

Ш. А. ГИЛЬМУНДИНОВ, Л. Р. САСЫКОВА, А. М. НАЛИБАЕВА, В. Н. БУНИН

## ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ $\text{SO}_2$ В ПРОЦЕССЕ ОЧИСТКИ ВЫХЛОПНЫХ ГАЗОВ

Изучено влияние  $\text{SO}_2$ , добавленного в газовую смесь  $\text{NO} + \text{C}_x\text{H}_y$ , на эффективность блочных алюмоплатиновых катализаторов очистки выхлопных газов. Проведены работы по включению в состав носителя модифицированного природного клиноптиолита Чанканайского месторождения и высококремнеземного цеолита ZSM-5 с модулем 30. Установлено, что введение катионов Ni и Co в H-формы клиноптиолита приводит к получению активных сероустойчивых блочных катализаторов селективного восстановления оксидов азота углеводородами. Разработаны кобальт и никель-марганцевые катализаторы, устойчивые к отравлению водяным паром и соединениям серы.

Для процессов очистки выбросов движущихся источников загрязнения отmonoоксида углерода, оксидов азота эффективно используются катализаторы, содержащие благородные металлы (в частности, платину, палладий), нанесенные на блочные носители; причиной снижения активности катализаторов в таких процессах в основном является накопление сернистых соединений [1,2].

Целью настоящей работы является изучение отравляющего влияния  $\text{SO}_2$ , одного из активных катализических ядов, в процессах очистки выхлопных газов и получение активных и сероустойчивых катализаторов селективного восстановления оксидов азота углеводородами.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ранее нами было изучено влияние  $\text{SO}_2$  с концентрацией 0,034%, добавленного в газовую смесь  $\text{NO} + \text{C}_x\text{H}_y$ , на блочных алюмоплатиновых катализаторах и установлено, что эффект торможения реакции  $\text{SO}_2$  проявляется как в присутствии кислорода, так и в его отсутствии.

Для выяснения причин снижения активности катализаторов в настоящей работе нами были прове-

дены исследования свежеприготовленного и отработанного (после длительных испытаний в течение 50 ч) катализаторов методом РФЭС. В спектрах проработавшего катализатора удалось обнаружить появление интенсивных полос, характерных для 2-р-электронов серы, концентрация которой сопоставима с концентрацией активного металла [3,4]. Замечено, что эффект торможения реакции  $\text{SO}_2$  проявляется как в присутствии кислорода, так и в его отсутствии.

В целях получения активных и сероустойчивых катализаторов селективного восстановления оксидов азота углеводородами проведены работы по включению в состав носителя модифицированного природного клиноптиолита Чанканайского месторождения и высококремнеземного цеолита ZSM-5 с модулем 30.

Химический состав исходной клиноптиолитодержащей породы (вес. %) :  $\text{SiO}_2$  – 65;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 6;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 4;  $\text{Na}_2\text{O}$  – 0,3;  $\text{K}_2\text{O}$  – 0,5.

Модификация исходного образца клиноптиолита включала следующие стадии: кислотную обработку образцов 0,25–5,0 н. растворами серной кислоты в целях их декатионирования иdealюми-

нирования в течение 3 ч при температуре 100 °C и соотношении твердой и жидкой фаз 1:10, отмывку образцов дистиллированной водой и обработку 0,2 н. раствором хлористого аммония с последующим прокаливанием их при температуре 550 °C в течение 4 часов в атмосфере воздуха.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены температурные зависимости конверсии NO на H-формах образцов клиноптилолита и цеолита ZSM-5, при модифицировании которых использована серная кислота, в сравнении с неактивированным образцом 5.

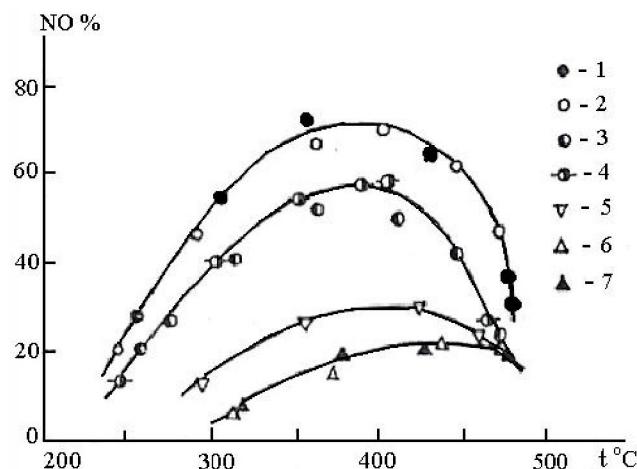


Рис. 1. Температурные зависимости конверсии NO при СКВ пропан-бутаном на модифицированном природном клиноптилолите серной кислотой.

Образцы: 1 – обработанный 0,5 н.; 4–2,5 н.; 3–3,0 н.; 5 – не активированный серной кислотой; 6 – ZSM-5; 7 – активированный 0,5 н. HCl

Установлено, что максимальную активность при восстановлении NO –CH<sub>3</sub>- углеводородами проявили предварительно активированные образцы. Более того, эти образцы оказались более устойчивыми к действию диоксида серы, и их активность в присут-

ствии SO<sub>2</sub> в реакционной смеси даже несколько выше, чем в его отсутствие.

Из сравнения активности H-формы предварительно активированных катализаторов (рис. 2) видно, что существует зависимость между концентра-

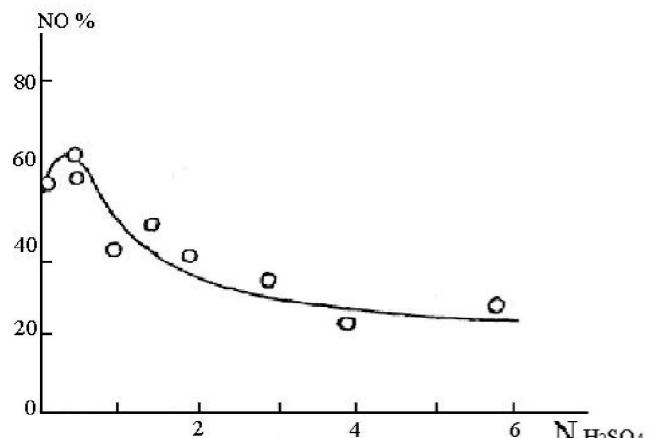


Рис. 2. Зависимость конверсии NO до N<sub>2</sub> при 400 °C на предварительно активированных H-формах природного клиноптилолита от концентрации серной кислоты

цией H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, используемой для модифицирования, и активностью полученного катализатора в СКВ-процессе. Максимальную активность демонстрировали H-формы природного клиноптилолита, в процессе модификации которого использовали 0,25–0,5 н. растворы серной кислоты.

В табл. 1 приведены данные о кислотных свойствах образцов клиноптилолита, полученных методом термопрограммированной десорбции аммиака. Как видно, модификация более разбавленной кислотой (0,25–0,5 н.) приводит к увеличению концентрации сильных кислотных центров, при этом увеличивается активность этих образцов в СКВ-процессе.

Результаты эмиссионного спектрального анализа образцов, обработанных серной кислотой различной концентрации, показали разную степень dealюминирования, т. е. снижение суммарной концентра-

Таблица 1. Кислотные свойства природного клиноптилолита, модифицированного серной кислотой различной концентрации

Образец (обработка серной кислотой)	Концентрация кислотных центров, ммоль/г			Активность в СКВ NO-C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub> , %
	240-250 °C	450-570 °C	Суммарная концентрация	
HM	0,57	0,42	0,99	24
HM (0,50)	0,63 (0,77)	0,53 (0,56)	1,16 (1,33)	70
HM (2,50)	0,65	0,55	1,20	48
HM (6,00)	0,38	0,25	0,63	25

Таблица 2. Влияние условий модифицирования на активность H-формы природного клиноптиолита в СКВ-процессе

Концентрация серной кислоты	Степеньdealюминирования, %	Степень превращения NO, % (dealюминированные образцы)	Степень превращения NO, % (активированные образцы)
6,0	38,5	12,5	25
2,0	31,1	30	43
1,0	23,2	38	42
0,5	13,7	46	70
0,25	5,9	-	62

ции кислотных центров связано с существенным уменьшением содержания  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в клиноптиолите, обработанном серной кислотой.

Из табл. 2 видно, что активность H-формы образцов природного клиноптиолита, при модифицировании которого использовали растворы серной кислоты различной концентрации, прямо пропорционально увеличивает активность катализатора с уменьшением концентрации серной кислоты.

При модифицировании вторичного носителя клиноптиолитом H-формы железо- и кобальтсодержащими компонентами наблюдается постоянство активности этих катализаторов в реакционных смесях с  $\text{SO}_2$  при восстановлении NO.

Таким образом, разработаны кобальт и никель-марганцевые катализаторы, устойчивые к отравлению соединениями серы. Установлено, что введение катионов Ni и Co в H-формы клиноптиолита приводит к получению активных сероустойчивых блочных катализаторов селективного восстановления оксидов азота углеводородами.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Matsumoto S. // Catal. Surv. Jpn. 1997.V. 1. P. 111.
2. Lucena P., Vadillo J.M., Joserna J.J. Compositional mapping of poisoning elements in automobile three-way catalytic converters

by using laser-induced breakdown spectrometry//J.Appl.Spectrosc. 2001. V.55, N3. P. 267-272.

3. Burke N.R., Trimm P.L., Howe R. Cold start vehicle emission control using trapping and catalyst technology. Proceedings. Pt.B. 12<sup>th</sup> Int.Congress on Catalysis, Granada, 2000, July 9-14: Elsevier 2000. P.1451-1456.

4. Gryaznov V., Serov Ju. Greenhouse gases and emissions control by new catalysts free of precious metals. Proceedings. Pt.B. 12<sup>th</sup> Int.Congress on Catalysis, Granada, 2000, July 9-14: Elsevier 2000. P.1583-1588.

#### Резюме

Пайдаланылған газдарды тазартудың блокты алюмо-платиналы катализаторларының тиімділігіне  $\text{NO} + \text{C}_x\text{H}_y$  газды қоспаға қосылған  $\text{SO}_2$ -н әсері зерттелді.

Жоғарыкремнийлі 30-модулді ZSM-5 цеолитін және түрлendірілген Шанқанай кенорнының табиги клиноптилолитін тасымалдағыш құрамына енгізу жұмыстары жүргізілді.

Клиноптилолиттің H-формасына Ni мен Co катиондарын енгізу арқылы көмірсүткөрмен азот тотықтарын талғамды тотықызыданырудың белсенді, құқыртке тұрақты блокты катализаторларын алуға болатындығы тағайындалды.

Құқырт қосылыстарымен және су буымен улануға тұрақты кобальт пен никель-марганецті катализаторлары жасалынды.

Институт органического катализа  
и электрохимии им. Д.В. Сокольского  
МОН РК, г. Алматы

Поступила 6.03.2006 г.