирск*

*\*ПО "Север", Новосибирск, Россия*

**Monolithic honeycomb DeNO<sub>x</sub> catalyst via recycling of solid industrial wastes**

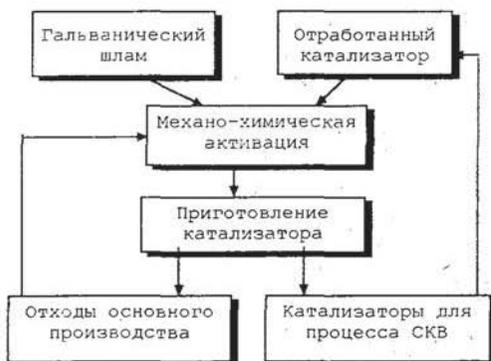
Kirchanov A.A., Kulikovskaya N.A., Barannik G.B., Ismagilov Z.R., Gnusina N.F.\*

*State Research Centre of Russia "Boraskov Institute of Catalysis of the Siberian Branch  
of the Russian Academy of Sciences", Novosibirsk*

*\*Plant "Sever", Novosibirsk, Russia*

В связи с естественным истощением минерального сырья и ростом объемов промышленных и бытовых отходов разработка эффективных технологий утилизации отходов и их рециклинга приобретает важное значение.

Настоящая работа посвящена разработке технологии получения блочных катализаторов из промышленных отходов и отработанных катализаторов. Суть технологии может быть проиллюстрирована схемой:



Показано, что из промышленных отходов гальванические шламы, содержащие оксиды Fe, Cu, Cr, Ni, Zn в определенных соотношениях, могут быть использованы в качестве исходного сырья для получения блочных катализаторов селективного восстановления оксидов азота аммиаком (СКВ).

Многие отработанные катализаторы, потерявшие активность и механическую прочность в процессе эксплуатации и не содержащие каталитические яды, также могут служить сырьем для новых катализаторов. Так, в процессе эксплуатации блочные V/W/Ti-O катализаторы теряют каталитическую активность из-за снижения содержания ванадиевого компонента. Этот катализатор был также использован для получения блочного катализатора СКВ аммиаком.

Высокую каталитическую активность в СКВ аммиаком проявили блочные катализаторы, полученные из некоторых отработанных оксидных катализаторов нефтехимического синтеза. Состав используемых отработанных катализаторов и гальванического шлама приведен в табл. 1.

Таблица 1

Промышленные отходы	Содержание основных компонентов, % вес.	Влажность, % вес.
1. Гальванический шлам	Гидратированные оксиды: Fe - 80-85 Cr - 5-8 Cu - 2-3 Ni - 2-3 Zn - 1-2	60-70
2. Отработанный катализатор	Оксиды: Cr - 20-35 Fe - 15-25 Zn - 10-20	10-15
3. Отработанный катализатор	Оксиды: Ti - 75-85 W - 3-10 V - 0,5-3	< 5

Экструзионным формованием с последующей термообработкой получены блочные катализаторы сотовой структуры с различной геометрией.

## ОР-31

Исследовано влияние химического состава, условий подготовки исходного рецайклингового сырья, введения в формовочную массу пластифицирующих и связующих добавок на экструзионное формование блоков сотовой структуры и их каталитическую активность.

Активность полученных катализаторов измеряли в проточной установке при следующих условиях: концентрация  $O_2$  - 0.5 об.%;  $NO$  и  $NH_3$  - 0.05 об.% каждого; объемная скорость смеси - 27000 ч<sup>-1</sup>. Степень превращения  $NO$  при 300°C не менее 80%.

По результатам выполненных исследований на основе гальванического шлама наработана опытная партия блочного катализатора. Катализатор получен в форме призмы квадратного сечения 75 x 75 x 500 мм, канал - квадрат 6.0 x 6.0 мм, толщина стенки 1.2 мм. В настоящее время проводятся ресурсные испытания блочного катализатора на реальных дымовых газах ГРЭС-24.

**Использование ванадийсодержащей метатитановой кислоты  
для получения блочных катализаторов селективного восстановления  
оксидов азота аммиаком**

Кирчанов А.А., Куликовская Н.А., Баранник Г.Б., Федосеева Р.А., Ушаков В.А.,  
Исламов Р.С.\*

*Государственный научный центр Российской Федерации "Институт катализа  
им. Борекова Сибирского отделения Российской Академии наук", г.Новосибирск*

*\*Казakhstan, Усть-Каменогорский титано-магниевого комбинат*

**Vanadium containing metatitanic acid to prepare vanadium monolith catalysts  
for SCR of nitrogen oxides by ammonia**

Kirchanov A.A., Kulikovskaya N.A., Barannik G.B., Fedoseeva R.A., Ushakov V.A.,  
Islamov R.S.\*

*State Research Centre of Russia "Boreskov Institute of Catalysis of the Siberian Branch  
of the Russian Academy of Sciences", Novosibirsk*

*\*Kazakhstan, Ust-Kamenogorskii Titanium-Magnesium Plant*

Ранее в Институте катализа разработан состав и технология получения блочного ванадий-титанового катализатора для процесса DeNOx [1]. Основными компонентами данного катализатора являлись диоксид титана производства Соликамского магниевого завода, сульфат ванадила и оксид вольфрама.

Настоящая работа посвящена разработке технологии получения из ванадийсодержащей метатитановой кислоты блочных катализаторов селективного восстановления оксидов азота аммиаком.

Исследована ванадийсодержащая метатитановая кислота (ВМТК), получаемая в соответствии с ТУ 48-3826-79-21 из промышленных отходов и продуктов титанового и ванадиевого производств на Усть-Каменогорском титано-магниевого комбинате. Сущность технологии получения ВМТК заключается в растворении промышленных продуктов и отходов титанового

## ОР-31а

производства в воде или рафинате, нейтрализации избыточной кислотности до определенной концентрации водородных ионов (рН), отмывка образующегося продукта - пасты ВМТК от растворимых хлоридов.

Конечный продукт - паста ВМТК влажностью 65 - 85%, имеющая следующий химический состав (% вес.):  $TiO_2 \geq 75,6$  (после термообработки при  $400^\circ C$  - анатаз  $100\%$ ),  $Ca \leq 1,3$ ,  $Fe \leq 0,29$ ,  $Al \leq 0,33$ ,  $Si \leq 1,3$ . Содержание ванадия варьировалось в интервале 0,65-7,25 % вес..

Блочные катализаторы сотовой структуры получали в виде параллелепипеда  $75 \times 75 \times 500$  мм, канал - квадрат  $4,2 \times 4,2$  мм, толщина стенки 0,8 мм экструзионным формованием через специальную фильеру на шнековом экструдере ВП-100.

Так как для экструзионного формования используется формовочная масса с влажностью  $\leq 30\%$ , то исходная паста ВМТК высушивалась до 5-8 % влажности и подвергалась размолу на дезинтеграторе до 5-8 мкм.

Для придания формовочной массе пластичности в состав пасты вводились неорганические (глина, тальк) и органические пластификаторы (полиэтиленоксид, метилированная целлюлоза, декстрин).

После сушки и прокаливания катализатор показал высокую каталитическую активность в процессе селективного восстановления NO аммиаком на модельных смесях. При  $225^\circ C$  степень превращения NO достигает 90-95%.

С целью оптимизации условий термообработки исследовано влияние температуры прокаливания на механическую прочность, удельную поверхность и каталитическую активность. Выявлены особенности поведения катализатора при прокаливании в интервале температур  $400-700^\circ C$ , которые позволяют оптимизировать условия эксплуатации катализатора на реальных дымовых газах.

Обсуждается влияние содержания ванадия в исходной ВМТК на фазовый состав и каталитическую активность катализатора.

### Литература

1. Заявка на патент Российской Федерации № 94-012871/04 с приоритетом от 12.04.94.

## Получение фильтров-катализаторов с использованием алкоксидов

Родионов Ю.М., Слюсаренко Е.М.\*, Новошинский И.И.\*, Житков И.В., Третьяков В.Ф.\*\*,  
Чернышев Е.А., Лунин В.В.\*

*Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии  
элементоорганических соединений, Москва*

*\*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет,  
Москва,*

*\*\*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва*

### Preparation of Filter-Catalysts Supporting Active Component through Alkoxides

Rodionov Yu.M., Sliusarenko E.M.\*, Novoshinskii I.I.\*, Zhitkov I.V.,  
Tretjakov V.F.\*\*, Chernishev E.A., Lunin V.V.\*

*State Scientific and Reseach Institute of Chemistry and Technology of Organoelement Compounds,  
Moscow*

*\*Department of Chemistry, M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow*

*\*\*A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis RAS, Moscow*

В ряде технологических процессов желательно совмещение каталитических и фильтрующих функций устройств, что может быть обеспечено при использовании фильтров-катализаторов (ФК) сотовой структуры. При нанесении пористых покрытий-носителей или непосредственно каталитических слоев на термостойкие материалы из растворов неорганических соединений возникает ряд проблем: недостаточные пленкообразующие свойства или их отсутствие; кристаллизация солей при испарении растворителя, в том числе и раздельная; отделение кристаллов и генерируемых из них оксидов от носителя.

Эти проблемы могут быть решены при использовании алкоксидов и их гидролизатов в качестве предшественников оксидов (алкоксотехнология), что обеспечивает также пониженные температуры образования требуемых фаз, повышенные чистоту, пористость и гомогенность в многокомпонентных системах.

При получении ФК сотовой структуры с помощью алкоксотехнологии необходимо решение следующих задач:

- 1) разработка новых более экономичных методов синтеза алкоксидов, их гидролизатов и согидролизатов;
- 2) выбор оптимальных методов нанесения защитных слоев, пористых покрытий-носителей и каталитических покрытий на первичные носители;
- 3) разработка оптимальной конструкции ФК.

## ОР-32

Исследовано получение алкоксидов и их гидролизатов, образующих после нанесения и термообработки оксидные покрытия высокой термостойкости ( $ZrO_2$  и  $M_xO_y - Al_2O_3$ , где  $M = Sr, Ba, Ca, La, Ce, Zr$ ), аналогичные покрытия с каталитически активными металлами ( $Co, Mn, Cu, Cr, Pd$ ), каталитические покрытия шпинельной и перовскитовой структуры ( $CuCr_2O_4$  и  $La_{1-x}Sr_xMO_3$ , где  $M = Co, Mn, Cu$ ). Синтез осуществляли известными методами, а также разработанным нами новым процессом высокотемпературного гидролиза. Использование полученных полиалкоксицирконоксанов вместо ацетилацетонатов циркония, как предложено в [1], обеспечивает удешевление процесса и позволяет наносить равномерные покрытия на фольгу и волокна из нержавеющей стали.

При нанесении покрытий из синтезированных гидролизатов, а также их использования в качестве неорганического связующего при формировании элементов ФК, найдено, что при некоторых условиях в процессе нагревания до  $300 - 350^\circ C$  начинается беспламенное выгорание органической составляющей с кратковременным повышением температуры до  $800 - 900^\circ C$ . Этот эффект самораспространяющегося высокотемпературного синтеза весьма важен, т.к. позволяет упростить процесс обжига, ограничить образование карбонатов в системах со щелочноземельными металлами и побочные реакции с носителем.

Разработана конструкция ФК, обеспечивающая высокие показатели по теплопередаче, фильтрующим и каталитическим свойствам, возможность изменения потоков реагентов.

Полученные ФК могут быть использованы для очистки выхлопных газов дизельных двигателей, отходящих газов лакокрасочных производств и т.д.

## ЛИТЕРАТУРА

- [1]. Заявка 63-76881 Япония (1988), С 23 С 18/12.

**Получение блочных сотовых носителей и катализаторов методом  
алкоксотехнологии**

Родионов Ю.М., Слюсаренко Е.М.\*, Новошинский И.И.\*, Житков И.В., Третьяков В.Ф.\*\*,  
Чернышев Е.А., Лунин В.В.\*

*Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии  
элементоорганических соединений, Москва*

*\*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет,  
Москва,*

*\*\*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва*

**Preparation of Monolith Honeycomb Catalyst Supports and Catalysts by Alkoxides  
Sol-Gel Process**

Rodionov Yu.M., Slyusarenko E.M.\*, Novoshinskii I.I.\*, Zhitkov I.V.,  
Tretjakov V.F.\*\*, Chernishev E.A., Lunin V.V.\*

*State Scientific and Research Institute of Chemistry and Technology of Organoelement Compounds,  
Moscow*

*\*Department of Chemistry, M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow*

*\*\*A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis RAS, Moscow*

В последние годы за рубежом повышенное внимание уделяется алкоксотехнологии, т.е. использованию алкоксидов в качестве предшественников оксидов, что обеспечивает переход к высококачественным неорганическим материалам нового поколения.

Для изучения возможностей алкоксотехнологии при получении блочных сотовых носителей и катализаторов (БСН и БСК) в качестве предшественников оксидного связующего и, одновременно, высокопористого носителя использовали, в основном, согидролизаты тетраэтоксисилана и тетрабутоксититана. Повышенную термостойкость образующихся из них смешанных оксидов обеспечивает молекулярная гомогенность при проведении согидролиза, т.е. генерирование  $Si-O-Ti$  фрагментов. Это одна из важнейших проблем алкоксотехнологии в целом, которая еще далека от приемлемого практического решения.

С целью ее преодоления нами разработан новый метод высокотемпературного согидролиза алкоксидов, обеспечивающий не только молекулярную гомогенность, но и существенные практические преимущества: минимальный расход спиртов и органических растворителей, исключение

### ОР-33

необходимости применения дорогостоящих хелатообразователей и неорганических кислот, высокая производительность процесса.

Для придания согидролизатам растворимости в воде, что важно в практическом плане, проводили их стабилизацию ди- и тригидроксисоединениями. На основе водных растворов стабилизированных согидролизатов и неорганических наполнителей (глинозем, муллит, огнеупорная глина) получены формсвочные массы, проведена экструзия и обжиг при  $600-800^{\circ}\text{C}$ , что обеспечивает высокую прочность и удельную поверхность образующихся БСН.

Каталитически активные компоненты на БСН наносили методом пропитки или вводили их непосредственно в согидролизаты. Так, с целью получения БСК окисления  $\text{CO}$  и " $\text{CH}$ " при согидролизе использовали ацетаты  $\text{Ca}, \text{Cr}, \text{Mn}$  и/или  $\text{Si}$ , что позволяет при небольшом содержании оксидов этих металлов в БСК (3-5%) получать активные БСК (100%-ная конверсия монооксида углерода достигается около  $250^{\circ}\text{C}$ ).

Особый интерес вызывают согидролизаты, содержащие титан и ванадий, т.к. при высокотемпературном согидролизе в качестве исходных можно использовать не дорогостоящие алкоголяты и ацетилацетонаты ванадия, как это принято за рубежом, а пентоксид ванадия. Есть основания считать, что использование этих согидролизатов перспективно при создании БСК селективного каталитического восстановления " $\text{NO}_x$ ", т.к. при их нанесении и последующей термообработке осуществляется модификация любого доступного носителя защитно-каталитическим слоем  $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{TiO}_2$  с повышенной устойчивостью к кислым газам.

Использование наряду с алкоксидами неорганических соединений и синтез из них алкоксидов "*in situ*" позволяет при сохранении преимуществ алкоксотехнологии в значительной степени снизить себестоимость получаемых катализаторов.

**НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ ТЕХНОЛОГИИ НЕРАВНОМЕРНОГО  
НАНЕСЕНИЯ АКТИВНЫХ КОМПОНЕНТОВ ПО ВЫСОТЕ  
КЕРАМИЧЕСКОГО БЛОЧНОГО НОСИТЕЛЯ**

А.И. Пятничко, А.А.Денисов, С.Б. Гриненко, А.Г.Охапкин\*, И.Н. Голуб\*\*

*Институт газа НАН Украины, Киев, Украина*

*\*ДПО "ПХЗ", Украина*

*\*\*МНТПО "Сфера", Киев, Украина*

**SOME ASPECTS OF TECHNOLOGY FOR NONUNIFORM DISTRIBUTION  
OF ACTIVE INGREDIENTS ALONG THE LENGTH OF CERAMIC  
MONOLITH CARRIER**

A.I. Pyatnichko, A.A. Denisov, S.B. Grinenko, A.G. Okhapkin\*, I.N. Golub\*\*

*The Gas Institute NAS of Ukraine, Kiev, Ukraine*

*\*DPO "PHZ", Ukraine*

*\*\*SBRPIE "SPHERA", Kiev, Ukraine*

Среди известных методов приготовления катализаторов наиболее широкое применение получили варианты метода пропитки носителя соединениями металлов из растворов с последующим удалением растворителя, прогревом для разложения солей. Главная задача при этом - получить равномерное распределение активного компонента по используемой поверхности носителя (1). При создании полифункционального катализатора для комплексной очистки выбросных газов ДВС необходимо решить сложную задачу по осуществлению восстановления оксидов азота и окислению CO и углеводородов. В оптимальном варианте оба типа этих реакций желательно реализовать в пределах высоты (длины) одного блочного катализатора сотовой структуры.

Нами созданы основы технологии неравномерного нанесения активных компонентов по высоте керамического носителя, когда

## ОР-34

концентрации оксидов металлов (или металлов) отличаются в 2-3 и более раз. Такая технология позволяет сосредоточить на требуемом участке носителя или подложки необходимое количество соединений, активных в одной или нескольких реакциях.

### Методика эксперимента

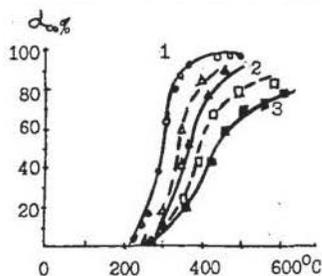
В работе использовался керамический блочный носитель сотовой структуры из кордиерита с ячейками  $1,5 \times 1,5$  мм известных характеристик (2). Носитель высотой 70 или 100 мм вертикально погружался в раствор смеси нитратов редкоземельных элементов, с суммарной концентрацией (в пересчете на  $R_2O_3$ ) 17,4-23,2 г/л; глубина погружения носителя составляла не более 3-7% блока. О степени пропитки судили по перемещению во времени линии смачивания по высоте блока носителя. Процесс первичной пропитки характеризовался следующими показателями:  $\tau_0$  - время контакта носителя с раствором,  $h$  - высота поднятия линии смачивания,  $V_{\Delta}$  - остаток раствора после прекращения пропитки,  $m$  - норма раствора, как отношение объема раствора пропитки  $V_0$  к объему носителя  $V_{н}$ ,  $\tau$  - время полной пропитки носителя с первого погружения. После пропитки носитель немедленно подвергался сушке при 110 °С или провяливался на воздухе в течение времени  $\tau_n$  с последующей сушкой. Затем блок разрезался по горизонтали на 3-5 частей, которые подвергались прокаливанию при 700 °С. С использованием известных приемов весового анализа (3) определяли концентрации ОРЗЭ на каждом фрагменте носителя  $\delta_i$  ( $\delta_3$  - экспериментальная,  $\delta_p$  - расчетная). В ряде опытов после основной пропитки носитель подвергался дополнительной пропитке (допропитка) в различных объемах воды  $V_d$  во время  $\tau_d$ .

Изучено влияние технологических параметров ( $\tau_0$ ,  $h$ ,  $V_{\Delta}$ ,  $m$ , и т. д.) на распределение активного компонента по высоте керамического блока.

Исследована также роль подложки ( $Al_2O_3$ ) на распределение активного компонента.

Приготовленные катализаторы (в виде фрагментов) испытаны в модельной реакции окисления СО. Исследованные катализаторы различались содержанием  $PdO_2$  по высоте блока (0,4%, 0,008%, 0,06% масс).

На рисунке приведена зависимость степени окисления  $\text{CO}$  -  $\alpha$  на указанных контактах в зависимости от характера расположения блока по



отношению к потоку газа. Для образцов, содержащих 0,008% и 0,06% масс. промотора, характерна большая величина  $\alpha$ , в том случае, когда газ контактирует с торцом катализатора, имеющего пониженную концентрацию диоксида палладия (кривые 2 и 3, светлые экспериментальные точки). Это явление можно объяснить тем, что по мере прохождения газа через сотовую структуру увеличивается количество активных центров с палладием, интенсифицирующих процесс окисления  $\text{CO}$ . Указанный эффект практически отсутствует на контакте, содержащем 0,4% масс. промотора, что может свидетельствовать о том, что при большой концентрации промотора эффект неравномерности распределения соединения проявляется в меньшей степени.

#### Литература

1. Попова Н.М. Каталитическая очистка выхлопных газов автотранспорта. Алма-Ата. Наука. 1987г. с.224.
2. Денисов А.А., Наливка Г.Д., Охапкин А.Г. Сб. Блочные носители и катализаторы сотовой структуры. Новосибирск. 1992г. с.42-44.
3. Алексеев В.Н. Количественный анализ. М.Химия. 1972г.

**НОВЫЕ БЛОЧНЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ  
СТЕКЛОТКАНЫХ И МЕТАЛЛОТКАНЫХ НОСИТЕЛЕЙ.**

Барелко В.В.

Институт химической физики РАН, АО "Химфист", Черноголовка

**THE NOVEL MONOLITH CATALYTIC SYSTEMS ON THE BASE OF  
GLASS WOVEN AND METAL WOVEN SUPPORTS**

Barelko V.V.

Institute of Chemical Physics, J.-S. K "Chemphyst", Chernogolovka, Russia

**1. БЛОЧНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА КРЕМНЕТКАНОЙ ОСНОВЕ.**

Разработаны блочные каталитические системы, представляющие собой регулярные структуры из стеклотканых элементов. Структура блока может быть реализована в виде: послойно набранного пакета салфеток, свернутых в виде "рулета" полотнищ, целиком сотканного методом объемного плетения блока. Элементарным звеном структуры является аморфная кремнеземная нить, активированная путем имплантации в ее матрицу каталитически активных металлов (Pt, Pd, Cr, Ag, Ni, Mn, Co и др.).

Высокая активность, прочность и термостойкость кремнетканых каталитических систем, технологичность процесса их изготовления, легкая перестраиваемость производственной линии под новую каталитическую композицию придают универсальность таким системам, определяют их эффективность для широкого круга разнообразных каталитических процессов.

Технологическая и экономическая перспективность первого поколения кремнетканых каталитических систем установлена применительно к процессам: конверсии аммиака (производство азотной кислоты), глубокого окисления углеводородов (нейтрализация выхлопов, каталитическая генерация тепла), окисления диоксида серы (производство серной кислоты), мягкого окисления углеводородов, гидрирования масел.

Создана промышленная база по производству кремнеземных тканых катализаторов.

## 11. НОВАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ФОРМИРОВАНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ФАЗ НА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ БЛОЧНЫХ НОСИТЕЛЯХ.

Разработанный метод предназначен для формирования каталитически активных фаз (в первую очередь, из ряда металлов платиновой группы) на поверхностях проволочных элементов, образующих структуру блочного тканого носителя. Метод может быть реализован и при изготовлении нетканых проволочных блочных катализаторов (так называемая, "путанка"), а также в сотовых структурах, свальцованных из фольговых носителей.

Основу метода составляют ранее созданные представления о "детонационных" эффектах, возникающих у поверхности нагревателя в тонком пограничном слое при кипении недогретых жидкостей. При использовании в качестве рабочих сред растворов солей каталитически активных металлов удастся при определенных режимах направить энергию этих детонационных (кавитационных) явлений на реализацию актов деструкции солей, в ходе которых металлическая фаза с высокой скоростью высаживается на поверхности проволочного нагревателя-носителя и прочно связывается с ней.

По сравнению с известными методами нанесения металлов на металлические носители (гальваническими, напылительными, плазменными и др.) предлагаемый метод характеризуется рядом существенных достоинств: технологичностью (простая реализация непрерывных технологий изготовления металлических блочных катализаторов), экономичностью, прочностью адгезионного сцепления нанесенной фазы с металлической подложкой без создания промежуточного подслоя пористого оксида, легкой реализацией любого заданного состава наносимого слоя. Описанные каталитические системы, изготовленные методом "детонационного кипения", предназначены для использования в производствах азотной кислоты (вместо традиционных платиноидных катализаторных сеток), в нейтрализаторах автомобильных и промышленных выхлопов, в каталитических генераторах тепла и газов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ.



## СОДЕРЖАНИЕ

## CONTENT

### Part I

#### Очистка отработавших газов автотранспорта Automotive exhaust purification

- PL-1.** З.Р. Исмагилов  
РАЗРАБОТКА. СОЗДАНИЕ ПРОИЗВОДСТВА И ПЕРСПЕКТИВЫ  
ИСПОЛЬЗОВАНИЯ БЛОЧНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ЗАЩИТЫ  
ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ В РОССИИ ..... 9
- PL-2.** H.S. Gandhi  
HISTORY OF MONOLITHIC AUTOMOTIVE CATALYST TECHNOLOGY .... 12
- OP-1** W.J. Bandy III, M.S. Graboski, R.M. Baldwin  
CATALYTIC PARTICULATE TRAPS FOR DIESEL ENGINES:  
REGENERATION MECHANISMS AND MATHEMATICAL MODELING ..... 13
- OP-2** А.Н. Пестряков, Э.Н. Юрченко, А.Е. Феофилов  
КАТАЛИЗАТОРЫ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ ВЫХЛОПНЫХ ГАЗОВ НА  
НОСИТЕЛЯХ ИЗ ПЕНОМАТЕРИАЛОВ ..... 14
- OP-3** В.А. Шнып, В.В. Поплавский, В.С. Танкович  
РАЗРАБОТКА ОКСИДНЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ФАЗ ДЛЯ  
НЕЙТРАЛИЗАЦИИ ОГ ДВС. ЭНЕРГИЯ СВЯЗИ ОКСИДА УГЛЕРОДА И  
КИСЛОРОДА ..... 16
- OP-4** В.С. Танкович, А.Н. Леонов, О.Л. Сморыго  
ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ БЛОЧНЫХ ЯЧЕИСТЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ  
ОЧИСТКИ ОТРАБОТАВШИХ ГАЗОВ ДИЗЕЛЬНЫХ АВТОМОБИЛЕЙ .... 18
- OP-5** А.Н. Аршинов, В.В. Корольков, А.Н. Павлычев, В.И. Тесля,  
А.С. Калугин  
МЕТАЛЛОБЛОК - НОСИТЕЛЬ КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ ОЧИСТКИ  
ОТРАБОТАВШИХ ГАЗОВ ДВИГАТЕЛЕЙ ВНУТРЕННЕГО СГОРАНИЯ .. 20
- OP-6** А.Н. Аршинов, Н. М. Данченко  
ПЕРВЫЙ В РОССИИ ЗАВОД КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ  
ОТРАБОТАВШИХ ГАЗОВ АВТОМОБИЛЕЙ ..... 21
- OP-7** С.М. Родивилов, С.А. Гостев, Г.Г. Гладун  
ИЗУЧЕНИЕ АКТИВНОСТИ БЛОЧНЫХ СВС-КАТАЛИЗАТОРОВ В  
ПРОЦЕССЕ ВЫЖИГАНИЯ САЖИ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВЫХЛОПНЫХ ГАЗОВ  
ДИЗЕЛЬНЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ ..... 23
- OP-8** А.А. Шамрай, О.Н. Григорьев, И.Н. Голуб, К.А. Плевако, И.Л.  
Равенский  
ОЧИСТКА ВЫХЛОПНЫХ ГАЗОВ ДИЗЕЛЬНЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ ОТ  
ВРЕДНЫХ ВЕЩЕСТВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КЕРАМИЧЕСКИХ БЛОКОВ  
СОТОВОЙ СТРУКТУРЫ ..... 26

<b>PL-3</b> Max.R. Montierth DESIGN PARAMETERS OF THE HONEYCOMB SUBSTRATE FOR CATALYTIC CONVERTERS .....	30
<b>PL-4</b> Uwe Zink PERFORMACE CHARACTERISTICS OF CATALYTIC CONVERTERS WITH CERAMIC AND METAL SUBSTRATES .....	31
<b>OP-9</b> Н.М. Попова, Н.А. Антонова, А.К. Умбеткалиев СОВМЕСТНАЯ АДсорбция И РЕАКЦИЯ SO <sub>2</sub> И O <sub>2</sub> НА Pt-Ru-Ce/(γ+θ)- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> КАТАЛИЗАТОРЕ КОМПЛЕКСНОЙ ОЧИСТКИ ВЫХЛОПНЫХ ГАЗОВ АВТОТРАНСПОРТА .....	32
<b>OP-10</b> С.Е. Молина, Л.П. Мухина, В.П. Севостьянов БЛОЧНЫЙ КАТАЛИЗАТОР ДЛЯ ОЧИСТКИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ГАЗОВ И ВЫХЛОПНЫХ ГАЗОВ АВТОТРАНСПОРТА ОТ ОКСИДОВ АЗОТА И УГЛЕРОДА .....	34
<b>OP-11</b> А.И. Пятничко, А.А. Денисов, А.Г. Охалкин, И.Н. Голуб, А.А. Шамрай ОЧИСТКА ВЫБРОСНЫХ ГАЗОВ БЕНЗИНОВЫХ ДВС ОТ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА И УГЛЕВОДОРОДОВ НА БЛОЧНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ, ПРОМОТИРОВАННЫХ МИКРОДОБАВКАМИ ДИОКСИДА ПАЛЛАДИЯ	36
<b>Моделирование процессов на блочных катализаторах</b> <b>Modelling of processes on monolith catalysts</b>	
<b>PL-5</b> А.И. Миняев, А.В. Корабельников, В.В. Лебедев, Е.Г. Григорьев, А.Ф. Туболкин, А.Н. Прокопенко К РЕАЛИЗАЦИИ НА БАЗЕ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ СИСТЕМЫ АКТИВНОЙ ТЕПЛОВОЙ ЗАЩИТЫ ГИПЕРЗВУКОВОГО ЛЕТАТЕЛЬНОГО АППАРАТА .....	41
<b>OP-12</b> Gianpiero Groppi and Enrico Tronconi CONTINUOUS MODELS OF MONOLITH CATALYSTS WITH CHANNEL CHANNEL INTERACTIONS .....	46
<b>OP-13</b> В.С. Бесков, А.В. Беспалов ОРГАНИЗОВАННЫЙ ПРОЦЕСС В ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ НА ОСНОВЕ БЛОЧНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ СОТОВОЙ СТРУКТУРЫ .....	50
<b>OP-14</b> R.A. Shkrabina, N.A. Koryabkina, P.Pex, Z.R. Ismagilov STUDY OF GAS PERMEABILITY OF CERAMIC TUBULAR -MEMBRANE SUPPORTS .....	52

**Очистка от вредных органических примесей  
VOC (Volatile organic compounds) control**

- PL-6.** E. Robert Becker  
MONOLITH CATALYSTS FOR CLEAN AIR ..... 55
- PL-7.** Robert J. Farrauto  
NEW APPLICATIONS OF MONOLITH SUPPORTED CATALYSTS ..... 56
- OP-15** А.С. Носков, А.Н. Загоруйко  
ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ  
НА СОТОВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ ..... 57
- OP-16** А.Ю. Водянкин, С.И. Галанов, Л.Н. Курина  
ОКСИДНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ОКИСЛЕНИЯ СО И УГЛЕВОДОРОДОВ,  
НАНЕСЕННЫЕ НА МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ СЕТКИ ..... 62
- OP-17** O.Yu. Podyacheva, A.A. Ketov, Z.R. Ismagilov, V.A. Ushakov, A.Bos.  
H.J. Veringa  
METAL FOAM SUPPORTED PEROVSKITE CATALYSTS ..... 64
- OP-18** В.А. Садыков, Р.В. Бунина, С.Ф. Тихов, Л.А. Исупова,  
Б.П. Золотовский, В.В. Лунин, А.Я. Розовский, В.Ф. Третьяков,  
Г.И. Стороженко, Г.В. Болдырев, И.Ф. Миронюк, Н.Г. Кожевникова,  
Г.М. Аликина, Е.А. Бруштейн, Т.В. Телятникова  
ВЫСОКОПОРИСТЫЕ БЛОЧНЫЕ НОСИТЕЛИ И КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ  
ЗАЩИТЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ И ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ  
ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРОЦЕССОВ..... 66
- OP-19** А.Ф. Долидович, Д.М. Галерштейн, Г.С. Ахремкова, В.С. Ефремов  
О ВОЗМОЖНОСТЯХ И ПЕРСПЕКТИВАХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ БЛОЧНЫХ  
КАТАЛИЗАТОРОВ И КАТАЛИЗВТОРОВ СОТОВОЙ СТРУКТУРЫ ДЛЯ  
ОЧИСТКИ ДЫМОВЫХ ГАЗОВ МУСОРОСЖИГАТЕЛЬНЫХ ПЕЧЕЙ ..... 68
- OP-20** А.В. Сударев, В.В. Гришаев, Б.В. Сударев, В.Б. Сударев  
СОТОВЫЕ СТРУКТУРЫ ИЗ ТЕРМОСТОЙКОЙ ОКСИДНОЙ КЕРАМИКИ В  
ДЕТАЛЯХ И УЗЛАХ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ТРАКТА ГТД..... 71
- OP-21** И.Н. Голуб, К.А. Плевако, А.А. Шамрай, А.А. Денисов, Л.В. Голуб  
ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ СОТОВЫХ СТРУКТУР В  
ПРОМЫШЛЕННОСТИ ..... 73
- OP-22** О.В. Коротких, Г.Б. Баранник, М.П. Воробьева, О.И. Снегуренко,  
Н.А. Рудина, З.Р. Исмагилов  
ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНОЙ ОБРАБОТКИ КЕРАМИЧЕСКИХ НОСИТЕЛЕЙ НА  
АКТИВНОСТЬ БЛОЧНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НАНЕСЕННОГО ТИПА НА  
ИХ ОСНОВЕ ..... 75
- OP-23** Н.А. Прокудина, В.А. Сазонов, З.Р. Исмагилов, Н.Н. Болдырева  
БЛОЧНЫЙ КАТАЛИЗАТОР ДЛЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО  
СЖИГАНИЯ ГАЗООБРАЗНЫХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ТОПЛИВ ..... 77

**Научные основы приготовления и технологии блочных носителей и катализаторов**

**Scientific bases of design and extrusion of honeycomb monoliths**

- PL-8** Ю.Г. Широков, Э.Н. Юрченко, А.П. Ильин, В.Ю. Прокофьев  
ХАРАКТЕРИСТИКИ И РЕГУЛИРОВАНИЕ СВОЙСТВ ФОРМОВОЧНЫХ  
МАСС, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ДЛЯ ЭКСРУЗИИ НОСИТЕЛЕЙ И  
КАТАЛИЗАТОРОВ БЛОЧНО-СОТОВОЙ СТРУКТУРЫ ..... 79
- PL-9** А.П. Ильин, Ю.Г. Широков, В.Ю. Прокофьев  
УПРАВЛЕНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ ФОРМОВОЧНЫХ  
МАСС ПРИ ПОЛУЧЕНИИ БЛОЧНЫХ НОСИТЕЛЕЙ И КАТАЛИЗАТОРОВ 82
- OP-24** А.В. Беспалов, Л.В. Равичев, В.С. Бесков  
УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ МЕТОДОВ ПРИГОТОВЛЕНИЯ БЛОЧНЫХ  
КАТАЛИЗАТОРОВ СОТОВОЙ СТРУКТУРЫ ИЗ ВАНАДИЕВЫХ  
КОНТАКТНЫХ МАСС ..... 87
- OP-25** О.Н. Бакланова, В.К. Дуплякин, В.В. Шим, В.Ю. Давыдова,  
В.А. Дроздов, Г.В. Плаксин  
ТЕКСТУРНО-ПРОЧНОСТНЫЕ ПОКАЗАТЕЛИ БЛОЧНЫХ УГЛЕРОДНЫХ  
НОСИТЕЛЕЙ ..... 89
- OP-26** А.Ф. Данилюк, Т.А. Городецкая, Г.Б. Баранник, В.Ф. Ляхова  
СВЕРХКРИТИЧЕСКОЕ УДАЛЕНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ КАК СПОСОБ  
ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ НОСИТЕЛЕЙ И КАТАЛИЗАТОРОВ .... 91
- OP-27** А.Н. Леонов, О.Л. Сморгыо, В.К. Шелег  
БЛОЧНЫЕ НОСИТЕЛИ КАТАЛИЗАТОРОВ ЯЧЕЙСТОЙ СТРУКТУРЫ ... 93
- OP-28** A.A. Ketov, A.V. Simakov, A. Bos, Z.R. Ismagilov, H. Veringa,  
G.B. Baranik  
CARBON LAYER FORMATION ON CERAMIC FOAM HONEYCOMB  
STRUCTURE SUPPORTS..... 97
- OP-29** Н.А. Куликовская, А.А. Кирчанов, Г.Б. Баранник, Н.Н. Сазонова,  
А.А. Марчук, Р.В. Ольхов, А.В. Симаков  
ОПЫТ ПРАКТИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ ТЕХНОЛОГИИ  
ПРИГОТОВЛЕНИЯ БЛОЧНОГО ВАНАДИЙТИТАНОВОГО  
КАТАЛИЗАТОРА  $DeNO_x$  НА ОСНОВЕ ОТЕЧЕСТВЕННОГО СЫРЬЯ ..... 101
- OP-30** Ю.В. Тюркин, Ю.М. Мосин, Л.А. Чесалов  
МЕТОД СВС ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ И НОСИТЕЛЕЙ 104
- OP-31** А.А. Кирчанов, Н.А. Куликовская, Г.Б. Баранник, З.Р. Исмагилов,  
Н.Ф. Гнусина  
БЛОЧНЫЕ ОКСИДНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ  $DeNO_x$  ЧЕРЕЗ  
РЕЦАЙКЛИНГ ОТРАБОТАННОГО КАТАЛИЗАТОРА И  
ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ШЛАМОВ ..... 106

- OP-31A** А.А. Кирчанов, Н.А. Куликовская, Г.Б. Баранник,  
Р.А. Федосеева, В.А. Ушаков, Р.С. Исламов  
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВАНАДИЙСОДЕРЖАЩЕЙ МЕТАТИТАНОВОЙ  
КИСЛОТЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ БЛОЧНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ  
СЕЛЕКТИВНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКСИДОВ АЗОТА АММИАКОМ 109
- OP-32** Ю.М. Родионов, Е.М. Слюсаренко, И.И. Новошинский,  
И.В. Житков, В.Ф. Третьяков, Е.А. Чернышев, В.В. Лунин  
ПОЛУЧЕНИЕ ФИЛЬТРОВ - КАТАЛИЗАТОРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ  
АЛКОКСИДОВ ..... 113
- OP-33** Ю.М. Родионов, Е.М. Слюсаренко, И.И. Новошинский, И.В.  
Житков, В.Ф. Третьяков, Е.А. Чернышев, В.В. Лунин  
ПОЛУЧЕНИЕ БЛОЧНЫХ СОТОВЫХ НОСИТЕЛЕЙ И КАТАЛИЗАТОРОВ  
МЕТОДОМ АЛКОКСОТЕХНОЛОГИИ..... 115
- OP-34** А.И. Пятничко, А.А. Денисов, С.Б. Гриненко, А.Г. Охалкин,  
И.Н. Голуб  
НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ ТЕХНОЛОГИИ НЕРАВНОМЕРНОГО  
НАНЕСЕНИЯ АКТИВНЫХ КОМПОНЕНТОВ ПО ВЫСОТЕ  
КЕРАМИЧЕСКОГО БЛОЧНОГО НОСИТЕЛЯ ..... 118
- OP-35** В.В. Барелко  
НОВЫЕ БЛОЧНЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ  
СТЕКЛОТКАНЫХ И МЕТАЛЛОТКАНЫХ НОСИТЕЛЕЙ

**Contenì**  
**Оглавление** ..... 120

**Part II**

**Селективное каталитическое восстановление оксидов азота**  
**Selective catalytic reduction of  $\text{No}_x$**

- PL-10.** E. Hums, R. Sigling, H. Spielmann  
TAILORED SCR APPLICATION AND OPERATING EXPERIENCE IN COAL-  
AND GAS-FIRED POWER PLANTS ..... 131
- PL-10A.** M. Joisten, R. Muller  
 $\text{NO}_x$  REDUCTION FOR STATIONARY DIESEL ENGINE EXHAUST GAS AND  
INDUSTRIAL INCINERATION FACILITIES ..... 132
- PL-11** Г.Б. Баранник  
БЛОЧНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МОНОЛИТЫ СОТОВОЙ СТРУКТУРЫ 134
- OP-38** H. Raisanen, R.L. Keiski, M. Harkonen, T. Maunula and P. Niemisto  
METAL SUBSTRATED ZEOLITE CATALYSTS FOR  $\text{NO}_x$  ABATEMENT IN  
LEAN EXHAUST CONDITIONS..... 139

- ОР-39** М.Г. Марценюк-Кухарук, В.А. Остапюк, С.Н. Орлик,  
А.Д. Терещенко, И.Ф. Миرونюк  
БЛОЧНЫЕ НАНЕСЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ПРОЦЕССА СКВ  
ОКСИДОВ АЗОТА ..... 141
- ОР-40** Zbigniew S. Rak, Hubert J. Veringa  
CERAMIC HONEYCOMBS COATED WITH ZEOLITE Co-ZSM-5 FOR NO<sub>x</sub>  
АВАТЕМЕНТ ..... 143
- ОР-41** А.А. Федоров, Ю.С. Черкашин, А.М. Ханов, С.И. Сулимов  
ОЧИСТКА ОТХОДЯЩИХ ГАЗОВ МАРТЕНОВСКИХ ПЕЧЕЙ ОТ ОКСИДОВ  
АЗОТА НА БЛОЧНЫХ СОТОВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ ..... 145
- ОР-42** А.Т. Дадаходжаев, Р.А. Ташкараев, А.А. Халмухамедов  
БЛОЧНЫЙ НОСИТЕЛЬ СОТОВОЙ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ КАОЛИНА 148
- ОР-42А** А.Т. Дадаходжаев, Б.Т. Абдукадыров, Р.А. Ташкараев,  
А.А. Халмухамедов  
ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННЫЕ ИСПЫТАНИЯ БЛОЧНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ  
НА ОСНОВЕ КАОЛИНА ДЛЯ ОЧИСТКИ ОТХОДЯЩИХ ГАЗОВ ПАРОВЫХ  
КОТЛОВ ..... 151
- ОР-43** Л.Н. Боброва, Е.С. Борисова  
НЕРЕГУЛЯРНАЯ ЗАСЫПКА СОТОВЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ  
МИКРОБЛОКОВ В ПРОЦЕССЕ СЕЛЕКТИВНОГО КАТАЛИТИЧЕСКОГО  
ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКСИДОВ АЗОТА АММИАКОМ ..... 154
- ОР-44** Р.В. Ольхов, А.В. Симаков, Г.Б. Баранник  
КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ NO АММИАКОМ  
НА БЛОЧНЫХ Cu-Ti-O КАТАЛИЗАТОРАХ ..... 158
- ОР-45** О.В. Комова, А.В. Симаков, В.А. Рогов, Н.Н. Сазонова, Р.В. Ольхов,  
Г.Б. Баранник  
РЕГУЛИРОВАНИЕ СОСТОЯНИЯ МЕДИ В БЛОЧНЫХ Cu-Ti-O  
КАТАЛИЗАТОРАХ КОМПЛЕКСНОЙ ГАЗООЧИСТКИ ..... 160
- ОР-46** Н.Н. Сазонова, О.В. Комова, Е.В. Ребров, А.В. Симаков,  
Г.Б. Баранник, Р.В. Ольхов, В.А. Рогов  
КАТАЛИТИЧЕСКИЕ И АДСОРБИЦИОННЫЕ СВОЙСТВА БЛОЧНОГО Cu-  
ZSM-5 КАТАЛИЗАТОРА, ПРИГОТОВЛЕННОГО ТВЕРДОФАЗНЫМ  
СИНТЕЗОМ ..... 163
- ОР-47** Л.Т. Цикоца, Н.А. Куликовская, Н.К. Жуланов, Г.Б. Баранник,  
З.Р. Исмагилов  
ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ TiO<sub>2</sub> НА СВОЙСТВА БЛОЧНЫХ  
V-W-Ti-O - КАТАЛИЗАТОРОВ СЕЛЕКТИВНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ  
ОКСИДОВ АЗОТА АММИАКОМ ..... 165

<b>OP-48</b>	<b>А.В. Симаков</b> РЕАКЦИИ ПРЕВРАЩЕНИЯ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ НА БЛОЧНЫХ ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ.....	167
<b>OP-49</b>	<b>А.Ф. Махоткин, А.Е. Сухарников, Р.Г. Хайруллин, М.К. Шамсивалеев, А.А. Устимец, В.В. Бирюков, В.М. Шкелов, А.Ф. Поздеева</b> РАЗРАБОТКА КАТАЛИЗАТОРА СОТОВОЙ СТРУКТУРЫ ДЛЯ SCR-ПРОЦЕССА НА ОСНОВЕ ТВЕРДЫХ И ЖИДКИХ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ .....	171
<b>Новые области применения блочных носителей и катализаторов</b> <b>New fields of application of monolith honeycomb supports and catalysts</b>		
<b>PL-12</b>	<b>V.M. Gryaznov</b> MONOLITH MEMBRANE CATALYSTS .....	175
<b>PL-13</b>	<b>A.C.J.M. van de Riet, H. Vonk, Xu Xiaoding, E. Otten, A. Cybulski, A. Stankiewicz and J.A. Moulijn</b> PREPARATION, CHARACTERIZATION AND TESTING OF NICKEL ON ALUMINA MONOLITHIC CATALYSTS .....	177
<b>OP-50</b>	<b>H.A. Smits, J.A. Moulijn, W.Ch. Glasz, A. Stankiewicz</b> SELECTIVE HYDROGENATION OF STYRENE/1-OCTENE MIXTURES OVER A MONOLITHIC Pd CATALYST .....	182
<b>OP-51</b>	<b>Heitnes, S. Lindberg, O.A. Rokstad and A. Holmen</b> MONOLITHIC REACTORS FOR THE CATALYTIC PARTIAL OXIDATION OF METHANE TO SYNTHESIS GAS .....	184
<b>OP-52</b>	<b>В.И. Ванчурин, Е.А. Бруштейн, Г.М. Семенов, Ли Цзенси</b> БЛОЧНЫЙ КАТАЛИЗАТОР СОТОВОЙ СТРУКТУРЫ ДЛЯ ВТОРОЙ СТУПЕНИ ОКИСЛЕНИЯ АММИАКА .....	186
<b>OP-53</b>	<b>В.И. Ванчурин, Ли Цзенси, Г.М. Семенов, Е.А. Бруштейн, В.С. Бесков</b> РАЗРАБОТКА БЛОЧНОГО СОРБЕНТА ДЛЯ УЛАВЛИВАНИЯ ПЛАТИНОИДОВ .....	189
<b>OP-54</b>	<b>О.Н. Бакланова, В.К. Дуплякин, В.В. Шим, В.Ю. Давыдова, Г.В. Плаксин, В.К. Варенцов</b> ПРИМЕНЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ БЛОКОВ В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ .....	192
<b>OP-55</b>	<b>М.Л. Щипко, Б.Н. Кузнецов, О.Н. Бакланова, В.К. Дуплякин</b> УГЛЕРОДНЫЕ СОРБЕНТЫ ИЗ БУРОГО УГЛЯ И ЛИГНИНА ДЛЯ ОЧИСТКИ ВЫБРОСОВ .....	193

<b>ОР-56</b> А.И. Витвицкий, Э.Н. Юрченко, М.В. Кузькина ОБ ОДНОМ СПОСОБЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДИОКСИДА СЕРЫ С МАТЕРИАЛОМ БЛОЧНО-СОТОВОГО КАТАЛИЗАТОРА .....	195
<b>ОР-57</b> И.С. Андреева, А.И. Закабуни, Г.Б. Баранник, А.В. Симаков, А.А. Кирчанов ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИИ МИКРООРГАНИЗМОВ И БЕЛКОВ НА СОТОВЫХ МОНОЛИТАХ И ИХ КОМПОЗИЦИОННОЙ ОСНОВЕ .....	198
<b>ОР-58</b> Г.Б. Баранник, О.И. Снегуренко, Е.Н. Савинов, А.В. Воронцов КЕРАМИЧЕСКИЕ МОНОЛИТЫ С ПОКРЫТИЕМ $TiO_2$ ДЛЯ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ ГАЗОВ .....	200
<b>ОР-59</b> Z.R. Ismagilov, R.A. Shkrabina, A.A. Kirchanov, N.A. Koryabkina, H.Veringa, P.Pex POROUS ALUMINA CERAMICS AS A SUPPORT OF CATALYSTS AND MEMBRANES .....	202
<b>ОР-61</b> В.А. Ушаков, Н.А. Корябкина, Р.А. Шкрабина, З.Р. Исмагилов ПОВЫШЕНИЕ ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТИ АЛЮМООКСИДНОЙ КЕРАМИКИ МОДИФИЦИРОВАНИЕМ ИОНАМИ ЛАНТАНА ДЛЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ БЛОЧНЫХ НОСИТЕЛЕЙ .....	204
<b>ОР-62</b> Ф.Р. Исмагилов, С.Р. Хайрулин, З.Р. Исмагилов, Г.Б. Баранник, П.Г. Навалихин, Ю.М. Максименко, Г.Ф. Добрынин ТЕХНОЛОГИЯ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ СЕРОВОДОРОДСОДЕРЖАЩИХ ГАЗОВ НА БЛОЧНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ СОТОВОЙ СТРУКТУРЫ .....	206
<b>Content</b>	
<b>Оглавление</b> .....	208

**International Seminar "Monolith honeycomb supports and catalysts"**

Editor: Professor Zinifer R. Ismagilov

The present abstracts underwent a rather mild editing process. For this reason responsibility for all presentations rests with the authors.

Подписано в печать 28.08.95

Формат 60x84 1/16

Заказ № 180

Тираж 300

---

Отпечатано на полиграфическом участке издательского отдела Института катализа  
630090, Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, 5

