



**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 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 II

Новосибирск 1995

**СЕЛЕКТИВНОЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЕ
ВОССТАНОВЛЕНИЕ ОКСИДОВ АЗОТА**

SELECTIVE CATALYTIC REDUCTION OF NO_x

Tailored SCR Application and Operating Experience in Coal- and Gas-fired Power Plants

E. Hums, R. Sigling and H. Spielmann
Siemens AG Power Generation (KWU)
Freyeslebenstraße 1
91058 Erlangen, Germany

The commercial needs, and consequently the developments for environmental protection catalysts, are mainly promoted by changing legislation worldwide. After restriction of dust and SO₂ emissions from power plants, NO_x and dioxin abatement are now the focal point. To date, selective catalytic reduction (SCR) using ammonia as the reductant has dominated over other emissions control techniques. Various types of furnaces and fuels (e.g. gas, distillate, heavy oil, hard coal or lignite, including high-inerts coal, particularly sulfurous coal, municipal and industrial waste) call for tailor-made catalysts and for appropriate catalytic converter design. Siemens has developed two types of catalysts: the innovative plate-type catalysts which are suitable not only for applications downstream of high-grade coal furnaces and for extreme service conditions, such as for high-dust and erosive-dust flue gases and the ceramic body honeycomb-type catalysts manufactured under Japanese license. The ceramic body honeycomb-type catalysts have proven themselves in many years of service handling low-dust flue gases downstream of furnaces and have undergone further development for NO_x and dioxin abatement in waste incineration plant applications. Siemens has now optimized their geometric dimensions, catalytic material and design to improve catalytic efficiency. This report presents tailored SCR application criteria and discusses operating experience gathered in various power plant applications.

PL-10a

NO_x Reduction for Stationary Diesel Engine Exhaust Gas and Industrial Incineration Facilities

M. JOISTEN, R. MÜLLER

Siemens AG, KPW Redwitz PK, Bahnhofstr. 43, D-96257 Redwitz (GERMANY)

As shown by the NO_x emission control for stationary diesel engines and industrial incinerators, SCR-catalysts have been optimized for certain applications by modifying specific material properties.

Introduction

Selective Catalytic Reduction (SCR) is a proven technique for NO_x removal from power plant flue gases. Since 1986 more than 80 coal-fired boilers have been equipped with Siemens catalytic reactors in Europe and the USA.

With regard to the catalytic reactors for NO_x reduction, efforts have been made to look for innovative application lines of this technique. One major field of activity has been worked on. It is the development of specific SCR catalytic reactors for diesel engine exhaust gas treatment and industrial incineration facilities.

In the following, particular aspects of these new types of catalytic reactors as well as results of tests performed will be illustrated more closely.

To meet NO_x emission control limits for stationary diesel engines, installed in small cogeneration plants or peaking units for example, special requirements such as the temperature range, rapid load changes etc. have to be taken into consideration. A new, compact and reliable complete SCR system, called SINO_x, especially developed for these applications, is presented. The Siemens diesel catalyst as the 'heart' of this system, its characteristics and advantages will be described.

Considerable potential for improvements can be seen looking at such a NO_x reduction installation and its everyday operation. The use of heavy fuel oil with high sulfur content, for example, imposes high demands on the catalytic reactors. Solutions with regard to the catalyst and the reactor design will be discussed.

The efficiency of a SCR installation for stationary diesel engines depends, among other things, on the consumption of reducing agent, typically urea solution. Methods for precise dosing of this reagent taking the storage capabilities of the catalyst for the reducing agent into account are worth discussing.

Different applications of operating SCR plants from several European countries demonstrate that the NO_x emissions of diesel power plants, industrial steam boilers and incinerators are safely minimized below all local environmental standards.

Outlook on future trends of catalysis for NO_x-emission control

The following trends will influence future developments:

- continuous decrease of legally prescribed limits (high conversion rates for NO_x, decreasing NH₃ slip)
- changes in engine characteristics, higher efficiency, lower temperature (low temperature catalysis especially at part load)
- alternative reducing agents (SCR with hydrocarbons, SCD without reducing agent)
- mobile applications

Блочные композиционные монолиты сотовой структуры

Баранник Г.Б.

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

The composite honeycomb monoliths

Barannik G.B.

State Research Center of Russia "Boraskov Institute of Catalysis of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences". Novosibirsk

Монолиты сотовой структуры, имеющие самое разнообразное практическое применение [1, 2] изготавливают, в основном, по традиционной "керамической" технологии. Завершающей стадией этого процесса является высокотемпературное спекание или "обжиг" [3, 4]. Именно эта стадия определяет основные геометрические и структурно-механические свойства готовых керамических монолитов [3].

Вместе с тем, в ряде случаев весьма привлекательным является создание монолитов сотовой структуры по схеме, исключаяющей высокотемпературное спекание конечных изделий. Эта схема близка к методам приготовления композиционных материалов и позволяет сохранять уникальные свойства исходных веществ в монолитах сотовой структуры.

Рассмотрению этого подхода, методов приготовления, основных типов композиционных монолитов, а также некоторых примеров их практического применения посвящено настоящее сообщение.

1. Матрица-TiO₂ - оксиды V, W и Cu

Типичными представителями этой системы являются блочные ванадийтитановые катализаторы сотовой структуры для процесса DeNO_x типа ИК-40 [5-7]. Основным компонентом этих катализаторов является диоксид титана. В качестве связующих добавок используются природные глины, а также водные растворы органических полимеров.

Показано, что независимо от природы органических пластификаторов и связующих, используемых для приготовления блоков, микроструктура готового катализатора определяется морфологией частиц исходного TiO₂ [5]. Это позволяет создавать активный и избирательный блочный катализатор DeNO_x, опираясь на фундаментальные представления об активных центрах катализатора [8, 9].

Блочные композиционные CuO-TiO_2 катализаторы проявляют высокую активность в реакции селективного восстановления NO аммиаком, а также весьма перспективны при замене аммиака на предельные углеводороды [9, 10].

По рассматриваемой схеме были приготовлены пористые композиционные каталитически активные трубчатые мембраны DeNO_x [11]. В результате удалось реализовать процесс в условиях мембранного разделения газов при раздельной подаче аммиака и очищаемого газа (NO_x , O_2 ; остальное He) при высоких степенях превращения и практически при полном отсутствии проскока аммиака.

2. Матрица TiO_2 - неорганические связующие

Монолиты на основе диоксида титана - перспективные сероустойчивые носители катализаторов полного окисления, а также стабильные инертные носители для иммобилизации ферментов и микробных клеток, основа для создания биокатализаторов и высокопроизводительных проточных биореакторов нового поколения [12].

3. Алумосиликатная матрица - смесь каталитически активных оксидов

Это пример приготовления блочного железохромцинка оксидного катализатора ИК-44 [13]. Роль неорганического связующего могут выполнять добавки природных глин, "армированных" оксидами хрома. По этой схеме можно готовить в виде блоков сотовой структуры хорошо зарекомендовавшие себя смешанные оксидные каталитические системы. Правильный подбор природы и концентрации связующих и температуры прокалики позволяет в значительной степени сохранить свойства исходных порошков каталитически активных оксидов.

В рамках данной системы были приготовлены блочные катализаторы различной геометрии с использованием твердых отходов производства катализаторов DeNO_x [14].

По данной схеме приготовлены и прошли практическую проверку блочные катализаторы очистки газовых выбросов дизельгенераторной установки [15], катализаторы очистки геотермального пара [16], а также катализаторы прямого окисления сероводорода в серу [17].

4. Керамическая матрица - TiO_2

Подобная система была синтезирована для процесса фотокаталитической очистки газовых выбросов от примесей токсичных соединений [18]. На заранее приготовленную сотовую керамическую матрицу из кордиерита с помощью

PL-11

связующих добавок наносили порошок диоксида титана. Предварительно поверхность керамики подвергали модифицирующей кислотной обработке. Данный способ позволяет регулировать толщину поверхностного слоя диоксида титана, а также использовать TiO_2 с определенными свойствами [19].

5. Керамическая матрица - углерод

Синтезирован ряд систем при вариации химического состава и условий предварительной обработки керамической матрицы, условий образования углеродного покрытия [20]. Область применения подобных монолитов весьма широка - носители катализаторов для тонкого органического синтеза, керамические мембраны, носители для иммобилизованных биокатализаторов.

6. Матрица-цеолит - алюмооксидные, алюмосиликатные связующие

Примером данной системы являются образцы композиционных монолитов, приготовленные в виде блоков сотовой структуры и пористых трубок. Область применения таких монолитов - блочные катализаторы, носители неорганических мембран. Образцы монолитов были синтезированы с использованием цеолита типа NaA, а также медьзамещенного цеолита Cu/ZSM-5.

7. Матрица-углеродные материалы, - связующие добавки

В процессе приготовления этой системы заложен принцип преобразования смеси органических связующих и пластификаторов, образующих коагуляционную, структурирующую экструдированную массу-сетку на стадии формования сотового изделия в полимерную, связующую "сетку", упрочняющую монолит после стадии его тепловой обработки при температурах 250-300°C. Область применения монолитов данного типа - блочные носители нанесенных катализаторов, носители для хроматографии, носители иммобилизованных биокатализаторов [1, 12].

Литература

1. S.Iraudoust and B.Andersson, //Catal. Rev. - Sci. Eng., 30(3), p.341-392 (1988).
2. Andrzej Cybulski and Jacov A.Moulijn, Monoliths in Heterogeneous Catalysis, //Catal. Rev. - Sci. Eng, 36(2), 179-270 (1994).
3. Irvin M.Lachman and Jimmie L.Williams, Extruded Monolithic Catalyst Supports, //Catalysis Today, 14(1992), p.317-329.
4. Словарь-справочник по новой керамике. Изд. "Наукова думка", Киев, 1991.
5. Lyakhova V.F., Barannik G.B., Z.R.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.

6. Куликовская Н.А., Кирчанов А.А., Баранник Г.Б., Сазонова Н.Н., Марчук А.А., Ольхов Р.В., Симаков А.В. Опыт практического применения технологии приготовления блочного ванадийтитанового катализатора DeNO_x на основе отечественного сырья, //Сб. тезисов Международного семинара "Блочные носители и катализаторы сотовой структуры", 19-22 сентября 1995 г., г.Санкт-Петербург.
7. Ляхова В.Ф., Баранник Г.Б., Исмагилов З.Р., Кирчанов А.А., Симаков А.В., Добрынин Г.Ф., Жуланов Н.К., Способ приготовления катализаторов для очистки газов от оксидов азота. Заявка на патент Российской Федерации № 94-012871/04 с приоритетом 12.04.94.
8. Bosch H., Janssen F.J.J.G., Formation and Control of Nitrogen Oxides, //Catalysis Today, 1988, v.2, p.369-379.
9. Комова О.В., Симаков А.В., Рогов В.А., Сазонова Н.Н., Ольхов Р.В., Баранник Г.Б., Регулирование состояния меди в блочных Cu-Ti-O катализаторах комплексной газоочистки. // настоящий сборник
10. Komova O.V., Simakov A.V., Tsykoza L.T., Sazonova N.N., Ushakov V.A., G.B.Barannik, Z.R.Ismagilov. Effect of the nature of titania on the activity of Cu-Ti-O catalysts for selective catalytic reduction of nitrogen oxides with ammonia, React.Kinet.Catal.Lett., vol.54.No.2, 361-369 (1995).
11. Barannik G.B., J.G. van Ommen, Kennedy M., Simakov A.V., Lyakhova V.F., Podyacheva O.Yu., Ismagilov Z.R., Veringa H. Interaction of NH_3 , NO and O_2 in porous tube shape membrane catalytic reactor. //Preprint of Eurocat II, Maastricht, September, 1995.
12. Андреева И.С., Закабунин А.И., Баранник Г.Б., Симаков А.В., Кирчанов А.А., Исследование сорбции микроорганизмов и белков на сотовых монолитах и их композиционной основе, // настоящий сборник
13. Исмагилов З.Р., Баранник Г.Б., Куликовская Н.А., Симаков А.В., Ушаков В.А., Блочный смешанный железохромцинкавый катализатор, //Сб. научных трудов "Блочные носители и катализаторы сотовой структуры". Материалы II Совещания, Новосибирск, 1992, стр.7-15.
14. Кирчанов А.А., Куликовская Н.А., Баранник Г.Б., Исмагилов З.Р., Гнусина Н.Ф., Блочные катализаторы DeNO_x , приготовленные через рецайклинг твердых промышленных отходов, // настоящий сборник
15. Баранник Г.Б., Исмагилов З.Р., Куликовская Н.А., Рогов В.А., Сазонова Н.Н., Симаков А.В., Арендарский Д.А., Алексеев В.И., Усачев Д.П., Опыт

PL-11

- практического применения СКВ реактора с блочным катализатором сотовой структуры для снижения выбросов NO_x на дизельной электростанции// Сб.материалов II Совещания, Блочные носители и катализаторы, Новосибирск, 1992, стр.77.
- 16.Добрынкин Н.М., Исмагилов З.Р., Хайрулин С.Р., Баранник Г.Б., Стенин М.В., Батыгина М.В., Шелудько А.А., Алексеев В.И., Усачев Д.П., Исследование процесса прямого окисления сероводорода парогидротермов на блочных катализаторах сотовой структуры// Сб.материалов II Совещания, Блочные носители и катализаторы, Новосибирск, 1992, стр.77.
- 17..Исмагилов Ф.Р., Хайрулин С.Р, Исмагилов З.Р., Баранник Г.Б, Навалихин П.Г., Максименко Ю.М., Добрынин Г.Ф., Технология каталитической очистки сероводородсодержащих газов на блочных катализаторах сотовой структуры// настоящий сборник
- 18.Martjanov I.N., Bredikhin M.N., Savinov E.N., Parmon V.N., Oxidation of organic compounds in a combined flow system with photocatalytic TiO_2 -based reactor, //The first International conference on Advanced oxidation technologies for water and air remediation, London, Ontario, Canada, June 25-30, 1994, p.309.
- 19.Баранник Г.Б., Снегуренко О.И., Савинов Е.Н., Воронцов А.В., Рудина Н.А., Синтез и исследование TiO_2 -керамических монолитов сотовой структуры для фотокаталитической очистки газов, 1995 г., // настоящий сборник
- 20.Кетов А.А., Симмаков А.В., Бос А., Исмагилов З.Р., Веринга Х., Баранник Г.Б.,// Создание углеродмстных покрытий на керамических носителях сотовой и ячеейстой структуры// настоящий сборник

METAL SUBSTRATED ZEOLITE CATALYSTS FOR NO_x ABATEMENT IN LEAN EXHAUST CONDITIONS

Räsänen, H., Keiski, R.L., Härkönen*), M., Maunula*), T. and Niemistö, P.

Department of Process Engineering, University of Oulu, Limnmaa, FIN-90570 Oulu, Finland

**) Kemira Metalkat Oy, Catalyst Research, P.O.Box 171, FIN-90101 Oulu, Finland*

ABSTRACT

The removal of nitrogen oxides from exhaust gases of lean-burn engines (e.g. diesel and other lean burn engines) is difficult with traditional three-way catalysts. In oxygen-rich atmosphere these catalysts work as oxidizing catalysts and the reduction of nitrogen oxides is restricted. To meet the new emission standards new catalysts has to be found for NO_x reduction. The most promising practical solutions are the new deNO_x catalysts, which could be based on zeolites or mixed oxides. Cu-ZSM-5 with and without co-cations seems to be the best catalyst for the direct decomposition and reduction of NO by unsaturated hydrocarbons in excess oxygen.

Copper-ZSM-5 catalysts substrated on a metal foil to form a honeycomb structure were studied in NO reduction by propene and CO in lean exhaust conditions (15 % O₂). The effect of the zeolite base (ZSM-5 and 13X), silica to alumina ratio, cation and co-cation, catalyst preparation method, thermal treatment and composition of the reaction gas were studied. Activity and the effect of perturbation on activity in diesel exhaust gas conditions with and without SO₂, as well as the effect of the reductant at constant temperature were studied, too. To explain the reductive properties of CO in NO reduction over zeolite catalysts, concentrations of propene and CO were varied simultaneously at constant temperature. Separate and simultaneous adsorption of NO, CO and air as well as NO, C₃H₆ and air were detected using infrared spectroscopy to determine the active surface complexes during the reduction.

The best way to prepare a Cu-ZSM-5 catalyst with or without some co-cations is to substrate the zeolite first on the metal foil after which copper is introduced into the zeolite structure by several successive ion-exchanges. The co-cation should be ion-exchanged first to an ion-exchange level lower than 100 % depending on the co-cation used. After that copper can be exchanged in several ion-exchanges to a higher ion-exchange level (> 100 %). Maximum NO_x conversions obtained were 80 % at 350 °C for a copper nitrate ion-exchanged Cu-nitr-ZSM-5. For a copper acetate ion-exchanged Cu-acet-ZSM-5 NO_x conversions were quite the same but the light-off temperature was 50 °C higher. The oxidation of NO to NO₂ and SO₂ to SO₃ was not significant until at temperatures above 400 and 500 °C, respectively. The formation of CO was clear as far as propene was present in the gas phase at the outlet of the reactor and CO formation had its maximum simultaneously with NO_x conversion. The activity of Cu-ZSM-5 catalyst was improved by combining Ca, Cr, Co, Ni and Sr as co-cations into the zeolite (Fig. 1). The light-off temperatures were decreased considerably (60 - 100 °C) compared to Cu-free catalysts whereas the maximum NO_x conversions remained practically unchanged.

Cr also improved the thermal stability of the catalyst. The physical properties of a Cu-ZSM-5 catalyst with chromium remained unchanged even after aging at 950 °C. The catalytic activity of Cu-ZSM-5 with and without Cr decreased, however, considerably after aging at 700 °C. The reason for the deactivation is probably the modification of the state of copper (CuO → Cu₂O).

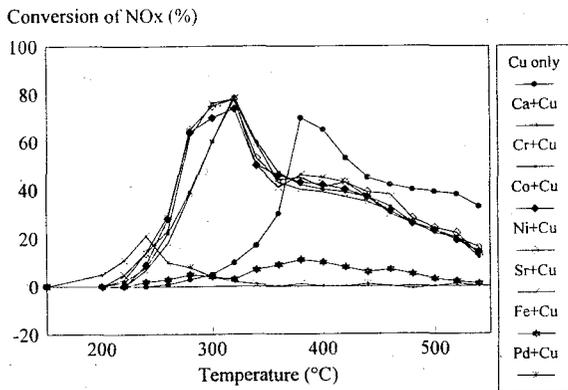


Figure 1. The effect of co-cation in Cu-acet-ZSM-5 on NO_x conversions; NO 1000 ppm, THC 2000 ppm, CO 500 ppm, CO₂ 10 %, O₂ 15 %, H₂O 7 %, SO₂ 25 ppm, N₂ bal.

According to the reductant tests CO was a poor reductant in NO_x conversion whereas propene raised NO_x conversions from 10 to 40 % (Fig. 2). FT-IR studies also confirmed that CO is not a good reductant when Cu-ZSM-5 is used as a catalyst for NO reduction. The most probable reaction is NO decomposition and reaction of adsorbed NO through different intermediates to form N₂O, N₂ and NO₂. Adsorbed CO reacts with oxygen released from NO dissociation. With noble metal zeolites the reaction is more likely to go through isocyanate complex formation at temperatures higher than 300 °C.

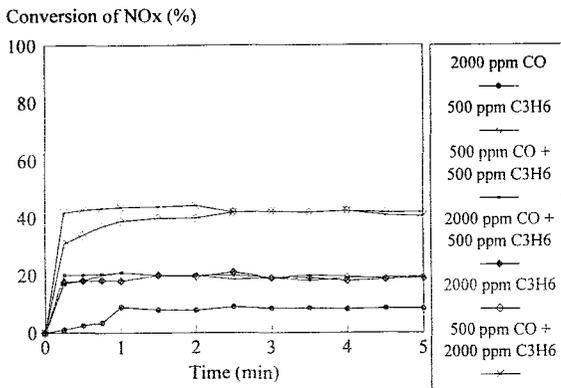


Figure 2. Comparison of CO and propene (as ppm in legend) as a reductant for NO_x abatement with Cu-acet-ZSM-5 at 350 °C; NO 1000 ppm, CO₂ 10 %, O₂ 15 %, H₂O 7 %, SO₂ 25 ppm, N₂ bal.

LITERATURE

1. Räisänen, H. Master's thesis. Oulu 1994, University of Oulu. 106 p. (in Finnish)
2. Keiski, R.L., Räisänen, H., Härkönen, M., Maunula, T. & Niemistö, P. Proceedings of the First World Conference on Environmental Catalysis, Pisa, Italy, May 1-5, 1995. (to be published)

**БЛОЧНЫЕ НАНЕСЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ПРОЦЕССА СКВ
ОКСИДОВ АЗОТА**

М.Г.Марценюк-Кухарук, В.А.Остапюк, С.Н.Орлик, А.Д.Терещенко,
И.Ф.Миرونюк

Институт физической химии им. Писаржевского НАН Украины, Киев

**MONOLITH SUPPORTED CATALYSTS FOR SCR OF NITROGEN
OXIDES**

M.G.Martsenyuk-Kukharuk, S.N.Orlik, V.A.Ostapyuk, A.D.Tereshchenko,
I.F.Mironyuk

Pisarzhevskii Institute of Physical Chemistry NAS of Ukraine, Kiev

Разработан нанесенный блочный сотовой структуры ванадий-титановый катализатор (V_2O_5 - TiO_2 / SiO_2) для селективного восстановления оксидов азота аммиаком. Для улучшения формуемости массы на основе аэросилогеля и увеличения механической прочности элементов сотовой структуры шихту готовили с добавлением закарпатских глин. Нанесения ультратонкого слоя диоксида титана анатазной модификации на поверхность пор элементов сотовой структуры достигали благодаря использованию водных растворов тетраацетата титана и солянокислых растворов хлорида титана. Между матрицей SiO_2 и наслоенным TiO_2 реализуется химическая связь $\equiv Ti-O-Si \equiv$. Для повышения активности катализатора, сероустойчивости, механической прочности нанесение диоксида титана и пентаоксида ванадия чередовали.

В интервале температур 250-350°C конверсия NO составляет 80-98% для реакционной смеси состава: 0,05% NO + 0,045% NH_3 + 6% O_2 ; $V=15$ тыс.ч⁻¹. Одним из требований, предъявляемых к катализаторам СКВ-процесса, является устойчивость их к сернистым соединениям, поэтому мы детально изучили влияние диоксида серы на скорость процесса. Выделено два типа влияния SO_2 на процесс: первый заключается в том, что в холодных частях установки и реактора диоксид серы связывает аммиак, вследствие чего при всех исследованных температурах наблюдается торможение реакции, пропорциональное концентрации диоксида серы. Во втором случае (при введении SO_2 непосредственно в горячую зону реактора) влияние его на скорость реакции неоднозначно: возможно ускорение, торможение, а также

ОР-39

отсутствие заметного воздействия диоксида серы на процесс; степень влияния SO_2 увеличивается с увеличением его концентрации.

При изучении кислотно-основных свойств ванадий-титановых катализаторов методом ТПД аммиака показано, что диоксид серы повышает кислотность поверхности катализаторов, при этом не только увеличивается количество кислотных центров, но появляются новые с высокой энергией связи аммиака, что может быть причиной повышения активности катализаторов в процессе селективного восстановления оксидов азота

Для СКВ-процесса разработаны также нанесенные катализаторы сложного состава, содержащие в качестве активных компонентов смесь оксидов и сульфатов железа, меди, хрома, никеля, цинка, которые не уступают по активности и сероустойчивости ванадий-титановым контактам, но значительно превосходят их по экономическим показателям.

С целью анализа состава и валентного состояния элементов в катализаторах проведено исследование свежеприготовленных и отработанных (в лабораторных условиях) контактов методом РФЭС. Сравнительный анализ величин энергий связи и относительных интенсивностей линий $\text{Ti } 2p$, $\text{V } 2p$ в спектрах исходных и отработанных катализаторов свидетельствует об отсутствии существенных изменений валентного и структурного состояния активной фазы. Для хромсодержащих катализаторов в процессе работы наблюдается эффект восстановления Cr^{6+} до трехвалентного хрома, а также возрастание поверхностной концентрации активной фазы на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Разработанные катализаторы прошли успешные опытно-промышленные испытания в процессе очистки отходящих газов ТЭЦ от оксидов азота методом СКВ. При температурах $300\text{-}315^\circ\text{C}$ и объемной скорости очищаемых газов $10\text{-}20 \text{ тыс.ч}^{-1}$ достигнута степень очистки от NO_x более 80%.

CERAMIC HONEYCOMBS COATED WITH ZEOLITE Co-ZSM-5 FOR NO_x ABATEMENT

Zbigniew S. Rak, Hubert J. Veringa

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

Zeolite based catalysts suited for removal of nitrogen oxides (NO_x) from exhaust gases of car engines and industrial boilers are presently developed. The catalyst, a zeolite, is deposited on the surface of a ceramic monolith by washcoating technique. Catalysts in the form of a thin-walled honeycomb offer the advantage of a low pressure drop, high geometric surface area, and short diffusion distance compared to conventional pellets and beads in fixed bed reactors. The properties of the washcoat are strongly dependent on the choice of the preparation technique and the properties of the monolith. The cordierite honeycombs with 400 channels/inch² were made by extrusion. Test samples were cut into cylinders of a size of 1 x 1 and subsequently acid leached to improve bonding of the washcoat. The BET surface of the leached honeycombs made for experimental purposes was 6,6 m²/g. The open porosity amounts 35,3 %. A mixture of zeolite/alumina or silica binder, with ratios in the range of 90/10 to 70/30, was used in the washcoating slurries. The Na-ZSM-5 zeolite with silica/alumina ratio 27 and boehmite as an alumina binder were used. Generally, the weight loading increases as the binder content in the slurry increases. The best properties of the coatings were found for a composition with a zeolite/alumina binder ratio of 84/16. The resulting coating has a thickness of approximately 50 μm and specific surface area of 50 to 70 m²/g. The washcoats are uniform and appeared to be strongly bound to the honeycomb structure. The washcoating procedure is generally repeated three times. A thick viscous slurry with high solids content gives a non-uniform and inconsistent loading, whereas a thin fluid slurry with low solids contents gives a low but consistent loading. The cobalt cations were incorporated into the structure of the zeolite by an ion-exchange procedure, to improve the catalytic activity. The cobalt cation ion exchange procedure was done at a temperature of 80 °C during 8 hours. This ion exchange was carried out three times. The zeolite ZSM-5 was up to 98% exchanged by Co²⁺.

OP-40

Short term tests of the catalytic activity of the system showed NO_x , abatement up to 95 % at a temperature 450 °C using a mixture of synthetic gas and air as a reactant. The composition of this synthetic gas was: NO - 500 ppm, C_2H_4 - 1500 ppm and N_2 for the balance.

ОЧИСТКА ОТХОДЯЩИХ ГАЗОВ МАРТЕНОВСКИХ ПЕЧЕЙ ОТ ОКСИДОВ АЗОТА
НА БЛОЧНЫХ СОТОВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

А. А. Федоров, Ю. С. Чекрышкин, А. М. Ханов, С. И. Сулимов*

Институт технической химии УРО РАН, г. Пермь

*Научно-исследовательский институт металлургических
технологий, г. Ижевск

MARTIN FURNACE WASTE GAS CLEANING FROM NITROGEN OXIDES ON
HONEYCOMB CATALYSTS

A. A. Fjodorov, Ju. S. Chekryshkin, A. M. Khanov, S. I. Sulimov*

Institute of Technical Chemistry Ural Branch Academy of
Sciences of Russia, Perm, Russia

*Research Institute of Metallurgy Processes, Izhevsk, Russia

Преимущества блочных катализаторов сотовой структуры перед другими типами катализаторов позволяют эффективно использовать их в разнообразных процессах очистки газов от NO_x . При этом катализаторы на основе меднохромовых шпинелей имеют высокую активность в процессах каталитического восстановления NO_x в N_2 при наличии кислорода в реакционной смеси.

Испытания блоков катализатора на сотовом керамическом носителе размером $85 \times 85 \times 160$ мм каждый проведены в АО "Мотовилихинские заводы" в режимах завалки и плавки одной из мартеновских печей. Установка состояла из металлического реактора цилиндрической формы диаметром 250 мм, длиной 1500 мм и вентилятора производительностью $250 \text{ м}^3/\text{ч}$. Объем катализатора составлял $0,0185 \text{ м}^3$, длина слоя 640 мм, среднее содержание активного компонента (CuCr_2O_4) 6,8 мас%. На входе и выходе из реактора анализировали содержание в газовой фазе кислорода, СО и оксидов азота (NO и NO_2).

В первой серии испытаний блоки катализатора были помещены в концевой части реактора, во второй - перемещены к передней части реактора на расстояние 350 мм. В результате испытаний установлено (табл.), что состав отходящих газов мартеновских печей существенно зависит от режима их работы. При плавке приблизительно в 3

ОР-41

раза увеличивается содержание CO и суммарное содержание оксидов азота, которое в среднем достигает величины ~5000 мг/м³. При этом концентрация NO₂ увеличивается в 8 раз. Независимо от режима работы печи процесс каталитической очистки отходящих газов методом неселективного восстановления NO_x протекает в неблагоприятных условиях, обусловленных присутствием в очищаемом газе значительного количества кислорода (10-12 об%), пыли и недостатком восстановителя (CO) в системе. Например, в режиме завалки мольное отношение CO/NO_x=0,175, в режиме плавки - 0,147. Таким образом, учитывая концентрацию NO₂ в отходящих газах, содержание монооксида углерода составляет не более 25-30% от количества, необходимого для восстановления оксидов азота.

Вре- мя, мин	Параметры на входе реактора				Параметры на выходе реактора				Степень очистки от NO _x , %
	Тем- пера- тура, °С	Концентрация в газе			Тем- пера- тура, °С	Концентрация в газе			
		O ₂ , об%	CO, мг/м ³	NO _x , мг/м ³		O ₂ , об%	CO, мг/м ³	NO _x , мг/м ³	
				<u>Серия 1</u>					
19	420	11,2	316	1618	256	13,0	260	1832	0,0
28	418	12,3	191	1304	287	13,3	533	1388	0,0
34	460	12,3	260	1670	297	13,1	590	1464	12,3
55	410	12,2	290	1652	309	13,1	432	1656	0,0
сред	429	12,0	274	1681	287	13,1	454	1585	3,0
				<u>Серия 2</u>					
23	452	11,6	494	4480	235	12,4	617	3540	21,0
31	451	11,0	734	5712	240	11,6	1213	4596	19,5
52	424	11,1	567	4622	264	10,8	611	3558	23,0
60	467	10,4	637	4970	262	10,2	669	3768	24,2
сред	448	11,0	608	4946	250	11,2	777	3865	21,9

Ориентировочная температура начала работы каталитической системы с активной массой из меднохромовой шпинели в режиме работы опытной установки составляет 360-370°С.

Одним из возможных путей одновременного снижения концентрации кислорода и увеличения концентрации монооксида углерода является осуществление реакций горения и газификации углерода, механизм и кинетика которых хорошо изучены. Выделяющееся в результате их протекания большое количество тепла позволяет рассчитывать на установку газогенератора в коллекторе отходящих газов печей при температуре 400-500°C и проведение процесса горения и газификации в автотермическом режиме.

БЛОЧНЫЙ НОСИТЕЛЬ СОТОВОЙ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ КАОЛИНА

А.Т. Дадаходжаев, Р.А. Ташкараев, А.А. Халмухамедов

*Чирчикский инженерно-технический центр
Ташкентского государственного технического университета, г. Чирчик*

KAOLIN BASE MONOLITH CARRIER OF HONEYCOMB STRUCTURE

A.A. Dadahojayev, R.A. Tashkaraev, A.A. Khalmuhamedov.

*Chirchik Ingeneering - Technical centre
of the Tashkent State Technical University, Chirchik*

Наличие в Республике своей базы по производству различных катализаторов имеет большое значение в современном обеспечении промышленности необходимыми катализаторами.

В последнее время все большее внимание исследователей привлекают блочные катализаторы сотовой структуры. Широкий класс катализаторов составляют контакты нанесенного типа.

Для разработанных в настоящее время блочных катализаторов в качестве носителей применяют оксиды алюминия, различные керамические массы, состоящие из глинистых компонентов и наполнителей, ультрафарфор, алюмосиликаты, технический углерод и др.

Перед исследователями ставятся задачи по использованию в производстве катализаторов местных источников сырья.

На территории Узбекистана детально разведано и зачислено на баланс свыше 3,25 млрд. тонн каолинов Ангренского месторождения, которые являются отходом при добыче угля.

Целью настоящей работы является исследование возможности применения каолинов Ангренского месторождения в качестве исходного сырья для производства блочных носителей и катализаторов на их основе.

Ангренские каолины значительно загрязнены красящими соединениями железа и титана, а также запесочены. Поэтому для приготовления блочных носителей нами был использован обогащенный серый каолин.

Химический состав обогащенного каолина, в % масс: Al_2O_3 - 28+30; SiO_2 - 50+52; Fe_2O_3 - до 1,3; TiO_2 - 0,8; CaO - 0,37; MgO - 0,55; K_2O - 2,0.

Методика приготовления блочного носителя заключалась в следующем.

Тонко измельченный высушенный каолин увлажняли при постоянном перемешивании до получения формуемой однородной массы. После приготовления и уплотнения массу загружали в ручной пресс - формователь и придавали ей форму цилиндрических блоков с каналами круглого сечения. Полученные блоки провяливали на воздухе в течение 24 час., сушили в сушильном шкафу при 100-120 °С в течение 2-3 час. и прокаливали при 650 °С в течение 4-6 часов. Подъем температуры до 650 °С осуществляли со средней скоростью нагрева 50 °С в час.

Готовые блочные носители имеют следующие геометрические размеры:

- диаметр блока - 30 мм;
- высота блока - 10-35 мм;
- диаметр канала - 2,0 мм;
- число каналов на 1 см - 10.

С целью определения механической прочности были приготовлены из массы носителя кольца с наружным диаметром 6 мм и толщиной 2 мм.

Статическим методом на приборе МП - 9С проведены испытания на прочность образцов, прокаленных при различных температурах.

Установлено, что с увеличением температуры прокаливания прочность повышается и при температуре прокалки 650 °С составляет 30-32 кг/см².

Массовая влагоемкость, определенная по привесу носителя после увлажнения его, составила 26-28%.

С целью определения эффективности работы катализаторов, приготовленных на основе каолина, нами синтезирован алюмо-медь-цинковый катализатор селективного каталитического восстановления оксидов азота аммиаком.

Методика приготовления катализатора заключалась в пропитке носителя растворами азотнокислых солей меди и цинка с последующей сушкой при 120 °С и прокалкой при 600 °С.

ОР-42

Содержание CuO и ZnO в катализаторе соответствовало составу промышленного зернистого катализатора АМЦ.

Исследование активности полученного катализатора проводили в реакторе проточного типа на искусственной газовой смеси состава, % об:

NO - 0,15-0,25, NH₃ - 0,2-0,3, O₂ - до 4,5, остальное азот, при объемной скорости 20000 ч⁻¹. Каталитическую активность катализатора характеризовали степенью восстановления оксида азота (II).

Результаты сравнительных исследований процесса селективного каталитического восстановления оксида азота (II) на катализаторах АМЦ приведены в таблице.

Активность катализаторов АМЦ в реакции восстановления NO аммиаком.

Катализатор	Степень восстановления NO, % при				
	250 °С	300 °С	350 °С	400 °С	450 °С
АМЦ промышленный гранулированный	88	95	97	97	-
АМЦ-блочный на Al ₂ O ₃	80	88	93	95	-
АМЦ-блочный на каолине	76	82	91	92	92

Из результатов видно, что при температурах выше 350 °С на блочном катализаторе АМЦ на основе каолина достигается степень восстановления 92 %, которая может обеспечить для многих источников вредных выбросов нормы ПДВ по оксидам азота.

Таким образом, полученные в лабораторных условиях результаты показали возможность применения каолинов Ангрэнского месторождения с целью приготовления блочных носителей и катализаторов на их основе.

**ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННЫЕ ИСПЫТАНИЯ БЛОЧНЫХ
КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ КАОЛИНА ДЛЯ ОЧИСТКИ
ОТХОДЯЩИХ ГАЗОВ ПАРОВЫХ КОТЛОВ**

А.Т. Далаходжаев, Б.Т. Абдукадыров, Р.А. Ташкараев, А.А. Халмухамедов

*Чирчикский инженерно-технический центр
Ташкентского государственного технического университета, г. Чирчик,
Узбекистан*

**EXPERIMENTAL - INDUSTRIAL TESTS OF MONOLITH CATALYSTS
BASED ON KAOLIN TO PURIFY EXHAUST GASES OF STEAM - BOILERS**

A.T. Dadahojayev, B.T. Abdukadirov, R.A. Tashkaraev, A.A. Khalmuhamedov.

*Chirchik Engineering - Technical centre
of the Tashkent State Technical University, Chirchik, Uzbekistan*

Большую часть атмосферных загрязнений составляют низконапорные газы, выбрасываемые из различных источников.

Целью настоящей работы является разработка катализатора с низким газодинамическим сопротивлением для очистки отходящих газов котлоагрегатов, использующих нетрадиционное топливо, содержащее аммиак, СО и др.

Известно, что из-за наличия аммиака в топливе, содержание оксидов азота в отходящем топочном газе будет больше, чем при сжигании обычного топлива.

Ранее(1, 2) нами были проведены исследования процесса двухступенчатой каталитической очистки вышеназванных газов. При этом аммиаксодержащий газ использовали на первой ступени для селективного восстановления оксидов азота на промышленном гранулированном алюмо-медь-цинковом катализаторе.

Развивая работу в этом направлении, нами проводились исследования по разработке блочных катализаторов с использованием местного сырья - каолина Ангренского месторождения.

Блочный катализатор получали путем смешения тонко измельченного каолина с азотнокислыми солями меди и цинка, увлажнения до получения формуемой массы, формовки в виде блоков сотовой структуры с

последующим проявлением на воздухе, сушки и прокатки. Соотношение смешиваемых компонентов брали таким, чтобы в готовом катализаторе содержание CuO и ZnO соответствовали составу промышленного зернистого катализатора АМЦ и составляли 7,0 и 5,0 % масс., соответственно.

Готовый блочный катализатор имеет квадратное сечение 70×70 мм, высоту 80 мм, размер каналов 4×4 мм, толщину стенки 1,5 мм и количество каналов - 90.

Испытания блочного катализатора в условиях работы с промышленными газами проводили на опытно-промышленной установке, смонтированной в цехе пароснабжения Чирчикского ПО "Электрохимпром".

Испытания проводили, используя на первой ступени - блочный катализатор на основе каолина, на второй ступени - промышленный катализатор АПК-2. В качестве газа-восстановителя использовали ретурные газы производства аммиака, содержащие до 5% об. NH_3 и до 65% об. CO .

На первой ступени протекает селективное каталитическое восстановление оксидов азота аммиаком. Расход газа-восстановителя устанавливали из расчета содержания аммиака, соответствующего соотношению $\text{NH}_3/\text{NO} = 1,15 + 1,20$. На второй ступени протекает глубокое окисление остаточного CO до CO_2 .

Концентрация оксидов азота в отходящих топочных газах составляла 0,10-0,31% об.

Результаты испытания блочного катализатора восстановления оксидов азота аммиаком представлены в таблице. Для сравнения в таблице также представлены результаты, полученные на промышленном гранулированном катализаторе АМЦ.

Результаты испытаний показали, что полученный нами блочный катализатор на основе каолина при температурах $350-400$ °С и объемной скорости до 20000 ч^{-1} обеспечивает достаточно высокую степень очистки от NO_x и может быть применен на установках каталитической очистки низконапорных отходящих газов. Разработанный блочный катализатор рекомендован для промышленного внедрения в процессе каталитической очистки отходящих газов котлоагрегатов.

Результаты опытно-промышленных испытаний каталитической очистки
отходящих топочных газов

Катализатор	Объемная скорость ч ⁻¹	Степень восстановления, %			
		250 °С	300 °С	350 °С	400 °С
АМЦ - блочный на каолине	16000	63	81,7	87,6	89
	20000	61	78,6	88,0	92
	35000	37,5	56,0	61,0	76
АМЦ - зернистый промышленный	15000	77	92	94	93
	20000	74	83	91	92
	30000	70	78	82	89

Литература

1. Дадаходжаев А.Т., Абдукадыров Б.Т., Чамантаев К.К. О результатах опытно-промышленных испытаний каталитического обезвреживания отходящих газов из паровых котлов, - Сб. научных трудов. Блочные носители и катализаторы сотовой структуры. Материалы II совещания, Новосибирск, 1992г., с. 165-169
2. Дадаходжаев А.Т., Чамантаев К.К., Ташкараев Р.А., Абдукадыров Б.Т. Опытнo-промышленная установка каталитической очистки отходящих газов. Тез. докл. Межреспуб. научн.-техн. конфер. "Интенсификация процессов химической и пищевой технологии". г. Ташкент, 1993, с. 263.

**НЕРЕГУЛЯРНАЯ ЗАСЫПКА СОТОВЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ МИКРОБЛОКОВ
В ПРОЦЕССЕ СЕЛЕКТИВНОГО КАТАЛИТИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ
ОКСИДОВ АЗОТА АММИАКОМ**

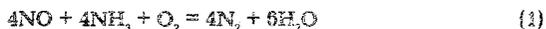
А.Н.Боброва, Е.С.Борисова
Институт катализа им. Г.К. Борескова, Новосибирск

IRREGULAR PACKING OF HONEYCOMB MINILITTS IN SCR PROCESS

L.N.Bobrova, E.S.Borisova
Boraskov Institute of Catalysis, Novosibirsk, Russia

В процессе селективного каталитического восстановления (СКВ) оксидов азота аммиаком при обезвреживании больших объемов газов широко используются катализаторы в виде сотовых блоков благодаря возможности осуществлять процесс с высокой линейной скоростью при низком гидравлическом сопротивлении. Однако при этом необходимы реакторы новых конструкций. С этой точки зрения представляет интерес нерегулярная засыпка сотовых каталитических микроблоков кубической формы, которая может быть применена для уже существующих реакторов.

В работе выполнен теоретический анализ показателей процесса СКВ на катализаторе в виде сотовых микроблоков кубической формы с нерегулярной засыпкой (НЗС), осуществляемого в обычных стационарных условиях и в нестационарных, при реверсе газового потока в слое катализатора. Проведено сравнение с характеристиками СКВ на промышленных катализаторах других геометрических форм — цилиндры, регулярные монолитные блоки. При расчетах учитывались конвективный перенос тепла и массы по газовой фазе, обмен теплом и массой между катализатором и газовой фазой, теплоперенос по твердой фазе, протекание на поверхности катализатора конкурирующих реакций восстановления оксидов азота аммиаком



и окисления аммиака кислородом,



сопровождающихся выделением тепла.

При НЗС скорости обтекания зерен и потока в их каналах могут значительно отличаться друг от друга. Однако удельная поверхность в каналах почти на порядок больше внешней поверхности сотовых микроблоков, вследствие чего обмен теплом и массой между газом и твердой фазой будет определяться процессами обмена в каналах микроблоков

$$\text{Sh} = 2.977 + 8.827 (1000 z)^{0.545} \exp(-48.2z) \quad (3)$$

где $z' = z D_{No} / u d^2$ — безразмерная аксиальная координата канала, D_{No} — коэффициент диффузии NO, u — скорость потока в канале, d — гидравлический диаметр канала [1]. Ориентация сотовых зерен слабо отражается на доступности внутренней части их каналов. Так, например, скорости в каналах, ориентированных вдоль потока и под углом в 45° практически одинаковы, при угле 90° — меньше, но не более чем в два раза [2]. Средняя скорость в канале определялась по экспериментальным зависимостям [3]. Для расчета гидравлического сопротивления зернистого слоя и НЗС использовалась формула (4) [4, 5].

$$\Delta P = f_{\Sigma} \frac{S_{\text{уд}} \cdot \rho_r \cdot u^2}{2 \varepsilon^3 g}, \text{ где } f_{\Sigma} = \frac{3.8}{Re^{0.2}} \quad (4)$$

$$\frac{dP}{dl} = \frac{A \mu u}{d^2} \quad (5)$$

Гидравлическое сопротивление регулярного слоя монолитных блоков определялось по зависимости (5) [6]. Скелетная теплопроводность для НЗС и регулярных блоков ограничивалась теплопроводностью катализатора. Характеристики сравниваемых катализаторов приведены в таблице 1.

Таблица 1.

Катализатор	Размеры, мм	Внешняя поверхность, $\text{м}^2/\text{м}^3$ слоя	Порозность слоя	Наблюдаемые при $T=300^\circ\text{C}$ константы реакций $k_a(1-\varepsilon)$, с^{-1}	
				(1)	(2)
ABK-10 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$	цилиндр диаметр 5 высота 10	580	0.42	4.5	0.17
$\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3/\text{TiO}_2$	куб со стороной 75 каналы 4.2 стенка 0.8	418	0.82	4.2	0.0054
$\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3/\text{TiO}_2$	блок сечение 75 x 75 длина 350 — 700	656	0.69	7.2	0.0093

Часть полученных результатов представлена на рисунке 1(а, б) и в таблице 2. Удельная активность в основной реакции, характерная для промышленного катализатора $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ более, чем в два раза выше, чем для катализатора ABK-10. Однако вследствие высокой порозности НЗС активность единицы объема слоя для обоих типов катализатора практически одинакова. Тем не менее гораздо более низкая скорость окисления аммиака позволяет получить высокую степень конверсии оксидов азота с меньшим

расходом восстановителя — аммиака (рис. 1а, кривые 1, 1', 2, 2'). Наилучшими показателями в эффективности очистки обладает регулярная блочная структура слоя (рис. 1а, кривая 3, 3'), вследствие высокой удельной поверхности (Таблица 1). Гидравлическое сопротивление нерегулярной и регулярной структуры слоя катализатора сотовой формы отличаются друг от друга в гораздо меньшей степени, чем от зернистого слоя АВК-10 (рис. 1б).

Нестационарный способ осуществления СКВ характеризуется интенсивным использованием теплоаккумулирующих свойств твердого материала — катализатора и инерта [7]. Для катализатора АВК-10 коэффициенты тепло и массообмена превышают таковые для НЗС и монолитного блока. Так, коэффициент массообмена для НЗС равен 32.2 с, а для АВК-10 — 58,5 с (условия рис. 1). Это определяет необходимость либо несколько больших загрузок инертного материала, либо сокращение времени между изменениями направления фильтрации газа через слой катализатора ($t_{\text{изм}}$) для обеспечения автотермичности и создания необходимого теплового режима в слое катализатора (таблица 2, $C_{\text{NO}} = C_{\text{NH}_3} = 0.3\% \text{ об.}$, $U_{\text{вх}} = 0.7 \text{ м/с}$, $T_{\text{вх}} = 30^\circ\text{C}$, инерт — кольца Рашига 15 x 15 x 2). Как и в случае обычного стационарного СКВ, нерегулярная засыпка сотовых микроблоков позволяет значительно снизить гидравлическое сопротивление слоя (Таблица 2).

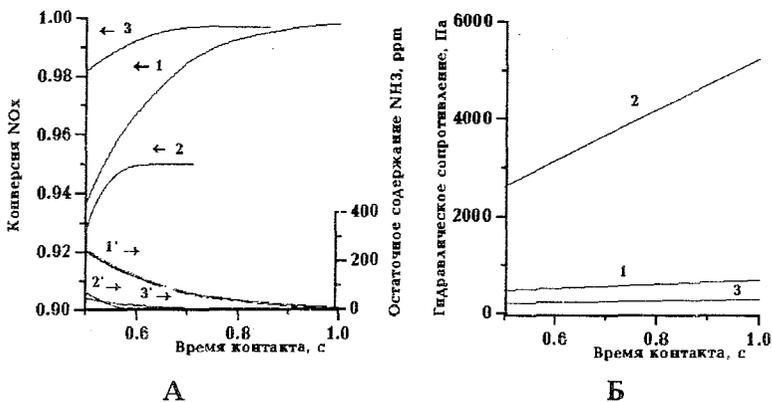


Рис.1. Зависимость конверсии NO, остаточного содержания непревращенного аммиака (А), гидравлического сопротивления слоя (Б) от времени контакта.

$$T_{\text{вх}} = 300^\circ\text{C}, C_{\text{NO}} = C_{\text{NH}_3} = 0.3\% \text{ об.}, U_{\text{вх}} = 0.7 \text{ м/с.}$$

Кривые 1, 1' — для НЗС, 2, 2' — для АВК-10; 3, 3' — для полноразмерного блока.

Таблица 2

Катализатор	Время контакта, с		$t_{1/2}$, мин	T_{min} , °C	Кон-версия NO	C_{NH_3} на выходе, ppm	ΔP , Па
	катали-затор	инерт					
ABK-10	0.5	2.0	5	350	0.948	3	1890
	0.5	2.3	13	348	0.946	30	1810
V ₂ O ₅ /WO ₃ /TiO ₂ (НЗС)	0.5	2.3	5	347	0.967	92	730
	0.5	2.6	5	388	0.987	85	852

Таким образом, проведенные исследования показывают, что использование в СКВ нерегулярной засыпки сотовых микроблоков с каталитической активностью, характерной для современных промышленно выпускаемых V₂O₅/WO₃/TiO₂ катализаторов, позволяет добиться по сравнению с широко применяемым катализатором АВК-10 при том же времени контакта более высокой степени конверсии оксидов азота при меньшем расходе восстановителя — аммиака и сократить при этом затраты энергии на преодоление гидравлического сопротивления.

Авторы признательны Г.Б. Бараннику за инициирование интереса к данной теме и А.С. Носкову за обсуждение результатов работы.

Литература:

1. E. Tronconi, P. Forzatti, J.P. Gomez Martin, S. Malloggi, Chem. Eng. Sci., Vol. 47, No. 9-11, pp. 2401-2406, 1992.
2. М.С. Ошурков, В.А. Кузьмин, Нестационарные процессы в химических реакторах, Новосибирск: Институт катализа СО АН СССР, 1982, с.173.
3. В.С. Бесков, В. Флокк, Моделирование каталитических процессов и реакторов, М., Химия, 1991.
4. М.Э. Азров, О.М. Тодес, Д.А. Наринский, Аппараты со стационарным зёрнистым слоем, Л., Химия, 1979.
5. В.В. Платонов, В.С. Бесков, ТОХТ, 1984, т. 15, N 1, с. 540-545.
6. L.L. Johnson, W.C. Johnson., D.L. O'Brien, Chem. Eng. Prog. Symp. Ser., 1961, V.35, pp. 55-64.
7. Д.Н. Боброва, А.С. Носков, Ю.Ш. Матрос, Хим. технология, 1989, N 5, с. 80-85.

**Кинетические особенности восстановления NO аммиаком на блочных
Cu-Ti-O катализаторах**

Р.В. Ольхов, А.В. Симаков, Г.Б. Баранник

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

**Kinetic study of NO reduction with ammonia on Cu-Ti-O
monolithic catalysts**

R.V. Olkhov, A.V. Simakov, G.B. Barannik

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

Удаление NO в отходящих промышленных газах проводят при больших объемных скоростях, поэтому на практике преимущественно используют блочные катализаторы сотовой структуры вследствие их низкого гидродинамического сопротивления потоку в отличие от гранулированных катализаторов. В работе [1] показано, что кинетика рассматриваемой реакции на блочных V-Ti-O катализаторах отличается от кинетики в случае использования гранулированного катализатора. Обнаруженные отличия могут быть обусловлены как переходом из кинетической области проведения реакции в диффузионную, так и отличиями в составах гранулированных и блочных катализаторов. В последнем случае при экструзионной технологии приготовления блоков в катализатор вводятся пластифицирующие добавки и поверхностно-активные вещества, что также отражается на активности катализаторов.

Оксидные Cu-Ti катализаторы проявляют высокую активность в реакции селективного каталитического восстановления NO аммиаком, сравнимую с активностью традиционных для этой реакции V-Ti-O катализаторов [2]. Данные

для Cu-Ti-O системы получены на гранулированных образцах катализаторов в кинетической области реакции. Показано, что природа исходного оксида титана либо его модифицирование существенным образом влияют на активность медьтитановых катализаторов в данной реакции.

Данная работа посвящена исследованию кинетических особенностей протекания реакции СКВ NO аммиаком на оксидных блочных Cu-Ti катализаторах сотовой структуры.

Получены зависимости активности катализаторов от соотношения NO/NH₃ в диапазоне 0+2, температуры от 200 до 450°C; рассмотрена работа катализаторов во внутри- и внешнедиффузионных областях протекания реакции. Проведено сопоставление полученных кинетических данных для Cu-Ti-O и V-Ti-O катализаторов.

Обсуждаются количественные макрокинетические характеристики реакции селективного каталитического восстановления оксида азота аммиаком на исследованных блочных катализаторах.

Литература

1. Э.Н. Юрченко, Л.В. Стукан, Б.Л. Храмов, Л.А. Новиков // *Ж. Прикл. Хим.*, т. 66, вып. 4, (1993), стр. 732-736.
2. О.В. Комова, А.В. Симаков, Л.Т. Цикоза, Н.Н. Сазонова, В.А. Ушаков, Г.Б. Баранник, З.Р. Исмагилев // *React. Kinet. Catal. Letters*, v. 54, No. 2, (1995), pp. 361-370.

ОР-45

**Регулирование состояния меди в блочных Cu-Ti-O катализаторах
комплексной газоочистки**

Комова О.В., Симаков А.В., Рогов В.А., Сазонова Н.Н.,
Ольхов Р.В., Баранник Г.Б.

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

**Control over copper state in monolith Cu-TiO₂ catalyst design to clean
complex exhausts**

O.V.Komova, A.V.Simakov, V.A.Rogov, N.N.Sazonova, R.V.Olkhov, G.B.Barannik

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

Оксид меди известен как катализатор глубокого окисления [1], так и как катализатор СКВ оксидов азота аммиаком [2], но невысокая удельная поверхность не позволяет использовать его достаточно эффективно. Использование носителя является стандартным способом изменения дисперсности и состояния активного компонента. Так, Cu-Ti-O катализатор активен в реакции глубокого окисления [3]. Имеются также данные о нем как о катализаторе СКВ оксидов азота аммиаком [4]. Как правило, катализаторы, полученные при использовании носителя TiO₂, отличаются высокой стойкостью к содержащимся в дымовых газах SO_x [2], однако в случае Cu-Ti-O катализатора отмечается его способность к сероотравлению [5].

Целью этой работы является разработка методов приготовления Cu-Ti-O катализатора для комплексной очистки газов от NO, CO, вредных органических соединений, устойчивого к отравлению оксидами серы.

Катализаторы готовили традиционным методом пропитки по влагоемкости растворами нитрата, хлорида, сульфата меди и методом ионного обмена из раствора тетрааммиаката меди, дающим специфические соединения ионов меди с поверхностью TiO₂ [6].

По литературным данным [7, 8, 9] SO_4^{2-} и Cl^- анионные добавки влияют на распределение кислотных свойств по поверхности анатаза, что может отразиться на изменении как состояния ионов меди, так и адсорбционных свойств катализаторов. В качестве носителя использовали чистый лабораторный TiO_2 (и с добавками SO_4^{2-} и Cl^-), а также TiO_2 , полученный по сульфатной и хлоридной технологиям, содержащий примеси SO_4^{2-} и Cl^- .

В полученных катализаторах варьировали поверхностную концентрацию меди, меняя концентрацию наносимой меди (масс. %) и дисперсность исходного TiO_2 .

Катализаторы были исследованы методами ЭПР, ТПВ, рентгенофазового анализа и EXAFS. Показано влияние природы исходного TiO_2 (дисперсность, количество и род примесей) на состояние ионов меди. Обнаружено многообразие реализуемых форм меди на поверхности TiO_2 . Реализуемый тип поверхностных соединений меди с диоксидом титана зависит от силы и распределения кислотных групп по поверхности TiO_2 . Примеси в исходном TiO_2 могут оказывать влияние как на природу кислотных свойств поверхности анатаза, так и участвовать в образовании поверхностных соединений с наносимым компонентом. Проведенные исследования показали возможность целенаправленного синтеза катализаторов с заданными свойствами. Так, варьируя количество наносимой меди и дисперсность исходного TiO_2 , а также применяя различные способы приготовления катализаторов, можно изменять соотношение между количеством фазы CuO и поверхностных соединений меди с TiO_2 . Введение различных анионных добавок дает возможность реализовать тот или иной тип поверхностных соединений меди.

Активность катализаторов измеряли в реакциях СКВ NO аммиаком, глубокого окисления CO и C_4H_{10} . Полученные данные о состоянии ионов меди в исследуемых Cu-Ti-O катализаторах сопоставлены с их активностью в вышеперечисленных реакциях.

Литература

1. Т.В. Андрушкевич Автореф. Дис. канд. хим. наук. Новосибирск. 1963, с.27
2. З.Р. Исмагилов, М.А. Керженцев, Т.А. Сушарина // *Усп. хим.*, т. 59, 1990, с. 1676
3. СССР Авторское свидетельство № 787082, опубл. 1980
4. G. Centi, C. Nigro, S. Perathoner, G. Stella // *Catal. Today*, v. 17, 1993, p. 159
5. G. Centi, S. Perathoner, B. Karttheuser, D. Rohan, B.K. Hodnett // *Appl. Catal.*, v. 1, 1992, p. 129
6. М.М. Kantcheva, К. Hajjivanov, А.А. Davydov, А.А. Budneva // *Appl. Surf. Sci.*, v. 55, 1992, p. 49
7. V. M. Mastikhin, A.V. Nosov // *React. Kinet. Catal. Lett.*, v. 46, 1992, p. 123
8. К.И. Хадживанов, А.А. Давыдов, Д.Г. Клисурски // *Кинетика и катализ*, т. 29, 1988, с. 161
9. К.И. Хадживанов, А.А. Давыдов // *Кинетика и катализ*, т. 29, 1988, с. 460

Каталитические и адсорбционные свойства блочного Cu-ZSM-5 катализатора, приготовленного твердофазным синтезом

Сазонова Н.Н., Комова О.В., Ребров Е.В., Симаков А.В., Баранник Г.Б.,
Ольхов Р.В., Рогов В.А.

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

Catalytic and adsorption properties of monolithic Cu-ZSM-5 catalyst prepared by solid phase synthesis

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

Цеолитные катализаторы, и медьцеолитные в том числе, привлекают большое внимание ученых как катализаторы очистки газовых выбросов, содержащих оксиды азота и другие токсичные вещества. Они проявляют высокую активность, обладают высокой стойкостью к ядам и цена цеолитного катализатора ниже, чем катализаторов на основе TiO_2 . Заманчива перспектива приготовления блочного цеолитсодержащего катализатора сотовой структуры, что привело бы к значительному расширению областей применения этих катализаторов и повышению эффективности очистки.

Cu-ZSM-5 катализаторы в настоящее время получают методом ионного обмена. Для приготовления блочных катализаторов этот способ приготовления является трудоемким и не технологичным, поскольку требует утилизации большого количества сточных вод.

Целью данной работы является исследование каталитических и адсорбционных свойств блочного катализатора, полученного на основе Cu-ZSM-5, приготовленного методом твердофазного синтеза.

Первый этап работы включал разработку приготовления активного компонента катализатора Cu-ZSM-5, исследование его каталитических, физико-химических и адсорбционных свойств. Методика приготовления

ОР-46

активного компонента включает подготовку и размол исходных веществ, последующее таблетирование и прокаливание. В качестве исходных веществ использовали цеолит (H^+ - и NH_4^+ -форму) и карбонат меди. Обсуждаются условия приготовления активного компонента катализатора (время размола, температура и время прокаливания, количество вводимой меди) на активность полученных образцов.

Каталитическую активность измеряли проточным методом в реакции разложения оксида азота в присутствии кислорода, в реакции селективного восстановления оксида азота пропаном и аммиаком и проточно-циркуляционным методом в реакции каталитического окисления аммиака до азота.

О количестве и формах меди, введенной в цеолит, судили по данным ТПВ водородом полученных образцов и данным ЭПР. Адсорбционные свойства изучали методом ТПД участников реакции с поверхности катализаторов.

Проведено сравнение каталитических и адсорбционных свойств полученных катализаторов с катализаторами, полученными ионным обменом. Показано, что полученный методом твердофазного синтеза Cu-ZSM-5 катализатор не уступает по каталитическим свойствам ионообменным образцам. Обсуждается взаимосвязь каталитической активности и состояний меди в катализаторах.

На основе разработанного твердофазным методом активного Cu-ZSM-5 были получены лабораторные образцы блочного катализатора сотовой структуры. Рассматривается влияние пластифицирующих и связующих добавок на их каталитические и адсорбционные свойства.

**Влияние способа получения TiO_2 на свойства блочных оксидных
V-W-Ti-O-катализаторов селективного восстановления
оксидов азота аммиаком**

Л.Т.Цико́за, Н.А.Куликовская, Н.К.Жуланов*, Г.Б.Баранник, З.Р.Исмагилов

*Государственный научный центр "Институт катализа им.Г.К.Борескова"
Сибирское отделение Российской Академии наук
АО "Соликамский магниевый завод"

**Effect of TiO_2 Origin on the Properties of Honeycomb Monolith V-W-Ti-O
Catalysts for Selective NO Reduction with Ammonia**

L.T. Tsikoza, N.A. Kulikovskaya, N.K. Zhulanov*, G.V. Barannik,
Z.R. Ismagilov

"Boreskov Institute of Catalysis SB RAS", Novosibirsk, Russia

**Magnesium plant, Solikamsk, Russia*

Исследованы физико-химические и каталитические свойства диоксида титана (анатаз) различных способов получения и V-W-Ti-O-катализаторов на его основе в реакции селективного восстановления оксидов азота аммиаком (проточный реактор, температура 225-400°C, состав газовой смеси 0,05% об. NO, 0,5% об. O₂, 0,05% об. NH₃, скорость подачи смеси 3 мл/с, навеска катализатора- 0,4 г, размер частиц 0,5-1 мм).

Показано, что каталитическая активность собственно носителя (промышленный TiO_2 , полученный по технологии сернокислотного вскрытия или хлорированием с примесью соответственно SO_4^- и Cl^- ионов, и лабораторные практически чистые образцы различного приготовления) примерно равна нулю лишь при 225°C. С повышением температуры реакции вклад носителя в активность становится заметным и существенно зависит от химической природы TiO_2 (характера и содержания примесей). Наряду с примесями анионов (SO_4^- и Cl^-) выявлена роль микропримесей сопутствующих оксидов металлов (WO_3 , Nb_2O_5 , V_2O_5), возможных при промышленном производстве TiO_2 .

При формировании активного компонента V-W-Ti-O-катализаторов на основе $VOSO_4$ показано предпочтительное использование TiO_2 сернокислотного производства, что, по данным ЯМР-спектроскопии [1], может быть связано с

ОР-47

различной природой и соотношением ОН-групп на поверхности TiO_2 и, следовательно, разным распределением активного ванадия и его окружением. При использовании в качестве исходного соединения NH_4VO_3 не отмечено влияния химической природы примесей в TiO_2 на активность исследуемых катализаторов.

Для катализаторов на основе Cl^- -содержащего диоксида титана установлено линейное снижение конверсии NO с увеличением содержания Cl^- -ионов в образцах выше 1,0-1,5% масс.

В отношении добавок Nb_2O_5 и WO_3 в катализатор получено экспериментальное подтверждение их стабилизирующего влияния на активность в условиях работы катализаторов в газовых средах, содержащих примеси соединений серы, и термическую устойчивость [2].

При получении блочных ванадий-титановых катализаторов отмечено также влияние химического состава сырья и дисперсности TiO_2 на экструзионные свойства катализаторной массы, механическую прочность и термическую устойчивость получаемых катализаторов.

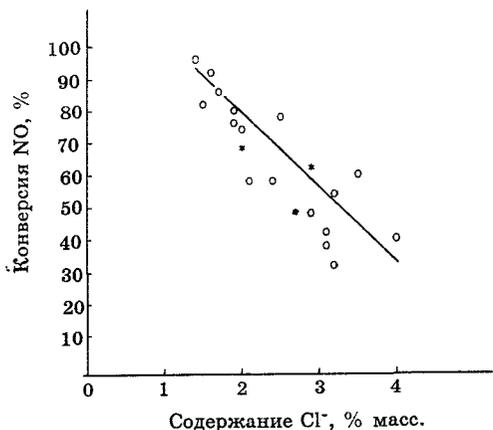


Рис. 1. Зависимость активности V-W-Ti-O - образцов от содержания Cl^- в исходном TiO_2 (O) и в катализаторе (*)
Литература

1. Lapina O.B., Mastikhin V.M., Lyakhova V.F., Simakov A.V., Barannik G.B., Ismagilov Z.R. Europ.Congr. on Catal. 1st (EUROPACAT - 1), Book of Abstr. - V.2. - Montpellier, France, 1993. - P.780.
2. Sazonova N.N., Tsykoza L.T., Simakov A.V., Barannik G.B., Ismagilov Z.R. React. Kinet. Catal. Lett., - 1994. - V.52. - N1. - P.101-106.

**Реакции превращения азотсодержащих соединений на блочных
оксидных катализаторах**

Симаков А.В.

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

**Catalytic conversion of nitrogen-containing compounds over oxide monolythic
catalysts**

Simakov A.V.

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

Химия азота весьма разнообразна, поскольку азот может существовать в различных степенях окисления от -3 в аммиаке до +5 в азотной кислоте. Однако многие из его соединений малоактивны, поэтому осуществление их превращений с приемлемыми скоростями требует применения катализаторов. Один из первых промышленных процессов осуществленных каталитическим способом - синтез аммиака на железном катализаторе.

С ростом промышленного производства все большее значение приобретают процессы очистки отходящих промышленных газов от токсичных примесей. Среди прочих в больших количествах выделяются оксиды азота и аммиак. С этой стороны, важнейшим аспектом каталитической химии азота является необходимость разработки простых каталитических процессов удаления токсичных азотсодержащих соединений из отходящих газов.

В этом сообщении будут представлены результаты, полученные за последнее время в нашей группе по исследованию следующих реакций:

ОР-48

- селективное каталитическое восстановление оксидов азота аммиаком;
- селективное каталитическое восстановление оксидов азота пропаном;
- окисление аммиака

Представлены данные по изучению активности катализаторов как в микрокаталитической установке на зерне катализатора, так и результаты стендовых испытаний катализаторов в виде блоков.

Селективное каталитическое восстановление оксидов азота аммиаком

Процесс селективного каталитического восстановления аммиаком на блочных ванадийтитановых катализаторах получил широкое распространение как высокоэффективный метод очистки отходящих газов тепловых станций сначала в Японии, затем в странах Западной Европы. В Институте катализа им.Г.К.Борескова была разработана технология производства блочного ванадийтитанового катализатора на базе отечественного сырья. Вместе с тем, в результате поисков альтернативных (более дешевых катализаторов) были предложены меднотитановый катализатор и смешанный оксидный катализатор на основе соединений железа. В этом сообщении будут представлены результаты исследования этих катализаторов в реакции селективного восстановления оксида азота аммиаком.

Исследована активность перечисленных выше каталитических систем в широком диапазоне условий. Проведен анализ влияния природы исходных материалов на активность катализаторов, рассматриваются методы снижения проскока аммиака и повышения устойчивости катализаторов к отравлению оксидами серы. Показано влияние условий и способа приготовления катализаторов на их каталитическую активность и селективность. Обсуждаются макрокинетические особенности протекания реакции селективного каталитического восстановления NO аммиаком на изученных катализаторах.

Селективное каталитическое восстановление оксидов азота пропаном

В последнее время значительное внимание во всем мире уделяется разработке новых процессов каталитического восстановления NO с использованием восстановителей, отличных от аммиака. Нами было выполнено исследование реакции селективного каталитического восстановления оксида азота пропаном. Активность в этой реакции изучена на нескольких каталитических системах:

- катион-замещенные цеолиты Me-ZSM-5
(где Me: Pt, Rh, Ag, Cu);
- перовскиты (LaCoO_3 , $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$);
- нанесенные на Al_2O_3 металлы (Pt, Rh, Ag).

Показано, что в исследованном диапазоне условий наиболее активны катализаторы на основе перовскитов и Cu-ZSM-5. Даже присутствие паров воды до 10об.% в составе реакционной смеси не снижает значительным образом активности исследованных перовскитных катализаторов.

Выполнено детальное исследование кинетики и механизма реакций разложения и восстановления оксида азота пропаном на традиционном для этой реакции медь-замещенном цеолите ZSM-5. Изучена динамика образования и превращения поверхностных форм адсорбции NO, пропана и кислорода в условиях реакции. Показана взаимосвязь активности и природы адсорбционных форм на Cu-ZSM-5. Проводится анализ кинетики реакции численным моделированием кинетики реакций разложения и восстановления оксида азота пропаном с учетом динамики поверхностных интермедиатов.

Окисление аммиака

Обычно применяемые сейчас методы удаления аммиака из отходящих газов основанные на процессах извлечения и сжигания, недостаточно эффективны, особенно в случае очистки сложных смесей различных компонентов и больших количеств газов. Поэтому удаление аммиака его селективным каталитическим окислением до молекулярного азота представляется весьма перспективным методом.

ОР-48

Нами был изучен целый спектр различных катализаторов (более 30) в отношении их активности в окислении аммиака. Это как простые оксиды, так и нанесенные на Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 и MgO ; сложные смешанные оксидные системы на основе оксида железа; перовскиты; различные фазы молибдатов железа и висмута и их смешанные формы, цеолитсодержащие катализаторы.

На основе проведенных исследований выбраны наиболее активные и селективные катализаторы в парциальном окислении аммиака до молекулярного азота. Получены корреляции активности и физико-химических свойств катализаторов. Изучена кинетика реакции окисления аммиака на выбранных ванадийтитановых и меднотитановых катализаторах. Показана справедливость применения кинетических схем и уравнений, предложенных в работах Голодца, для описания кинетики реакции окисления аммиака для изученного диапазона условий.

Таким образом, нами были найдены и исследованы эффективные катализаторы реакций превращения азотсодержащих соединений с целью утилизации токсичных примесей в отходящих промышленных газах. Катализаторы, рассмотренные в настоящем сообщении, приготовлены в виде блоков сотовой структуры, что существенным образом повышает их эффективность в процессах переработки больших объемов газов.

РАЗРАБОТКА КАТАЛИЗАТОРА СОТОВОЙ СТРУКТУРЫ ДЛЯ SCR-ПРОЦЕССА НА ОСНОВЕ ТВЕРДЫХ И ЖИДКИХ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ

Махоткин А.Ф., Сухарников А.Е., Хайруллин Р.Г., Шамсивалеев М.К., Устимец А.А., Бирюков В.В., Шкедов В.М., Поздеева А.Ф.
Казанский инженерный центр "Новые технологии" при Казанском Государственном технологическом университете
Производственное объединение энергетики и электрофикации Республики Татарстан

THE DESIGN OF MONOLITH SCR-CATALYST ON THE BASIS OF THE SOLID AND LIQUID WASTE MATERIALS

A.Makhotkin, A.Sukharnikoff, R.Khairullin, M.Shamsivalayev, V.Biryukoff, A.Ustimets, V.Shkedoff, A.Pozdeyeva

The Kazan Engineering Centre "New Technologies" by the Kazan State Engineering University: The Department of the power engineering and electrification of Tatarstan Republic, Kazan

Актуальной экологической и научно-технической проблемой отечественной промышленности является проблема очистки газовых выбросов химической, металлургической, нефтегазодобывающей, энергетической и других отраслей от оксидов азота. Подавляющее большинство промышленных предприятий в зарубежных странах оснащено установками очистки газовых выбросов от оксидов азота, работающими на принципе селективной каталитической реакции восстановления оксидов азота аммиаком (SCR-процесс).

Внедрение газоочистной техники в России и в странах СНГ сдерживается ввиду отсутствия современных отечественных газоочистных установок, высокоэффективного дешевого отечественного катализатора и базы для их промышленного производства.

Одной из важнейших экологических задач является проблема утилизации твердых и жидких промышленных отходов. Захоронение и складирование отходов экологически опасно ввиду содержания в них токсичных соединений и возможности загрязнения последними атмосферы, а также грунтовых и поверхностных вод.

В настоящей работе исследован элементный и фазовый состав отходов различных отраслей промышленности, при этом показано, что последние содержат в значительных количествах соединения, являющиеся высокоэффективными катализаторами процесса восстановления оксидов азота аммиаком - оксиды железа (до 60-70%), ванадия (до 10-15%), вольфрама (до 2-3%), никеля (до 3-5%), кобальта (до 1-2%), хрома (до 2-3%) и других металлов.

Разработаны рецептуры и опытно-промышленная технология производства блочного сотового катализатора SCR-процесса, включающего до 80% твердых и жидких промышленных отходов.

Изучено влияние технологических параметров на целевые свойства катализатора. Получены полноразмерные блоки сотового катализатора и проведены их опытно-промышленные испытания применительно к процессу очистки дымовых газов тепловых электростанций. Размеры катализаторных блоков - 100 • 100 • 500 мм, 150 • 150 • 1000 мм: сторона ячейки блока - 4-6 мм, толщина стенки - 1-2мм. Плотность блоков - 600-800 кг/м³.

Условия проведения испытаний:

- объемная скорость дымовых газов 5000-20000 1/ч
- температура дымовых газов 250 - 450°C
- состав газов NOx - 150 - 400 мг/нм³
- NH₃ - 60 - 180 мг/нм³
- O₂ - 3-6% об.

ОР-49

- линейная скорость, приведенная к нормальным условиям 0,5 - 6 м/с.

Проведенные испытания показали, что константа скорости восстановления оксидов азота аммиаком на опытном катализаторе при вышеприведенных условиях составляет $30-45 \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$. При скорости дымовых газов 3 м/с и температуре 350°C 95%-ая степень очистки от оксидов азота достигается при высоте слоя катализатора 1-1,5 м.

Предварительные расчеты показывают, что стоимость катализатора из промышленных отходов на порядок меньше стоимости титано - ванадиевого контакта для SCR-процесса.

Организация производства катализатора из промышленных отходов позволит одновременно решить две важнейшие экологические задачи: осуществить утилизацию твердых и жидких промышленных отходов и уменьшить выбросы оксидов азота промышленными предприятиями до установленных норм.

**НОВЫЕ ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ БЛОЧНЫХ
НОСИТЕЛЕЙ И КАТАЛИЗАТОРОВ**

**NEW FIELDS OF APPLICATION OF MONOLITH
HONEYCOMB SUPPORTS AND CATALYSTS**

MONOLITH MEMBRANE CATALYSTS

V.M.Gryaznov

Russian University of Peoples' Friendship, Moscow, Russia

БЛОЧНЫЕ МЕМБРАННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ

В.М.Грязнов

Университет Дружбы народов, г. Москва, Россия

The first generation of hydrogen permeable membrane catalysts were palladium alloys in the form of foil and thinwalled tubes. The systematic studies of the nature and concentration of these alloys components influence on catalytic activity, hydrogen permeability and mechanical strength were performed at Russian University of Peoples Friendship (RUPF), A.V.Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis (TIPS) and A.A.Baikov Institute of Metallurgy, all in Moscow. The optimal properties display palladium-ruthenium and palladium - indium - ruthenium alloys. The technology of these alloys foils and thinwalled tube's production was elaborated in cooperation with Ekaterinburg Factory of Lesscommon Metals. Palladium-6 % ruthenium tubes are commercially available in Russia. The said tubes 1 or 2 m long are stable at pressure drop up to 100 atm and at temperature 773K. The made in TIPS' workshop diffusion cell with 200 spiral of such tubes was used at a refinery for obtaining ultrapure hydrogen from the reforming gases.

The advantages of palladium-ruthenium tubes are the simple preparation and the high catalytic activity in selective hydrogenation for obtaining pharmaceuticals, vitamins and other valuable products by hydrogen transfer through the tube walls. That is why the hydrogen containing waste gases of the refineries and the ammonia synthesis plants may be used instead of more expensive pure hydrogen. The junction of the tubes to the reactor shell performed by the convenient soldering, or welding. Such reactors are corrosion stable and are suitable for the flexible technological processes.

The reactors with such membrane catalysts have been tested at Sterlitamak plant of synthetic rubber for butene and isopentene dehydrogenation, at Tula Institute of Monomers for naphthalene homologs hydrodealkylation. The reactors

PL-12

designs were patented in USSR, UK, USA and some other countries. Oxygen porous silver membrane catalysts proved to be effective for alcohol's selective oxidation.

The second generation of hydrogen or oxygen porous membrane catalysts are the compositions of thermostable and mechanically strong porous support with thin film of palladium alloy or silver. The dense metal films were obtained by magnetron sputtering or by electrolysis plating in RUPF and TIPS in collaboration with industrial enterprise Red Star and Moscow Academy of Steel and Alloys.

The advantages of composite membrane monolith catalyst are the small amount of precious metals on the surface unit and the high permeability for hydrogen or oxygen. These catalysts are good for selective hydrogenation of dienes admixtures in gasoline and olefins in aromatic hydrocarbons. The supports for these catalysts were the commercially available porous stainless steel sheets. New composite membrane catalysts were prepared in collaboration with Institute of General and Inorganic Chemistry, Institute of Physical and Organic Chemistry and Institute of Electronics of Academy of Sciences of Belarus, all in Minsk. Anodic alumina membranes have been converted into refractory and chemically stable γ -alumina by special heat treatment which did not disturb the structure of pores 65 nm in diameter. A thin film of tantalum and 0.2 micron thick layer of palladium-ruthenium alloy have been sputtered on the mentioned polycrystalline alumina membranes (PAM). These composites proved to be unpermeable for helium. Hydrogen flux was $1.3 \cdot 10^{-2}$ cm/s at 293 K and 1 atm pressure gradient and 0.7 cm/s at 573 K and the same pressure drop. Catalytic activity of palladium-ruthenium alloy on PAM was tested in pentadiene-1,3 hydrogenation in vapor phase. At temperature of 423 K conversion into pentenes was equal 82 %. The main product was trans-pentene-2 (54.4 %). It is important that the product of complete hydrogenation - pentane was not found.

The monolithic composite membrane catalyst are created on the alumina-based blocks produced at Institute of Technical Chemistry of Permian Scientific Centre of Russian Academy of Sciences.

PREPARATION, CHARACTERIZATION AND TESTING OF NICKEL
ON ALUMINA MONOLITHIC CATALYSTS

A.C.J.M. van de Riet, H. Vonk, Xu Xiaoding, E. Otten, A. Cybulski,
A. Stankiewicz and J.A. Moulijn

Industrial Catalysis Section, Department of Chemical Process Technology,
Delft University of Technology, Julianalaan 136, 2628 BL Delft,
The Netherlands.

ABSTRACT

Cordierite monoliths have been washcoated with γ -alumina using several aluminium sols. A homogeneous distribution of nickel on the alumina-washcoat layer was achieved by using a deposition precipitation method. The performance of nickel on alumina monolithic catalysts in terms of activity and selectivity was tested in the hydrogenation of benzaldehyde. A high selectivity towards benzyl alcohol was found.

1. INTRODUCTION

Monolithic catalysts have been and are extensively applied in emission control and combustion. Nowadays monolithic catalysts are also used in three-phase processes, such as liquid-phase hydrogenations [1]. The most important advantages are the low pressure drop and the short diffusion length inside the thin catalytic layer. An improved and faster access of the reactants to the catalyst surface may result in more efficient catalyst utilization and improved selectivity. Operation in the Taylor (or segmented) flow regime provides low axial dispersion and low external mass transfer resistance.

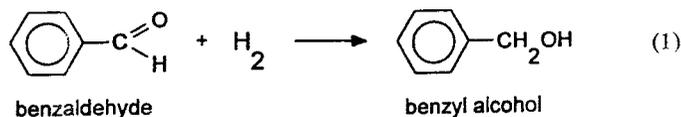
The first step in the preparation of a monolithic catalyst is to enlarge the surface area of the monolithic support by depositing a layer of high-surface-area material on it (washcoating). The second step is incorporation of the catalytic species in the washcoat layer.

We studied washcoating of alumina on cordierite monoliths using sol-gel methods. The starting point in the preparation of the aluminium sol was hydrolysis of AlCl_3 and aluminium granules. An aqueous solution of either urea or hexamethylenetetramine was added to accelerate the gelation of the sol and/or to increase the porosity of the alumina. Deposition precipitation was used to incorporate nickel in the washcoat layer.

The performance of nickel on alumina monolithic catalysts was tested in a gradientless reactor. The model reaction selected was the hydrogenation of the

PL-13

simplest aromatic aldehyde, i.e. benzaldehyde, to its corresponding alcohol, benzyl alcohol:



2. EXPERIMENTAL

2.1. Alumina-washcoating

An aluminium sol was prepared as described previously [2]. $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.25 mol) was dissolved in 150 ml distilled water; subsequently aluminium granules (15 g) were added to the solution. On heating to 343 K (while stirring) the aluminium started to dissolve. An additional amount of aluminium granules (15 g) was added gradually. The solution was kept at 363 K until all the aluminium was dissolved. Then it was filtered and a light yellow sol (named SOL-1) resulted. SOL-1 was used for washcoating without any additive or mixed with an aqueous solution of urea or hexamethylenetetramine. The latter are called SOL-IU and SOL- I H, respectively.

The monolithic block (cordierite from Degussa, 400 cpsi) was dried at 353 K before washcoating. The block was submerged in the aluminium sol. After 1 h the monolith was drained. The channels were blown free of excess sol with pressurized air. The washcoated monolith was dried at room temperature. Thereafter, it was calcined in air at a heating rate of 0.6 K/min up to 823 K and kept there for 1 h.

The weight increase due to washcoating was obtained by weighing the monolith before and after washcoating and calcination. The specific surface area of the washcoated monolith was determined according to the BET method (nitrogen physisorption at 77 K using a Digisorb 2600 equipment from Micromeritics). The specific surface area for washcoated alumina ($S_{\text{al}})$ was calculated from the weight increase and the corresponding area of the washcoated monolith (S_{mono}).

2.2. Nickel loading

A deposition precipitation method was used to load nickel on alumina [2]. A dried alumina-washcoated monolith was submerged in an aqueous solution of nickel nitrate (0.88 M) and urea (0.95 M). The solution was heated to 363 K and kept at this temperature for 5 h while continuously bubbling air

through the solution. The block was then drained and the excess solution in the channels was removed using pressurized air. It was subsequently dried in a microwave oven and calcined in air at a heating rate of 10 K/min up to 723 K where it was kept for 2 h.

2.3. Testing of catalysts

Pre-reduced nickel on alumina monolithic catalysts were tested in the hydrogenation of benzaldehyde to benzyl alcohol. Experiments were performed in a semi-batch gradientless reactor with internal recirculation of the reaction mixture (see Figure 1).

A glass holder containing the monolithic catalyst was placed in the coaxial draft tube. By rotation of the stirrer the mixture was forced to flow upwards

through the annular space between the draft tube and the vessel wall. The mixture flowed back downward through the monolith.

The experiments were performed in the temperature range of 390 to 450 K and pressure range of 11 to 21 bara. Hydrogen was supplied at the same rate as it was consumed. At regular intervals samples of the reaction mixture were withdrawn for GC-analysis.

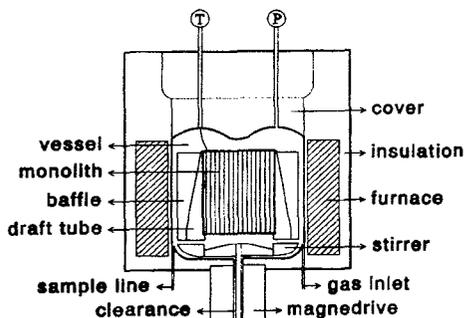


Figure 1. Schematic representation of the reactor.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Alumina-washcoating

The characteristics of the various sols used are summarized in Table 1 [2]. SOL- I gave a high alumina loading and a good quality of the washcoat layer. However, the low porosity of the layer excluded it from being used as a catalyst carrier. SOL-1U and SOL-1H represented a compromise. Though the adhesion of the alumina to the monolithic support was slightly lower compared to SOL-1, the alumina loading was reasonable and the washcoat layer was highly porous. Washcoating using SOL-1U appeared to be a good choice. The sol was stable and the alumina loading was acceptable.

PL-13

A number of washcoating experiments using SOL-1U were performed. Up to a certain point the amount of washcoated alumina increased with the aluminium concentration in the sol. Thereafter, the viscosity of the sol became too high to be used for washcoating.

Table 1. Comparison of aluminium sols and the corresponding washcoat layers.

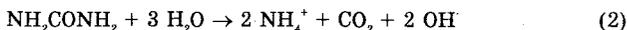
Al Sol	1	1U	1H
Al ₂ O ₃ (wt%)	10.67	7.85	5.3
S _{mono} (m ² /g)	1.6	8.1	9.1
S _{alum} (m ² /g Al ₂ O ₃)	15.0	103.2	171.6
Quality ^a	+++	++	++
Stability ^b	months	month	hours

^a Adhesion of the washcoat layer to the monolith.

^b Time that the sol could be stored without being gelled.

3.2. Nickel loading

A long reaction time (5 h) was necessary because of the low rate of urea decomposition:



Due to the decomposition of urea and the equilibria between NH₃, CO₂ and water, the pH increased to a fixed value of 6.1.

Nickel was deposited as nickel hydroxide, which was anchored by reaction with the surface OH-groups of the alumina-washcoat layer:



The earlier mentioned buffering of the solution might facilitate the homogeneous anchoring of nickel hydroxide. Drying in a microwave oven helped maintaining the homogeneous nickel distribution. Nickel hydroxide and nickel oxide have relatively high melting- and boiling-points, implying that they are not volatile and do not redistribute during calcination.

3.3. Testing of catalysts

Typical results of an experiment performed with a nickel on alumina monolithic catalyst are given in Figure 2. The selectivity towards benzyl alcohol (BALC) was very high (>95%) up to about 95% benzaldehyde (BALD) conversion. Thereafter, substantial hydrogenolysis of benzyl alcohol to toluene (TOL) commenced. Clearly, the monolithic catalyst showed a high activity and selectivity.

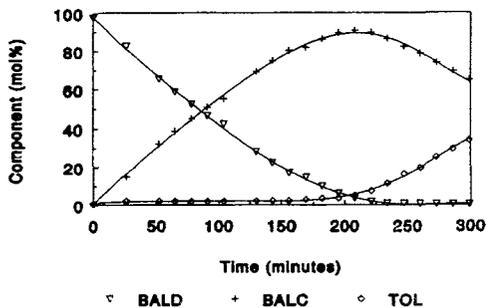


Figure 2. Hydrogenation of benzaldehyde ($T=420$ K, $p=16$ bara).

4. CONCLUSIONS

Various aluminium sols were prepared and used in the washcoating of cordierite monoliths. SOL-1 (resulting from hydrolysis of AlCl_3 and aluminium) was the most stable sol and led to a high alumina loading on the monolithic support. However, the low porosity of the washcoat layer made this sol unsuitable. The alumina-washcoat layers from SOL-1U and SOL-1H (SOL-1 mixed with an aqueous solution of urea or hexamethylenetetramine, respectively) were sufficiently porous. SOL-1U was preferred because of its high stability. The amount of washcoated alumina was found to increase with the aluminium concentration in the sol. When the aluminium concentration was too high the sol was no longer suitable for washcoating because of its high viscosity. Deposition precipitation followed by drying in a microwave oven led to a homogeneous distribution of nickel on the alumina-washcoat layer.

Performance tests of nickel on alumina monolithic catalysts in the hydrogenation of benzaldehyde showed a high selectivity towards benzyl alcohol.

ACKNOWLEDGEMENTS

DSM (Geleen, The Netherlands) and ECN (Petten, The Netherlands) are acknowledged for their support.

REFERENCES

1. A. Cybulski and J.A. Moulijn, *Monoliths in Heterogeneous Catalysis*, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **36**(2), 1994, pp. 179-270.
2. Xu Xiaoding, H. Vonk, A. Cybulski and J.A. Moulijn in *Preprints of the 6th Int. Symp. on Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts*, Louvain-la-Neuve, Belgium, Sept. 1994, Vol. 3, pp. 291-300.

SELECTIVE HYDROGENATION OF STYRENE/1-OCTENE MIXTURES OVER A MONOLITHIC Pd CATALYST

H.A. SMITS, J.A. MOULIJN

Delft University of Technology, Department of Chemical Engineering,
Julianalaan 136, 2628 BL Delft, The Netherlands

and

W.Ch. GLASZ, A. STANKIEWICZ

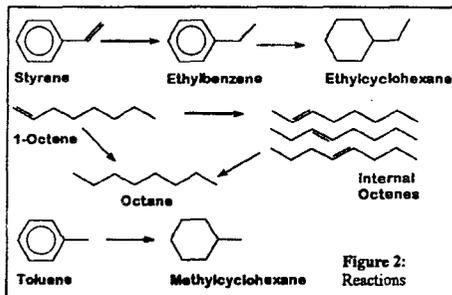
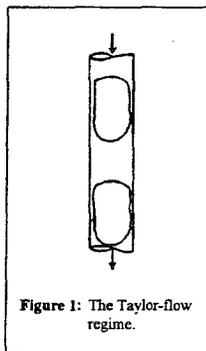
DSM Research, P.O. Box 18, 6160 MD Geleen, The Netherlands

Abstract:

Monolithic catalysts have found wide application in G/S-processes such as automotive emission control and industrial off-gas purification. More recently, monolithic catalysts are being considered for L/G/S-processes such as catalytic hydrogenation. The most important advantages of monolithic reactors over trickle bed reactors are: (1) a much lower pressure drop, (2) a higher external surface to volume ratio (over $2000 \text{ m}^2/\text{m}^3$) and (3) a high effectiveness factor in the presence of fast reactions. A thin and porous catalytic layer, fixed onto the monolithic support, facilitates good internal mass transfer rates, while good external mass transfer characteristics are provided by operation in Taylor-flow regime. This flow regime, which is characterized by an alternate flow of gas and liquid volumes, is shown in Figure 1. The specific mass transfer characteristics make the monolithic reactor an attractive alternative for chemical processes where activity and selectivity are controlled by mass transfer.

In the present study, we have investigated the competitive hydrogenation of styrene and 1-octene in toluene over a monolithic Pd catalyst, with a catalytic layer having a thickness of only 15 microns. The reactor was operated in batch mode (fed-batch with respect to H_2) and operating conditions were in the range of $T=40\text{-}90^\circ\text{C}$ and $P=6\text{-}15$ bara. The liquid-to-gas ratio and the superficial velocity were varied between 1:1 and 1:6 m^3/m^3 and 0.05-0.125 m/s, respectively.

Figure 2 shows the reactions, which may proceed under the conditions listed



above. The two bold arrows mark the desired reactions, while the remaining reactions need to be minimized. It is well-known from literature that a conjugated olefin such as styrene is more strongly adsorbed on Pd than a non-conjugated olefin such as 1-octene (see e.g. lit. [1]). Therefore, it is possible to hydrogenate styrene selectively to ethylbenzene, while 1-octene is partially isomerized to internal olefins (*cis/trans*- 2-, 3-, and 4-octene). The formation of alkylcyclohexanes and octane needs to be prevented as much as possible.

Figure 3 and 4 show the results of a typical experiment. The graphs clearly show that styrene is preferably hydrogenated to ethylbenzene, while 1-octene is isomerized to internal olefins. Only when styrene is depleted, octenes are converted to n-octane at an increased rate. Clearly, adsorption of styrene and octenes is competitive, with styrene showing much stronger adsorption. Formation of alkylcyclohexanes is negligible (always less than 0.2% of the initial quantity).

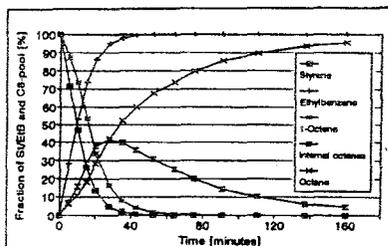


Figure 3: Concentrations vs. time. Concentrations plotted as a percentage of the total quantity of reactants. Experimental conditions: $P = 10$ bara, $T = 323$ K, liquid fraction = 0.5 [-], superficial velocity = 0.10 m/s.

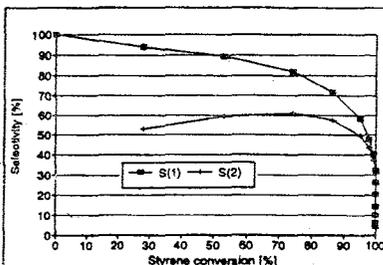


Figure 4: Selectivities. S(1) : selectivity for preserving octenes (as a percentage of the initial quantity), S(2) : selectivity for formation of internal octenes (as a percentage of the initial quantity 1-octene).

The reaction rates observed are comparable to those listed in literature (see e.g. lit. [2] and [3]). The internal mass transfer characteristics were evaluated by means of the Weisz-Prater criterion and showed that internal diffusion limitation was negligible. External diffusion mass transfer of hydrogen, however, was found to be a controlling phenomenon for conversion. Furthermore, results indicate that the liquid distribution was non-uniform. With improved liquid distribution and optimization of process conditions and catalyst, further improvement of reactor performance is expected.

References:

- [1] Hub, S., Hilaire, L., Touroude, R., 'Hydrogenation of But-1-yne and But-1-ene on Palladium Catalysts, Particle Size Effect', Applied Catalysis, 1988, pg. 307-322.
- [2] Mazzarino, I., Baldi, G., 'Liquid Phase Hydrogenation on a Monolithic Catalyst', Recent Trends in Chemical Reaction Engineering, Kulkarni, B.D., Mashelkar, R.A., Sharma, M.M. (Eds.), Vol. 2, 1987, pg. 181-189.
- [3] Mochizuki, S., Matsui, T., 'Selective Hydrogenation and Mass Transfer in a Fixed-Bed Catalytic Reactor with Gas-Liquid Concurrent Upflow', AIChE J., Vol. 25(2), 1976, pg. 904-909.

MONOLITHIC REACTORS FOR THE CATALYTIC PARTIAL OXIDATION OF METHANE TO SYNTHESIS GAS

K. Heitnes, S. Lindberg*, O.A. Rokstad** and A. Holmen

Norwegian Institute of Technology, Trondheim, Norway.

**Present address: Avecon International, Vasa, Finland.*

***SINTEF Applied Chemistry, Trondheim, Norway.*

INTRODUCTION

Commercial processes for the conversion of methane to fuels and chemicals are mainly based on the indirect route via synthesis gas. Synthesis gas is produced from methane by reforming using either steam, and/or oxygen [1,2]. Although the production of synthesis gas is a well-established industrial process, a large incentive exists for the improvement of the process especially in reducing the investment costs of synthesis gas production. Monoliths are of interest in syngas production due to the high surface-to-volume ratio compared to commercial pellets and the low pressure drop [3]. In addition, the reactions take place at high temperatures and only the outer surface area of the catalyst participates.

The present study deals with the feasibility of using Pt, Ni, or Pd impregnated monolithic catalysts in the partial oxidation of methane to synthesis gas.

EXPERIMENTAL

The oxidation experiments were carried out in a conventional flow apparatus using a quartz reactor into which the monolith was placed. The monoliths (Cordierite from Corning, 400 cells/in²) were cut into cylindrical pieces with a diameter of 15 mm and with variable lengths (2-20 mm). The monoliths were either washcoated with alumina and impregnated with the metal salts or the washcoat was impregnated with metal before deposition on the monoliths. After drying, the monoliths were calcined in air.

The experiments were performed at 800-1000 °C. The ratio of CH₄/O₂ in the feed was kept constant and equal to 2 and the feed was diluted with helium or argon. The temperature was measured by a moveable thermocouple placed along the centre channel of the monolith. Conversion and selectivities were obtained by on-line GC analysis of the reactor effluent.

RESULTS

Different preparation methods were used for the Ni and the Pt monoliths. The impregnated monoliths were characterized by H₂ chemisorption and reproducible dispersions were obtained especially for the Ni monoliths. The dispersion for a 1,5 wt% Pt monolith was much higher than obtained for a 5 wt% Ni monolith.

The conversion and the selectivities to CO and H₂ follow very closely the equilibrium values although gas compositions different from equilibrium values could be obtained at extremely low residence times as reported previously [4,5]. The monoliths were also compared with respect to prereduction showing that *in situ* prereduction (H₂ at 600 °C for 1.5h) is an important step in obtaining an active catalyst.

The experiments demonstrated that equilibrium compositions of synthesis gas can be produced at very high space velocities indicating that the use of monolithic catalysts could drastically reduce the necessary catalyst volume. However, the measured temperature profiles show that one of the main problems with these systems are the large temperature gradients which exist in the monolithic reactor. The gradients depend on the temperature and the pressure. The use of monoliths in an autothermal process [1] with a separate burner and a catalyst bed for equilibrating the gas is also discussed.

ACKNOWLEDGEMENT

This work was supported by the Norwegian Research Council.

REFERENCES

- [1] J.R. Rostrup-Nielsen, *Catal. Today* 18 (1993) 305.
- [2] Aa. Solbakken, In: *Natural Gas Conversion*. Eds. A. Holmen, K.-J. Jens and S.Kolboe. Elsevier, Amsterdam, 1991, p.447.
- [3] J.K. Hochmuth, *Appl. Catal. B: Environmental*, 1 (1992) 89.
- [4] K. Heitnes, S. Lindberg, O.A. Rokstad, A. Holmen, *Catal. Today* 21 (1994) 471
- [5] D.A. Hickman and L.D. Schmidt, *J. Catal.* 138 (1992) 267.

**БЛОЧНЫЙ КАТАЛИЗАТОР СОТОВОЙ СТРУКТУРЫ ДЛЯ ВТОРОЙ
СТУПЕНИ ОКИСЛЕНИЯ АММИАКА**

В.И. Ванчурин, Е.А. Бруштейн, Г.М. Семенов, Ли Цзенци,

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

**MONOLITH CATALYST OF HONEYCOMB STRUCTURE FOR THE
SECOND STAGE OF AMMONIA OXIDATION**

V.I. Vanchurin, E.A. Brushtein, G.M. Semenov, Li Zengxi,

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow

Замена слоя зернистого катализатора на регулярную структуру в виде системы параллельных каналов должна привести к существенному улучшению показателей процесса. В частности, выравнивается поле скоростей по сечению аппарата, стабилизируется температурный режим, снижается гидравлическое сопротивление.

Образцы катализатора сотовой структуры готовили путем смешения промышленного катализаторного порошка на основе оксида железа (3) с органическим пластификатором с последующим формованием массы в соты, отгонкой пластификатора и спеканием.

Специальная оснастка, используемая для формования, позволяет получить блоки сотовой структуры в виде квадратных параллелепипедов размером в основании 100x100 мм и высотой до 150 мм. Некоторые геометрические характеристики блоков сведены в таблице.

Таблица

Геометрические характеристики блоков сотовой структуры

N	Размер ячейки, канала, мм	Толщина стенки, мм	Открытая поверх., %	Удельная поверх., м ² /м ³
1	1	0,3	59	2360
2	1,5	0,4	62	1650
3	2	0,4	69	1380
4	3	0,4	77	1020
5	4	0,4	83	830

Для улучшения пластических и механических свойств в ряде случаев в состав формуемой шихты вводили до 10% мас. кордиерита.

Режим отгонки пластификатора и спекания изделий выбран на основе результатов дериватографического, дилатометрического и рентгенофазового анализов. Удаление органической части шихты происходит в интервале температур 330–600 °С. Небольшой экзотермический эффект при 510 °С связан с частичным восстановлением гематита до магнетита за счет крекирования пластификатора. Последующее нагревание приводит к восстановлению фазы гематита в результате окисления магнетита (экзоэффект при 870 °С).

Рентгенограммы образцов сотового и промышленного таблетированного катализаторов оказались идентичными. Во всех образцах идентифицируются фазы гематита и твердый раствор на основе $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Дополнительно, в образцах с добавкой кордиерита представлен также и последний.

В соответствии с дилатометрической кривой при спекании сотовой структуры наблюдаются два эффекта сжатия: при 600 °С и 800 °С. Оба эффекта вызваны спеканием шихты промышленного оксидного катализатора.

Низкотемпературный эффект соответствует обычно наблюдаемому при прокаливании таблетированного катализатора и для последнего он оказывается гораздо значительнее, чем для сотового образца. Изменение

OP-52

вклада этого эффекта сжатия в общее сжатие связано с использованием органического пластификатора при формировании сотового катализатора. В этом случае повышается роль высокотемпературного спекания и термообработка должна быть проведена при более высокой температуре, чем в случае таблетированного катализатора.

Дилатограмма прогрева прокаленного сотового катализатора практически не отличается от дилатограммы для промышленных таблеток, термообработанных до 900-930 °С.

Значения термического коэффициента линейного расширения образца сотового катализатора, спеченного при 900-950 °С, соответствует таковым, обычно определяемым для промышленного катализатора и составляют 1-1,1 $\times 10^{-5}$ град⁻¹.

Благодаря значительной геометрической поверхности катализатор сотовой структуры должен проявлять высокую активность в процессе окисления аммиака, протекающего во внешнедиффузионном режиме. Действительно, испытания на активность катализатора сотовой структуры показали, что он в 2,2 раза производительнее по сравнению с промышленным таблетированным катализатором.

РАЗРАБОТКА БЛОЧНОГО СОРБЕНТА ДЛЯ УЛАВЛИВАНИЯ ПЛАТИНОИДОВ

В.И. Ванчурин, Ли Цзенси, Г.М. Семенов, Е.А. Бруштейн, В.С. Бесков

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

MONOLITHIC SORBENT FOR PLATINUM CAPTURE

V.I. Vanchurin, Li Zengxi, G.M. Semenov, E.A. Brushtein, V.S. Beskov

D. Mendeleev university of chemical technology of Russia, Moscow

Большинство известных сорбентов для улавливания платиноидов имеют зернистую форму, обладают высоким аэродинамическим сопротивлением и гигроскопичностью. Со временем такая масса уплотняется, усиливается неоднородность слоя сорбента, ухудшается газораспределение, увеличиваются потери платиноидов и снижается степень конверсии аммиака. При использовании сорбента сотовой структуры можно ожидать существенного улучшения показателей процесса. Одним из способов модифицирования кордиеритного носителя с целью придания ему сорбционной способности к платиноидам является введение в его состав оксида кальция и других компонентов, активных в данном процессе.

Приготовление сотовых сорбентов на основе оксида кальция и его соединений проводили путем смешения карбоната кальция с формуемой шихтой, либо пропиткой исходного кордиеритного носителя плавом или раствором нитрата кальция. В первом случае шихту готовили из порошков кордиерита, карбоната кальция и пластификатора в соотношении 3:1:1. Блочную сотовую структуру формовали на гидравлическом прессе с использованием специальной прессформы, позволяющей получить крупноформатные образцы, пронизанные рядом однонаправленных каналов.

ОР-53

Отгонку пластификатора проводили в муфельной печи, при постепенном повышении температуры до 300-400 °С и выдержке в течении 3-4 ч.

Использование метода пропитки носителя раствором или расплавом нитрата кальция позволило ввести в его состав до 8,7-9,8% мас. оксида кальция.

Температура спекания выбрана на основании результатов термического и дилатометрического анализов.

В соответствии с дилатометрической кривой спекание сотовой структуры начинается при 700 °С, а максимальная скорость изменения линейных размеров достигается при температуре 850 °С. Этой же температуре соответствует максимальная скорость разложения карбоната кальция. По окончании разложения карбоната скорость изменения линейных размеров приближается к нулю. Дальнейший подъем температуры приводит к образованию в составе блочного сорбента фазы моноалюмината кальция и скорость изменения линейных размеров начинает снова возрастать. При температуре 950 °С она достигает максимального значения.

Для оценки термостабильности полученного сотового сорбента определяли значения температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) в зависимости от температуры. В изученном интервале температур (200-900 °С) ТКЛР составил $(4-4,5) \times 10^{-6}$ град⁻¹. Для сравнения в тех же условиях испытания образец кордиерита показал $2,5 \times 10^{-6}$ град⁻¹.

Для промышленных испытаний сотового сорбента были приготовлены 4 крупноформатных блока 75x75 мм, высотой 20 мм, с каналами квадратного сечения 3x3 мм и толщиной стенки между ними 0,7 мм.

Промышленные испытания блочного сорбента были осуществлены на А/О "Воскресенские Минудобрения" в цехе производства слабой азотной кислоты. После двух месяцев эксплуатации образцы анализировали на содержание в них драгметаллов. Измерения проводили методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии в сочетании с микрорентгеноспектральным анализом.

Усредненные данные анализов проб, сканированных вдоль каналов сотового сорбента, сведены в таблицу:

образец	содержание компонентов, % масс.				
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	CoO	Pt
исходный	66,0	27,0	5,6	1,4	-
после испытания	66,0	27,0	5,3	0,9	0,8

Таким образом, результаты промышленных испытаний показали возможность получения на основе кордиеритовой керамики сорбента платины сотовой структуры.

ПРИМЕНЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ БЛОКОВ В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ

О.Н.Бакланова, В.К.Дуплякин, В.В.Шим, В.Ю.Давыдова, Г.В.Плаксин, В.К.Варенцов*

Филиал института катализа СО РАН, г. Омск, Россия

*Институт химии твердого тела и минерального сырья СО РАН, г.Новосибирск, Россия

CARBON MONOLITHS FOR ELECTROCHEMICAL PROCESS

O.N.Baklanova, V.K.Davydova, V.V.Shim, G.V.Plaksin, V.K.Varentsov *

Omsk Branch of the Borekov Institute of Catalysis SB RAS, Omsk, Russia

*Institute of Chemistry of Solids, Novosibirsk, Russia

Проблема электродных материалов является одной из ключевых в прикладной электрохимии, в связи с чем в последние годы при создании эффективных и высокопродуктивных электролизеров широкое распространение получили трехмерные проточные электроды, изготавливаемые из углеродных волокон, ткани или войлока.

Учитывая вышеизложенное, были проведены исследования по созданию принципиально новых электрохимических технологий с использованием в качестве трехмерного электрода углеродных блоков. Высокая электропроводность ($3-5 \text{ См} \times \text{см}^{-1}$) материала и развитая регулярная геометрическая поверхность изделия (64 ячейки на 1 см^2) обуславливают эффективную работу электрохимических реакторов при использовании в качестве проточного электрода блоков сотовой структуры.

Полученные результаты показали, что реакционная поверхность блоков, т.е. поверхность, доступная для электрохимических процессов, в 20-50 раз больше габаритной.

Были проведены испытания по извлечению Pt^{2+} и Cu^{2+} из разбавленных растворов и показано, что содержание металлов в растворе после двукратного прохождения через катод снижается в 2-3 раза.

Сравнение электрохимических процессов извлечения металлов из разбавленных растворов при использовании в качестве катода углеродного блока с аналогичными процессами извлечения на плоском катоде показало, что блочные углеродные катоды обеспечивают интенсификацию электрохимического процесса в 20-50 раз, а также осаждение значительного количества металла на единицу веса электрода (5-10 кг Cu на 1 кг материала).

**УГЛЕРОДНЫЕ СОРБЕНТЫ ИЗ БУРОГО УГЛЯ И ЛИГНИНА ДЛЯ
ОЧИСТКИ ВЫБРОСОВ**

Щипко М.Л., Кузнецов Б.Н., Бакланова О.Н.*, Дуплякин В.К.*

Институт химии природного органического сырья СО РАН, г. Красноярск

*Омский филиал Института катализа СО РАН, г. Омск

**CARBONECEOUS SORBENTS FROM LIGNITE AND LIGNIN FOR
POLLUTION CONTROL**

Shchipko M.L., Kuznetsov B.N., Baklanova O.N.* and Duplyakin V.K.*

Institute of Chemistry of Natural Organic Materials Siberian Division of Russian Academy of Sciences, Krasnoyarsk, Russia

*Branch of the Institute of Catalysis Siberian Division of Russian Academy of Sciences, Omsk, Russia

Исследовалась возможность получения формованных углеродных сорбентов на основе канско-ачинского бурого угля и гидролизного лигнина. Это сырьё в измельчённом виде подвергалось термической обработке в псевдоожиженном слое мартеновского шлака. Полученные высокопористые порошки формовались в виде черенков, таблеток и трубок. В качестве связующего использовались: коксующийся уголь и нефтяной пек. Формованные полуфабрикаты подвергались дополнительной термообработке и активации водяным паром. Основные характеристики образцов до и после термической обработки в псевдоожиженном слое при 790-850°C и времени контакта около 0,1 с представлены в таблице 1.

Таблица 1.

Характеристики	Бурый уголь		Гидролизный лигнин	
	исходный	полукокс	исходный	полукокс
Влажность, %	14,6	0,5	23,4	1,1
Содержание золы, %	6,3	13,6	2,7	6,6
Содержание летучих веществ, %	40,8	9,3	48,7	13,4
Общая пористость, см ³ /г	0,21	0,42	0,36	1,84
Удельная поверхность, м ² /г	6,7	188	2,2	365
Сорбционная активность по йоду, %	9	34	16	59
Сорбционная активность по метиленовому голубому, мг/г	4	98	18	142

При пиролизе измельчённого сырья в кипящем слое каталитически активного шлака скорость выделения летучих веществ из частиц сырья превышает скорость их диффузии из объёма частиц к поверхности. Внутри частиц создаётся избыточ-

ОР-55

ное давление, которое способствует формированию пористой структуры полукокса, получаемого из бурого угля или лигнина.

Полукокс бурого угля смешивали с коксующимся углем при содержании последнего - 10, 15 и 20%. Смесь измельчали в барабанной мельнице 30 минут и затем загружали в прессформу. Прессформы нагревали до 850 °С в течение 30-35 минут с выдержкой при конечной температуре 30 минут. Из-за расширения угольной смеси давление в прессформе при термообработке составляло 10-18 МПа (в зависимости от содержания коксующегося угля). После охлаждения до комнатной температуры изделия извлекали из прессформы и затем активировали водяным паром при варьируемом времени обработки. Установлено, что оптимальное время активации составляет 20 минут. Полученные в этом режиме сорбенты имеют удельную поверхность 460 м²/г, общую пористость - 0,44 см³/г и прочность 32 кг/см². Более длительная активация при незначительном увеличении показателей по удельной поверхности и пористости приводит к резкому снижению прочности образцов.

Полукоксы из гидролизного лигнина и нефтяной пек измельчались до размера частиц менее 0,25 мм. Содержание пека в смеси варьировалось от 5 до 30%. Из полученных смесей были приготовлены пластические пасты. В качестве технологического связующего использовались водные растворы полимеров с добавлением поверхностноактивных веществ. Готовая паста экструдировалась через фильеры диаметром 3-5 мм на плунжерном прессе при скорости движения пуансона не менее 5 мм/с. Полученные черенки сушились. Затем их карбонизовали во вращающемся барабане при температуре 800 °С в течение 30 минут. Скорость подъема температуры 7-8 °С/мин.

Показано, что увеличение содержания пека в смеси с 5 до 20% повышает механическую прочность конечного продукта более чем в 2 раза. При дальнейшем увеличении содержания связующего наблюдалось расслоение пасты в процессе экструзии и миграция жидкой дисперсной среды к стенкам фильеры. Увеличение содержания связующего сопровождается снижением удельной поверхности образцов от 317 до 245 м²/г и сорбционной ёмкости по метиленовому голубому от 65 до 20 мг/г.

Активация водяным паром по методике, описанной выше, позволяет увеличить сорбционную активность полученных черенков по метиленовому голубому примерно в 3 раза. Вместе с тем, она приводит к существенному снижению прочности образцов. Выбор конкретных рецептур и условий обработки образцов зависит от требований к конечному продукту.

ОБ ОДНОМ СПОСОБЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДИОКСИДА СЕРЫ С МАТЕРИАЛОМ БЛОЧНО-СОТОВОГО КАТАЛИЗАТОРА

Витвицкий А.И., Юрченко Э.Н., Кузькина М.В.
Российский научный центр "Прикладная химия",
Санкт-Петербург

A STUDY OF SO₂ INTERACTION WITH MONOLITH HONEYCOMB CATALYST

A.I. Vitvitskii, E.N. Yurchenko, M.V. Kuzkina
RSC "Applied Chemistry", St. Petersburg, Russia

Блочно-сотовые катализаторы (БСК) применяются для очистки выхлопных газов котельных и ТЭЦ. Это определяет условия их эксплуатации - при 350-450°C в окислительной среде, часто при наличии диоксида серы. Поскольку экспериментальных данных по сорбции SO₂ в условиях, приближенных к катализу, в настоящее время нет, получение их и стало задачей исследования с применением оригинального проточного метода.

В качестве объекта исследования использовали порошки катализатора БСК с площадью удельной поверхности 40 м²/г, диоксида титана (107 м²/г), бентонитовой глины (43 м²/г) и пропи- таный сульфованадиллом (VOSO₄) порошок диоксида титана (40 м²/г). Размер частиц использованных порошков менее 50 мкм, все образцы перед испытаниями прокалены 6 часов при 450°C.

Схема проточной установки, созданной на базе хроматографа ЛММ и использованной для исследования равновесной сорбции SO₂, показана на рис.1.

В качестве газа-носителя используют воздух с точкой росы минус 50°C, скорость подачи газа 24 см³/мин, избыточное давление газа на входе менее 100 мм вод.ст.; ток детектора 50 мА. Газ-носитель после маностата и реометра через кран (1) попадает в сравнительную камеру детектора (3), затем через кран (4) в адсорбер (5) с исследуемым образцом, после него через кран-дозатор (7) в рабочую камеру детектора (3) и в атмосферу. Газ-сорбат, в качестве которого использовали смесь диоксида серы с воздухом при содержании SO₂ 4,4 % мол., непрерывно пропускают через кран (2). Краны (1) и (2) позволяют пропускать через систему большую дозу газа-сорбата, объем которой определяется длиной коммуникаций между кранами (1) и (2) и в наших опытах составляет 19,7 см³. Кран (4) позволяет пропускать газ-носитель (а с ним и большую дозу сорбата), минуя адсорбер

(5) с исследуемым образцом. Кран-дозатор (7) позволяет подавать в рабочую камеру детектора (3) известный объем стопроцентного газа-сорбата для калибровки хроматографических пиков.

При прохождении дозы газовой смеси SO_2 +воздух объемом $19,7 \text{ см}^3$ через сравнительную и рабочую камеру детектора, минуя адсорбер (5) на бумаге потенциометра выписываются два вытянутых почти прямоугольных хроматографических пика (скорость ленты 120 мм/мин) в разные стороны от нулевой линии (рис.2). При прохождении той же дозы через исследуемый образец (масса образцов около 50 мг) поглощаемую часть дозы (заштрихованная область на рис.2) измеряют сравнением площадей соответствующих пиков, причем хемосорбция завершилась менее, чем за 25 сек. Температуры сорбции ($20\text{--}450^\circ\text{C}$) обеспечивают электропечь (6, рис.1).

Изобары, полученные при исследовании равновесной сорбции SO_2 , для TiO_2 и глины проходят через максимум соответственно при 200 и 300°C , для TiO_2 , пропитанного VOSO_4 , - через минимум (поглощение SO_2 в интервале $100\text{--}300^\circ\text{C}$ практически отсутствует). Для БСК величина равновесной сорбции SO_2 при повышении температуры от 20 до 200°C возрастает, при $200\text{--}400^\circ\text{C}$ практически остается постоянной, при 450°C превышает монослойное заполнение.

При интерпретации изобар, получаемых на вакуумных установках, восходящую ветвь кривых (повышение количества сорбата с повышением $T_{\text{сорб}}$) обычно объясняют активированной хемосорбцией. Экспериментальная проверка кинетики хемосорбции SO_2 на БСК не подтвердила традиционную гипотезу.

Возможность кинетических исследований видна уже по рис.2, ибо заштрихованная часть кривой позволяет построить интегральную и дифференциальную кривую поглощения, а также дает информацию о среднем давлении SO_2 в каждый момент сорбции. Для более точных кинетических измерений проводилось сравнение площадей двух больших доз сорбата, последовательно пропускаемых через исследуемый образец. Проведенными экспериментами установлено, что на БСК и на его компонентах скорость изотермической сорбции SO_2 ($da/d\tau$ - моль/г.с) описывается уравнением типа

$$da/d\tau = K.p.(a_p - a),$$

где K - константа скорости при $T_{\text{сорб}}$, $(\text{с.Па})^{-1}$; p - среднее парциальное давление SO_2 , Па; a_p и a - равновесное и текущее количество сорбированного SO_2 , моль/г.

Для БСК оказалось, что величина K остается практически постоянной в интервале 20-400°C, то есть энергия активации процесса хемосорбции SO_2 равна нулю. Подобное возможно, если в акте хемосорбции тепловой эффект образования новых связей компенсирует разрываемые. При температуре БСК 450°C изменяется вид кинетического уравнения, а количество поглощаемого SO_2 может значительно превышать монослойное покрытие вплоть до образования объемных химических соединений. Результаты спектрального анализа образующихся структур позволяют предполагать протекание при 450°C химических реакций типа



Зафиксированное повышение валентности ванадия при сорбции SO_2 в окислительной среде может привести к повышению каталитической активности БСК в процессах окисления.

Поскольку хемосорбция SO_2 на металлах реализуется через промежуточные атомы кислорода, то подвижность образующегося агломерата кислород- SO_2 может определять величину равновесной хемосорбции SO_2 . С повышением температуры концентрация слабо связанного с поверхностью сорбента кислорода уменьшается, что приводит к возрастанию равновесной величины сорбции SO_2 . В вакуумных установках этот эффект при уменьшении $T_{\text{сорб}}$ необратим, так как в системе нет кислорода.

Таким образом, разработанный метод позволяет количественно исследовать как равновесную сорбцию SO_2 на различных материалах, так и ее кинетику.

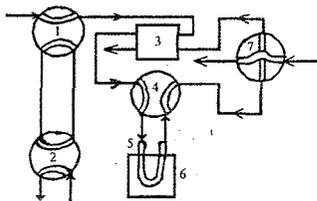


Рис.1

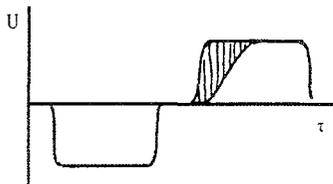


Рис. 2

**Исследование сорбции микроорганизмов и белков на сотовых
монолитах и их композиционной основе**

Андреева И.С., Закабунин А.И., Баранник Г.Б.*[†], Симаков А.В.*[†], Кирчанов А.А.*[†]

*Государственный научный центр вирусологии и биотехнологии "Вектор".
Новосибирск, Россия*

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

**Microorganisms and enzymes immobilization on honeycomb composite
monoliths**

Andreeva I.S., Zakabunin A.I., Barannik G.B.*[†], Simakov A.V.*[†], Kirchanov A.A.*[†]

State Research Center of Virology and Biotechnology "Vector", Novosibirsk, Russia

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

Применение монолитов сотовой структуры в биохимических реакциях, таких как иммобилизация и специфическая адсорбция, в последнее время привлекает внимание многих исследователей.

В настоящей работе исследована сорбция клеток *E.coli* металлохелатным методом на сотовых монолитах, полученных на основе диоксида титана. В качестве модели сотового монолита использовали цилиндрический монолит, изготовленный из TiO_2 ($S=16m^2/g$) методом экструзионного формования, диаметр монолита 12 мм, размер канала 0.8×0.8 мм, толщина стенки 0.3 мм. Для сравнения бактериальные клетки сорбировали на диоксид титана в виде порошка и гранул. Показано, что оптическая плотность суспензии клеток (10^9 кл/мл) после экспозиции с сорбентами в полной, минимальной питательной среде или в физиологическом растворе в течение 2 ч уменьшилась примерно до 1/2 от исходной, что свидетельствовало о связывании клеток всеми типами сорбентов на основе TiO_2 .

Исследована токсичность изучаемых сорбентов по отношению к клеткам E.coli. Показано, что вокруг апплицированных сорбентов на поверхности твердой питательной среды, засеянной кишечной палочкой, не обнаружено зон лизиса. Существенное изменение морфологии клеток также отсутствует. Аналогичные результаты получены при инкубировании клеток совместно с сорбентами в жидких полной и минимальной питательных средах и в физиологическом растворе (37°C, 20 ч).

На примере сорбции диоксидом титана панкреатической РНКазы и папаина показана возможность изменения специфичности взаимодействия сорбента с белковыми лигандами. Модификация поверхности TiO_2 соединением меди(II) уменьшала связывание ферментов. По-видимому, $Cu(II)$ может координировать преимущественно со сравнительно редкими остатками гистидина, цистеина и триптофана и в меньшей степени тирозина и лизина, в то время как $Ti(IV)$ координирует со свободными гидроксильными группами серина и треонина, фенольным гидроксилом тирозина, свободными карбосильными группами кислых аминокислот, свободными сульфгидрилами цистеина и ϵ -аминогруппой лизина.

Обсуждается возможность использования полученных результатов для создания новых реакторов для биотехнологических процессов на основе монолитов сотовой структуры.

Керамические монолиты с покрытием TiO_2 для фотокаталитической очистки газов

Баранник Г.Б., Снегуренко О.И., Савинов Е.Н., Воронцов В.А.,
Н.А. Рудина

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

The TiO_2 -ceramic monoliths for photocatalytic purification of gases

G.B.Barannik, O.I.Snegurenko, E.N.Savinov, A.V.Vorontsov, N.A.Rudina

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

Глубокое гетерогенное фотокаталитическое окисление паров органических растворителей - новое перспективное направление для решения экологических задач. Этот процесс происходит на диоксиде титана при комнатной температуре и атмосферном давлении[1]. Наиболее подходящей формой для фотокатализатора может служить сотовая структура, для которой характерны высокая геометрическая поверхность единицы объема и малое сопротивление воздушному потоку. Целью настоящей работы явилось приготовление сотового фотокатализатора на основе диоксида титана с определенными свойствами для практического осуществления процесса фотокаталитического окисления воздухом паров органических веществ[2].

Катализатор готовили нанесением порошка диоксида титана на заранее подготовленную керамическую матрицу. Способ приготовления представляет собой модификацию методов приготовления монолитов со вторичным алюмооксидным носителем[3] и нанесенных перовскитных ячеистых катализаторов[4]. В работе использовали блоки из кордиеритовой керамики со следующими характеристиками: размеры блока- 50 x 90 x 15 мм; каналы квадратного сечения 1 x 1 мм; толщина стенки 0,25 мм. Был взят порошок диоксида титана марки 'Hombikat UV 100'(100% анатаз, производство фирмы "Sachtleben Chemic

GmbH", ФРГ). Керамический носитель предварительно выщелачивали 2% водным раствором HF заданное время, затем промывали водой и высушивали. Далее готовили суспензию порошка TiO_2 , которую с помощью связующих наносили на керамическую матрицу. В дальнейшем образец высушивали под ИК-лампой и прокаливали на воздухе при 450°C при медленном подъеме температуры. Повторяя процедуру несколько раз, можно регулировать толщину слоя наносимого диоксида титана. В результате на образцах керамических блоков сотовой структуры было получено достаточно однородное механически прочное покрытие из диоксида титана. Толщина слоя составила 100 - 125 мкм. Следует отметить, что условия нанесения и термообработки слоя не вносили заметных изменений в свойства исходного фотокаталитически активного порошка TiO_2 .

Фотокаталитическое окисление паров ацетона, этанола и диэтилового эфира воздухом проводили в специальном реакторе[2]. Воздух с парами растворителей продували через сотовый фотокатализатор, освещенный ультрафиолетовым светом ртутной лампы. Было показано, что полученный сотовый фотокатализатор в составе специального устройства позволяет проводить полное и достаточно эффективное фотокаталитическое окисление малых концентраций токсичных органических соединений и может быть использован на практике для очистки воздуха.

Литература

1. K.I.Zamaraev, M.I.Khramov, V.N.Parmon//Catal.Rev.- Sci. Eng.,1994,v.36,p.617
2. A.V.Vorontsov, G.B.Barannik, O.I.Snegurenko, E.N.Savinov, V.N.Parmon// in press
3. C.D.Keith et al.,U.S. 3,565,830 (1971)
4. O.Podyacheva, A.Ketov, Z.Ismagilov, V.Ushakov, A.Bos, H.Veringa, Proc. 1 World Congress Env.Cat.,Pisa, Italy, 1995, p.599-602.

Porous alumina ceramics as a support of catalysts and membranes.

Z.R.Ismagilov, R.A.Shkrabina, A.A.Kirchanov, N.A.Koryabkina,
H.Veringa*, P.Pex*.

Borсков Institute of Catalysis, Novosibirsk, Russia.

** ECN, Petten, The Netherlands.*

Пористая керамика на основе оксида алюминия как носитель катализаторов и мембран

З.Р.Исмагилов, Р.А.Шкрабина, А.А.Кирчанов, Н.А.Корябкина,
Х.Веринга*, П.Пекс*.

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

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

Alumina is widely used as a material for the preparation of granulated catalyst support. Also for many years aluminas are applied as supports for membranes .

The pore structure of membrane support materials used as catalysts is one of the most important characteristics, and the preparation of ceramics with required properties is the most important problem to be solved.

The known route for obtaining the pore structure - burning out organic additives - does not allow modification of the pore structure over a wide range and, for instance, to produce ceramics (calcinated at high temperature) with the pore diameters of 150÷1000Å .

The goal of this work is the development of a preparation technique of alumina ceramics as single tubes and multihole structure with the required pore structure.

Studies are carried out in the following directions:

- study of the oxide /hydroxide aluminium materials with the different physical-chemical properties (precursors);
- preparation of masses (from precursors) with rheological properties suitable for extrusion;
- study of the influence of the extrusion mass compositions (ratio between initial components in these masses) and thermal conditions on the pore structure of alumina ceramics;
- preparation of porous alumina as single tubes (ST) and multihole structure (MHS) and their characterization

It is shown, that for the preparation of the extrusion masses, it is possible to use (instead of burning out organic compounds) aluminium hydroxide as a binder agent.

It is also established, that by variation of the ratio between the binder (aluminium hydroxide) and the main alumina component (α -Al₂O₃) in the extrusion masses and thermal conditions, a well defined pore structure can be prepared.

The results obtained extend the possibilities of pore structure control compared to the chemical method of burning out of organics.

The properties of the samples prepared as single tubes and multihole structure (with monomodal distribution of pore size) are given in the Table. The photograph of these samples is presented in the Figure.

Table. *Properties of ceramic samples (single tubes and multihole structure). **

N ^o of samples	S _{BET} , m ² /g	D _{av} , mkm	V _{tot} , cm ³ /g	P _{av} , kg/cm ²	Porosity, %	Size and shape of samples, mm
1.	2,9	0,18	0,13	-	35	single tubes d _{out} = 4,3; d _{inn} = 2,0; L = 100÷150.
2.	5,3	0,12	0,17	7,5	40	--
3.	10	0,09	0,26	12	51	--
4.	2,5	0,12	0,16	210	40	MHS d _{out} = 50; d _{inn} = 1,0; L = 50÷100.
5.	6,8	0,07	0,12	-	33	--

*) Thermal treatment conditions of samples were the same (final temperature 1200°C).



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

**ПОВЫШЕНИЕ ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТИ АЛЮМООКСИДНОЙ КЕРАМИКИ
МОДИФИЦИРОВАНИЕМ ИОНАМИ ЛАНТАНА ДЛЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ
БЛОЧНЫХ НОСИТЕЛЕЙ**

В.А.Ушаков, Н.А.Корябкина, Р.А.Шкрабина, З.Р.Исмагилов

*Государственный научный центр Российской Федерации
"Институт катализа им. Г.К.Борескова СО РАН" Новосибирск, Россия*

MODIFICATION OF ALUMINA CERAMICS BY La IONS

V.A.USHAKOV, N.A.KORYABKINA, R.A.SHKRABINA, Z.R.ISMAGILOV

*State research center of Russia
"Boreskov Institute of Catalysis SB RAS",
Novosibirsk, Russia*

Термическая стабильность, сохранение удельной поверхности и каталитической активности являются важными показателями для керамических блочных катализаторов, работающих в условиях высоких температур.

Керамические блочные носители обладают низкой удельной поверхностью, поскольку их получение связано с термообработкой при высоких температурах. Для развития поверхности используют метод нанесения вторичного покрытия, наиболее распространенным материалом для приготовления которого является оксид алюминия, обычно гамма модификации. Для повышения термической стабильности такого покрытия, определяющего термическую стабильность блочного носителя в целом, используется прием химического модифицирования путем введения элементов - стабилизаторов, тормозящих фазовые превращения, и, соответственно, сохраняющих удельную поверхность вторичного покрытия.

Целью настоящей работы являлось изучение формирования фазового состава оксида алюминия при модифицировании его ионами лантана в области температур до 1573К. Было рассмотрено влияние природы исходного алюмооксидного материала (γ или $\gamma+\chi$), концентрации (от 2 до 12% вес. La_2O_3) и способа введения лантана.

Показано, что при температурах ниже 1273К наблюдается последовательное формирование переходных форм оксида алюминия. При этом с увеличением концентрации введенного лантана усиливается стабилизация более низкотемпературной формы. Этот эффект связывается нами с образованием высокодисперсного и разупорядоченного твердого раствора лантана с соответствующей формой оксида алюминия. Показано также, что образующийся алюминат лантана не оказывает стабилизирующего действия. При температурах выше 1273К формируется гексаалюминат лантана $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$. Источником его формирования является как низкотемпера-

турный твердый раствор, так и алюминат лантана. Когда формирование гексаалюмината завершено (все введенные ионы лантана находятся в этом соединении), стабилизирующий эффект прекращается и весь оставшийся оксид алюминия существует только в форме α -оксида.

Стабилизация переходных форм оксида алюминия обеспечивает соответственно и стабилизацию поверхности. В таблице представлены некоторые характеристики изученных образцов.

№ обр.	% вес. La_2O_3	Фазовый состав	$S_{уд.}$ м ² /г
1273К			
1	0	($\alpha + \Theta$)	80
2	5	($\gamma + \delta$)* + LaAlO_3	105
3	12	($\gamma + \delta$)* + LaAlO_3	85
1473К			
4	0	(α)	9
5	5	($\alpha + \Theta$)* + LaAlO_3 + $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$	25
6	12	($\alpha + \Theta$)* + LaAlO_3 + $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$	25
1573К			
7	0	(α)	6
8	5	(α) + LaAlO_3 + $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$	7
9	12	(α) + LaAlO_3 + $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$	10

*) - твердый раствор лантана с соответствующей формой оксида алюминия.

Таким образом, представленные результаты указывают, что модифицированные соединениями лантана оксид алюминия можно использовать как в качестве вторичного покрытия для приготовления термически стабильных блочных катализаторов, так и в качестве основного материала для изготовления керамических блочных носителей.

ОР-62

**Технология каталитической очистки сероводородсодержащих газов
на блочных катализаторах сотовой структуры**

Ф.Р.Исмагилов, С.Р.Хайрулин, З.Р.Исмагилов, Г.Б.Баранник, П.Г.Навалихин**,
Ю.М.Максименко**, Г.Ф.Добрынин****

ГНИЦ "Институт катализа им. Г.К.Борескова", г. Новосибирск

*Уфимский технологический институт сервиса, г. Уфа

**АО "Ново-Уфимский НПЗ"

***АО "Элиз", г. Пермь

**The technology of catalytic purification of hydrogen sulfide
containing gases over honeycomb monolith catalysts**

F. R. Ismagilov, S. R. Khairulin, Z. R. Ismagilov, G. B. Barannik,
P. G. Navalikhin**, Yu. M. Maksimenko**, G. F. Dobrynin****

SRC "Boreskov Institute of Catalysis", Novosibirsk

*Technological Institute of Service, Ufa

**Join-stock company "Novo Ufimskii Refinery"

***Join-stock company "Eliz", Perm

Высокие токсичные и коррозионные свойства сероводорода определяют необходимость создания новых и усовершенствования существующих процессов переработки газов содержащих сероводород. Наиболее распространенным вариантом переработки является сорбционное выделение сероводорода из газа с последующим превращением сероводорода в элементарную серу. В последние годы возрастает доля промышленно освоенных методов, основанных на прямом гетерогенно - каталитическом окислении сероводорода непосредственно в составе технологических газов (природные, попутные нефтяные газы, газовые потоки, отходящие после различных технологических процессов).

В докладе сообщается об опыте и особенностях проектирования и эксплуатации установок переработки сероводородсодержащих газов путем окисления до серы с применением блочных катализаторов сотовой структуры. Использование блочных катализаторов сотовой структуры в этом процессе обосновано результатами многочисленных пилотных испытаний на различных объектах. Испытания показали, что применение каталитических систем именно такой геометрической формы позволяют в максимальной степени сохранить

характеристики очищаемых газов (избыточное давление для природных и нефтяных газов) и отказаться от применения специальных нагнетательных устройств при очистке хвостовых газовых потоков.

В основу для проектирования положены научно-технические решения разработанные в Институте катализа им. Г.К.Борескова СО РАН.

Объекты для проектирования были выбраны исходя из потребностей промышленных предприятий и практически охватывают основные направления добычи и переработки сернистых нефтей и газов.

Проект для Ухтинского ГПЗ включает стадию этаноламиновой очистки попутного газа с получением "кислого" газа 7-8% H_2S (расход до 1000 nm^3) и последующим каталитическим окислением его в две ступени. Проектом предполагается использование в составе установки блочного железоксидного катализатора марки ИК-44.

Проекты для Оренбургского, Максимовского (Уфимский район) нефтяных месторождений представляют собой комплекс, состоящий из блока отделения жидкой фракции нефти и каталитической очистки газов сепарации. Учитывая, что концентрация сероводорода в газах не превышает 3% об., запроектирована одна ступень каталитического окисления сероводорода на блочном железоксидном катализаторе в элементарную серу.

И наконец важным направлением проектирования является очистка хвостовых газов Клауса. Проект для АО "Ново-Уфимский НПЗ" доведен до промышленного использования.

В докладе приводятся результаты опытно-промышленного пробега и обсуждаются аспекты проектирования, касающиеся надежности и безопасности проектируемых установок.

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 РОССИИ9

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. Шныш, 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. Сморгыо

ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ БЛОЧНЫХ ЯЧЕЙСТЫХ 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

PL-3 Max.R. Montierth DESIGN PARAMETERS OF THE HONEYCOMB SUBSTRATE FOR CATALYTIC CONVERTERS	30
PL-4 Uwe Zink PERFORMANCE CHARACTERISTICS OF CATALYTIC CONVERTERS WITH CERAMIC AND METAL SUBSTRATES	31
OP-9 Н.М. Попова, Н.А. Антонова, А.К. Умбеткалиев СОВМЕСТНАЯ АДОРБЦИЯ И РЕАКЦИЯ SO ₂ и O ₂ НА Pt-Ru-Ce/(γ+θ)- Al ₂ O ₃ КАТАЛИЗАТОРЕ КОМПЛЕКСНОЙ ОЧИСТКИ ВЫХЛОПНЫХ ГАЗОВ АВТОТРАНСПОРТА	32
OP-10 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
OP-11 А.И. Пятничко, А.А. Денисов, А.Г. Охачкин, И.Н. Голуб, А.А. Шамрай ОЧИСТКА ВЫБРОСНЫХ ГАЗОВ БЕНЗИНОВЫХ ДВС ОТ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА И УГЛЕВОДОРОДОВ НА БЛОЧНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ, ПРОМОТИРОВАННЫХ МИКРОДОБАВКАМИ ДИОКСИДА ПАЛЛАДИЯ	36
Моделирование процессов на блочных катализаторах Modelling of processes on monolith catalysts	
PL-5 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
OP-12 Gianpiero Groppi and Enrico Tronconi CONTINUOUS MODELS OF MONOLITH CATALYSTS WITH CHANNEL- CHANNEL INTERACTIONS	46
OP-13 В.С. Бесков, А.В. Беспалов ОРГАНИЗОВАННЫЙ ПРОЦЕСС В ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ НА ОСНОВЕ БЛОЧНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ СОТОВОЙ СТРУКТУРЫ	50
OP-14 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 (Volative 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. Галавов, 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. Исунова,
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 МУСОРΟΣЖИГАТЕЛЬНЫХ 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.Е. 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. Barannik
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. Лувин
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. Лувин
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

Content	
Оглавление	120

Part II

Селективное каталитическое восстановление оксидов азота Selective catalytic reduction of 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
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 NO_x ABATEMENT IN
LEAN EXHAUST CONDITIONS..... 139

ОР-39 М.Г. Марценюк-Кухарук, В.А. Остапук, С.Н. Орлик, А.Д. Терещенко, И.Ф. Миронюк 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 _x 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 АДсорбЦИОННЫЕ 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 ₂ НА СВОЙСТВА БЛОЧНЫХ V-W-Ti-O - КАТАЛИЗАТОРОВ СЕЛЕКТИВНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКСИДОВ АЗОТА АММИАКОМ	165

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

ОР-56 А.И. Витвицкий, Э.Н. Юрченко, М.В. Кузькина ОБ ОДНОМ СПОСОБЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДИОКСИДА СЕРЫ С МАТЕРИАЛОМ БЛОЧНО-СОТОВОГО КАТАЛИЗАТОРА	195
ОР-57 И.С. Андреева, А.И. Закабунин, Г.Б. Баранник, А.В. Симаков, А.А. Кирчанов ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИИ МИКРООРГАНИЗМОВ И БЕЛКОВ НА СОТОВЫХ МОНОЛИТАХ И ИХ КОМПОЗИЦИОННОЙ ОСНОВЕ	198
ОР-58 Г.Б. Баранник, О.И. Снегуренко, Е.Н. Савинов, А.В. Воронцов КЕРАМИЧЕСКИЕ МОНОЛИТЫ С ПОКРЫТИЕМ TiO_2 ДЛЯ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ ГАЗОВ	200
ОР-59 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
ОР-61 В.А. Ушаков, Н.А. Корябкина, Р.А. Шкрабина, З.Р. Исмагилов ПОВЫШЕНИЕ ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТИ АЛЮМООКСИДНОЙ КЕРАМИКИ МОДИФИЦИРОВАНИЕМ ИОНАМИ ЛАНТАНА ДЛЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ БЛОЧНЫХ НОСИТЕЛЕЙ	204
ОР-62 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
Content	
Оглавление	208

International Seminar "Monolith honeycomb supports and catalysts"

Editor: Professor Zinfer 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 60x84/16

Печ.л. 13,6

Заказ № 180

Тираж 300

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

Отсканировано и обработано в издательском отделе
Института катализа СО РАН
<http://catalysis.ru/>
Новосибирск-2015