

## Каталитическая очистка газовых выбросов от оксидов азота и углерода

Р. И. Кузьмина, В. П. Севостьянов

*РАИСА ИВАНОВНА КУЗЬМИНА — кандидат химических наук, доцент кафедры технической химии и катализа Саратовского государственного университета. Область научных интересов: разработка катализаторов очистки промышленных газовых выбросов и выхлопных газов автотранспорта.*

*ВЛАДИМИР ПЕТРОВИЧ СЕВОСТЬЯНОВ — доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой технической химии и катализа Саратовского государственного университета, заместитель директора по научной работе НИИХимии СГУ. Область научных интересов: теория и практика очистки промышленных газов.*

410026 Саратов, ул. Астраханская, д. 83, корп. 1, СГУ, тел. (8452)51-26-75.

Неуклонное увеличение потребления топлива как в самой энергетике, так и различных отраслях промышленности и на транспорте приводит к росту объема поступающих в атмосферу вредных веществ. При этом энергетика (потребляющая более трети добываемого топлива) представляет собой наиболее крупный источник выбросов в атмосферу твердых частиц (сажа, пыль, зола), оксидов серы  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ , азота  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ , а также (в меньших количествах) оксидов углерода  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ . На долю ТЭС приходится около 60%  $\text{NO}_x$  от общего поступления оксидов азота в атмосферу [1]. Серьезную озабоченность вызывает возрастающая загрязненность атмосферы оксидами углерода ( $\text{CO}_2$  — один из «парниковых» газов).

Уровень загрязнения городов значительно превышает допустимые нормативные пределы за счет вредных веществ, поступающих в атмосферу с выхлопными газами автомобильного транспорта [2].

В настоящее время промышленные установки по очистке дымовых газов действуют в Японии, Германии и США. В России же ни на одной из ТЭС не проводится глубокая очистка газовых выбросов и тем более не осуществляется на практике очистка выхлопных газов автотранспорта.

В настоящей статье, касающейся проблем экологической защиты воздушной среды и экологического катализа, представлены данные по созданию металлических каталитических систем, предназначенных для процессов обезвреживания газовых выбросов от продуктов горения, в частности, в выхлопных газах транспорта.

### Существующие катализаторы и процессы нейтрализации оксидов азота и углерода

Процесс очистки газовых выбросов может быть основан на адсорбционном, абсорбционном и каталитическом методах. Наиболее эффективным инструментом обезвреживания загрязняющих веществ до уровня предельно допустимых концентраций являются каталитические реакции. Каталитический метод предпочтителен и с экономической точки зрения.

Так, для денитрификации отходящих газов ТЭС разработаны каталитические процессы высокотемпературного и селективного восстановления с использованием высокоактивных катализаторов [3]. Первый процесс протекает в бескислородной среде, второй — осуществ-

ляется при взаимодействии восстановителя, чаще всего аммиака, с  $\text{NO}_x$  в присутствии кислорода.

Надо отметить, что каталитический процесс нейтрализации продуктов горения протекает, как правило, при температуре выше  $300^\circ\text{C}$  и при малых временах контакта, что связано с большими скоростями потока промышленных выбросов и отработанных газов двигателей внутреннего сгорания [1, 4]. Соответственно к катализаторам очистки газов предъявляются весьма жесткие требования — высокая активность и избирательность каталитического действия, термостабильность, устойчивость к действию ядов, высокая механическая прочность, большая теплопроводность. Катализаторы не должны быть потенциально опасными, а их производство не должно привносить дополнительное загрязнение в окружающую среду [5, 6].

В настоящее время все большее распространение получают насыпные (гранулированные) и монокаталитические многокомпонентные каталитические системы, содержащие активные металлы на различных носителях. В качестве активного компонента используют один или несколько металлов:  $\text{Mn}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{V}$ ,  $\text{Mo}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Ce}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{W}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Sn}$ ,  $\text{Au}$ ,  $\text{Pt}$ ,  $\text{Pd}$ ,  $\text{Rh}$  и  $\text{Ir}$  [7—12].

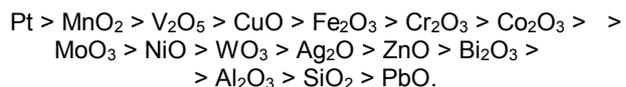
Существующие методы каталитической очистки газовых выбросов от оксидов азота основаны на восстановлении  $\text{NO}_x$  такими соединениями как аммиак, углеводороды, монооксид углерода и др. Для практического использования в этом процессе пригодны только те катализаторы, которые сохраняют свою активность в присутствии кислорода, являющегося конкурентом  $\text{NO}_x$  при взаимодействии с оксидом углерода. Поэтому большой избыток кислорода резко снижает конверсию  $\text{NO}_x$  [13].

Вместе с тем установлено, что на некоторых катализаторах с увеличением концентрации кислорода возрастает конверсия оксида углерода [14].

Селективное восстановление  $\text{NO}_x$  монооксидом углерода в окислительной среде достигается с участием  $\text{Ir}$ ,  $\text{Pt}$ ,  $\text{Pd}$ ,  $\text{Rh}$ , нанесенных на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [15]. Монооксид углерода селективно восстанавливает оксиды азота также на биметаллических  $\text{Pt-Ru}$ ,  $\text{Pd-Ag}$ ,  $\text{Pd-Cr}$ ,  $\text{Pt-Rh}$ -катализаторах [16, 17].

В качестве катализаторов селективного восстановления оксидов азота испытаны оксиды ванадия, хрома, цинка, железа, меди, марганца, никеля, кобальта, мо-

либдена и др. Каталитическая активность их при 200—350 °С снижается в ряду [18]:



В практике дожигания вредных веществ часто используют оксидные и металлические катализаторы, отработанные в целевых промышленных процессах — алюмоплатиновые катализаторы риформинга и изомеризации, палладиевые катализаторы гидрирования, оксидные хромсодержащие катализаторы конверсии метана и монооксида углерода (НТК-4, СТК-1-7, ГИПХ-105). Однако следует иметь в виду, что эти катализаторы содержат соединения хрома (значительная их часть представлена  $\text{Cr}^{6+}$ ), что делает опасным использование данных катализаторов в экологических целях.

Проведено изучение восстановления NO метаном и пропаном в присутствии избытка кислорода на каталитических композициях, представляющих собой механические смеси известных промышленных катализаторов [19, 25, 26]. Каталитическая система МК1(3) — механическая смесь промышленных катализаторов, Ni-Cr-оксидного и НТК-10-1 — показала высокую активность в процессе комплексной очистки газов от NO,  $\text{CH}_4$  и CO. Степень превращения указанных компонентов составила соответственно 73, 99 и 99% в интервале температур 400—490 °С.

Вообще в последнее время много внимания уделяется разработке новых каталитических систем для селективного восстановления  $\text{NO}_x$  углеводородами и, прежде всего, метаном [20—24]. При проведении процесса восстановления оксидов азота метаном на Co-, Mn-, Ni-цеолитных катализаторах при температуре 400—450 °С и соотношении  $\text{CH}_4 : \text{O}_2 = 0,05$  конверсия  $\text{NO}_x$  составила 50% [20, 22], что считается хорошим результатом, так как реакция в этом случае протекает в условиях значительного избытка кислорода. Зависимость конверсии  $\text{NO}_x$  от концентрации метана имеет вид «кривой насыщения» [22]. Показано, что с повышением температуры более 450 °С вклад реакции окисления  $\text{CH}_4$  на цеолитном катализаторе Ga-H-ZSM-5 не велик (конверсия метана составляет около 32%). Напротив, на катализаторах Co-H-ZSM-5 и Cu-H-ZSM-5 при температуре выше 500 °С протекает в основном реакция окисления метана до диоксида углерода и воды (конверсия метана составляет более 99%).

Методом термопрограммированной десорбции установлено [25], что катализатор Ga-H-ZSM-5 не адсорбирует кислород, но адсорбирует метан, а катализатор Cu-H-ZSM-5, напротив, адсорбирует кислород, который реагирует с углеводородами.

Изучение влияния кислорода на процесс восстановления оксидов азота метаном на цеолитах при 450 °С показало [20], что конверсия NO при добавлении кислорода составляет 47—50%, а в отсутствие его лишь 10%. Степень же превращения  $\text{N}_2\text{O}$  не зависит от концентрации кислорода в газовой смеси. При одновременном добавлении NO и  $\text{CH}_4$  в газовый поток, конверсия  $\text{N}_2\text{O}$  значительно снижается. По мнению авторов, реакции разложения  $\text{N}_2\text{O}$  и окисления метана проходят на одних и тех же центрах катализатора.

В [26] проведено изучение процесса восстановления оксида азота NO метаном в интервале 580—680 °С на оксидных катализаторах: MgO, Li/MgO. Установлено, что

литий оказывает промотирующий эффект, но он мало зависит от концентрации лития в катализаторе.

Перспективными считаются блочные катализаторы и системы, не содержащие благородных металлов [27]. Блочные катализаторы сотовой структуры (ячеистое строение с параллельными каналами определенной геометрии и с тонкими разделяющими стенками между ними) обладают рядом уникальных свойств: значительная однородность геометрической структуры, максимальное соотношение поверхности к объему, низкое гидравлическое сопротивление, а также высокая механическая прочность и термостабильность. Наиболее оправданно применение блочных катализаторов в процессах с высокими эндотермическими эффектами при малых временах контакта и высоких объемных скоростях реакционных систем. Блочные катализаторы широко используются в практике газовой очистки в западных странах. Известные фирмы «Corning», «Engelhard» (США), «Siemens», «Degussa», «BASF» (Германия), «NGK» (Япония), «Haldor Topsoe» (Дания) и другие производят блочные сотовые носители и катализаторы.

При селективном восстановлении оксидов азота аммиаком применяют оксидный катализатор  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$  в виде гранул или сотовых блоков при 250—400 °С [28]. Промотирующее действие оказывает  $\text{WO}_3$ , а связками служат силикатные добавки. Катализатор фирмы «Shell» может работать при низких температурах (120—350 °С) и объемных скоростях  $40000 \text{ м}^3/\text{м}^3(\text{кат.})\cdot\text{ч}$ . При малом содержании серы в топливе срок службы катализатора достигает 100 тыс. часов (16 лет). Однако реакция окисления  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_3$ , которая протекает после сгорания обычного топлива, приводит к сульфатированию и разрушению катализатора. Кроме того, при избытке аммиака образуется сульфат аммония, осаждающийся на холодных участках технологического оборудования и вызывающий коррозию, а также создающий дополнительное сопротивление газовому потоку.

В качестве носителя блочного ванадийтитанового катализатора сотовой структуры для селективного восстановления  $\text{NO}_x$  аммиаком рекомендована пластическая масса на основе аэросилогеля и огнеупорной глины [29]. Блоки, сформованные из этой массы, механически прочны, устойчивы к спеканию и имеют развитую поверхность. Катализатор отличается высокой устойчивостью к диоксиду серы, а в некоторых случаях  $\text{SO}_2$  даже увеличивает активность созданной системы. Установлено, что  $\text{SO}_2$  повышает кислотность поверхности катализатора, при этом появляются новые центры, характеризующиеся высокой энергией связи аммиака, способствующие благоприятному протеканию целевой реакции. Степень очистки отходящих газов ТЭС от оксидов азота с применением данного катализатора составляет более 80% при скорости газового потока до  $10000 \text{ ч}^{-1}$ .

Как показали кинетические исследования, технологические параметры процесса селективного каталитического восстановления  $\text{NO}_x$  с использованием аммиака в качестве восстановителя, а также окисления  $\text{SO}_2$  на промышленных пластинчатых катализаторах определяются не только собственной активностью катализатора, но и его морфологией и геометрией. В частности, установлено [30], что наиболее эффективный в реакции восстановления  $\text{NO}_x$  пластинчатый катализатор обладает самой низкой собственной активностью. Высокие конверсии  $\text{NO}_x$  в данном случае обусловлены морфологическими особенностями катализатора, а именно, зна-

чительная доля макропор способствует диффузии реагентов внутри блоков, что приводит к существенному повышению эффективности катализатора.

Наметившимся направлением совершенствования катализаторов сотовой структуры является нанесение на поверхность блочных катализаторов активного компонента — вторичного покрытия с последующим его закреплением. Вторичное покрытие позволяет существенно снизить содержание благородных и тяжелых металлов (на единицу объема катализатора) и повысить механическую прочность катализатора. Такая модификация особенно эффективна для катализаторов на керамических носителях, так как они обеспечивают сильное сцепление с вторичным покрытием и повышают устойчивость последнего к истиранию. С использованием этого подхода созданы катализаторы селективного восстановления  $\text{NO}_x$  аммиаком [31]. Их готовят на основе керамических и оксидных блочных носителей сотовой структуры, в качестве активных компонентов применяются оксидные системы (V-Ti-O и Cu-Ti-O) и металлзамещенный цеолит ZSM-5 (Cu/ZSM-5 и Co/ZSM-5). Эти катализаторы при существенно более низком общем содержании тяжелых металлов могут конкурировать с массивными образцами, так как они работают в широком интервале температур, сохраняя при этом свои более высокие прочностные характеристики.

Кроме того, созданы каталитические системы с вторичным термостабильным покрытием, содержащие в качестве активных компонентов Pt и Pd и модифицирующие добавки — катионы Ce, La, Zr, Mg, Si, активные в процессе конверсии метана [32].

Однако надо сказать, что технология нанесения вторичного покрытия на керамический носитель пока еще неудовлетворительна. Оксидное покрытие, повышающее в целом механическую прочность катализатора, само получается недостаточно прочным, что приводит к механическим потерям при эксплуатации, дополнительным затратам металлов и энергии.

Что касается создания вторичных покрытий на металлических поверхностях, то здесь существует больше возможностей. Такую модификацию можно проводить с помощью химических и физических методов синтеза. Химические способы синтеза вторичных покрытий получили наибольшее распространение. Это диффузионное насыщение, нанесение из суспензий и осаждение. Среди физических методов нанесения покрытий на металлические поверхности наибольший интерес представляет плазменное напыление.

Защитный оксидный слой из материалов самого носителя (металла или сплава) может быть получен при высокотемпературной обработке в окислительной атмосфере [33—35] либо путем химического [36] или электрохимического травления [37, 38] поверхности сплава.

Описан блочный катализатор на основе платины, нанесенной на алюмосиликатный носитель сотовой структуры, разработанный для очистки газовых выбросов от CO и органических растворителей [39]. Катализатор изучен в реакциях окисления бутана, CO и метанола, проведены испытания на пилотной установке сжигания органических отходов с псевдоожиженным слоем катализатора. Степень окисления CO при 230—255 °C составляет 98—100%.

В [40] проведено сравнение ячеистых, сотовых и пористых катализаторов. Сотовые материалы, обладающие канално-прямоточной структурой, превосходят ячеистые по ресурсу работы катализаторов. Вместе с тем ячеистые материалы благодаря арочно-лабиринтной макроструктуре имеют более высокий коэффициент внешнего массообмена. Это особенно важно для экологического катализа, когда процесс протекает во внешнедиффузионной области вследствие незначительной концентрации реагирующих веществ. Конкурентоспособность ячеистых катализаторов повышается за счет того, что они обладают более высокой механической прочностью.

Разработка физико-химических основ приготовления катализаторов продолжает оставаться актуальной задачей в области катализа, в том числе экологического [41—47].

### Новые разработки каталитических систем

Ниже представлены результаты наших исследований по созданию блочного катализатора на металлической подложке, таблеточного катализатора, получаемого по методу порошковой металлургии, и нанесенного катализатора, структура которого формируется под воздействием электрогидравлического удара.

Методика приготовления катализатора на чисто металлических носителях включает три стадии, обеспечивающие создание развитой поверхности контакта и формирование активных центров поверхности. Это 1) алитирование носителя, т.е. насыщение алюминием в течение 2 ч при температуре 850 °C, 2) окислительный высокотемпературный (600—700 °C) отжиг в токе воздуха, 3) пропитка водным раствором соли металла — активного компонента (Ni, Cu) с последующим восстановительным отжигом.

В качестве носителя используется нержавеющая крупнопористая сталь ФНС-5 (16,2% масс. Cr, 16,5% Ni, 67,3% Fe, изготавливается методом проката порошка нержавеющей стали марки X18H15-2). Отличительным свойством стали ФНС-5 является ее высокая газопроницаемость [48].

Выбор алюминия в качестве насыщающего материала определяется, во-первых, легкостью образования сплава в системе Al/Fe/Ni/ФНС-5 и, во-вторых, способностью окисляться кислородом воздуха. Метод алитирования позволяет получить покрытие, прочно связанное с металлом-основой. Алитирование проводится из смеси состава 10% (масс.) Al, 88%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 2%  $\text{NH}_4\text{Cl}$  при послышной загрузке этой смеси и подложки в соотношении 1:1.

Удельная поверхность исходного носителя (сталь ФНС-5) составляет 1,5 м<sup>2</sup>/г. После стадии алитирования  $S_{уд}$  уменьшается до 1,4 м<sup>2</sup>/г, что объясняется заполнением поверхности металла алюминием. Последующий окислительный отжиг позволяет увеличить удельную поверхность в 1,6 раза за счет образования на поверхности оксидной пленки. После пропитки раствором соли металла-активатора и восстановительного отжига величина  $S_{уд}$  не изменяется, что говорит об очень небольшой толщине наносимого активного слоя.

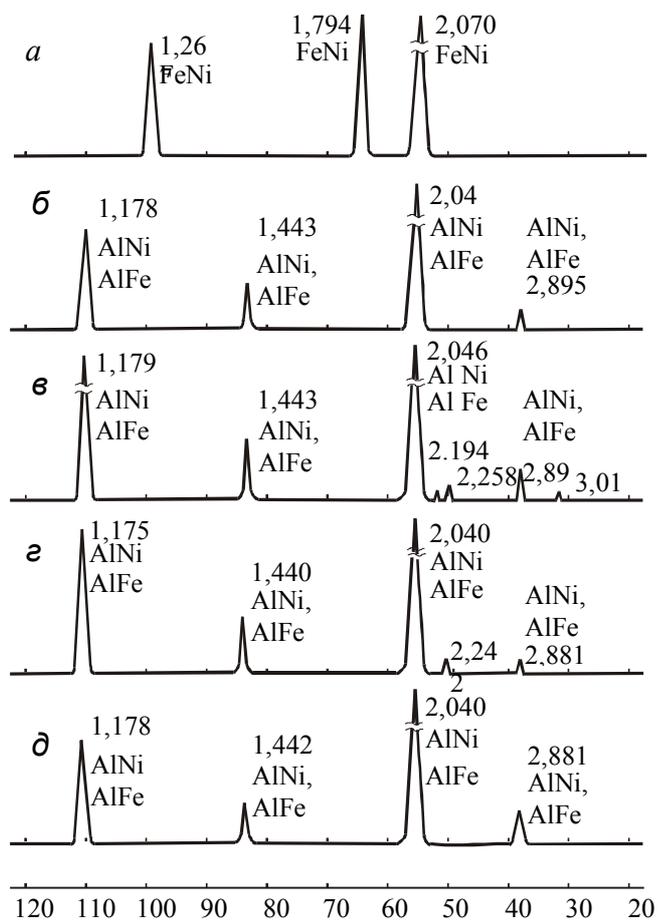


Рис. 1. Дифрактограммы, зарегистрированные на разных стадиях приготовления катализатора Ni,Al/ФНС-5:

а — носитель (сталь ФНС-5); б — после алитирования; в — после окислительного отжига; г — Ni,Al/ФНС-5 после активации в токе водорода; д — катализатор Ni,Al/ФНС-5 после опытной эксплуатации

Поверхностная структура получаемого таким способом блочного катализатора на металлической подложке была исследована на примере образца Ni,Al/ФНС-5.

Постадийный рентгенофазовый анализ образцов катализатора Ni,Al/ФНС-5 (рис. 1) показал наличие на его поверхности интерметаллических соединений FeNi, AlNi, AlFe, две последние фазы формируются на стадии алитирования. Дифрактограммы катализатора после его опытного испытания в процессе очистки газов от NO и CO свидетельствуют, что фазовый состав контакта за период работы катализатора при температуре 500 °C не изменился.

Исследование микроструктуры катализатора (метод электронной микроскопии, рис. 2) показало, что после алитирования поверхность носителя имеет сильно изрытый, бугристый рельеф. В торцевом срезе в поверхностном слое видно ярко выраженное поровое пространство, причем в некоторых местах поры выходят на поверхность, в других — просматривается поверхностный слой с бугристыми вкраплениями.

Основные свойства системы Al/ФНС-5: удельная поверхность 2,2 м<sup>2</sup>/г, теплопроводность 2,4 Вт/(м·К), пористость 32—37%.

Полученный контакт Al/ФНС-5 модифицировали медью и никелем. Активные компоненты вводили мето-

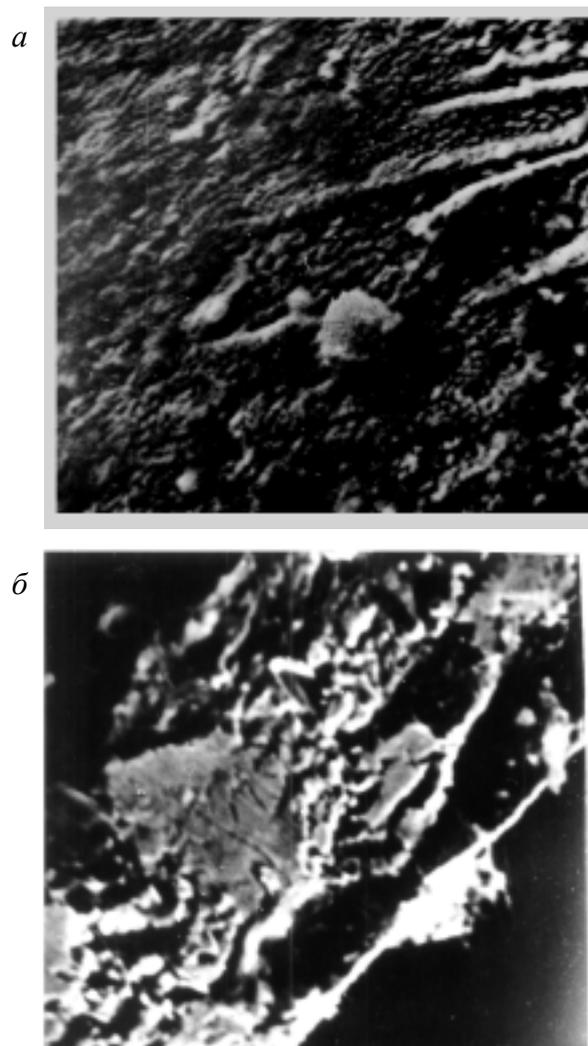


Рис. 2. Микрофотографии поверхности катализатора Ni,Al/ФНС-5 (а) и его торцевого среза (б).

Увеличение в 2500 раз

дом пропитки водными растворами соответствующих солей в количестве 0,3—0,5% (масс.).

Модифицирование выполняли двумя способами: 1) последовательное нанесение меди и никеля на алитированную подложку ФНС-5 с чередованием прокаливания системы (после процедуры нанесения каждого активного компонента) в токе водорода при 350 °C (Кт-1); 2) последовательное нанесение активных компонентов, затем однократная процедура восстановления (Кт-2).

Полученные образцы были испытаны на модельных смесях, содержащих 1,0—1,5% об. NO, 1,5—2,0% CO и небольшие количества (не более 0,1%) N<sub>2</sub>O, NO<sub>2</sub> и O<sub>2</sub>, в интервале температур 250—550 °C и объемной скорости газового потока 1000—10000 ч<sup>-1</sup>. Перед испытаниями образцы катализаторов подвергали термической обработке при 500—600 °C в токе водорода или воздуха (активация).

Установлено, что катализаторы Cu, Ni, Al /ФНС-5 проявляют достаточно высокую активность в процессе комплексной очистки газов от CO и NO<sub>x</sub>. Степень превращения оксидов азота и монооксида углерода увеличивается с повышением температуры и достигает 90%

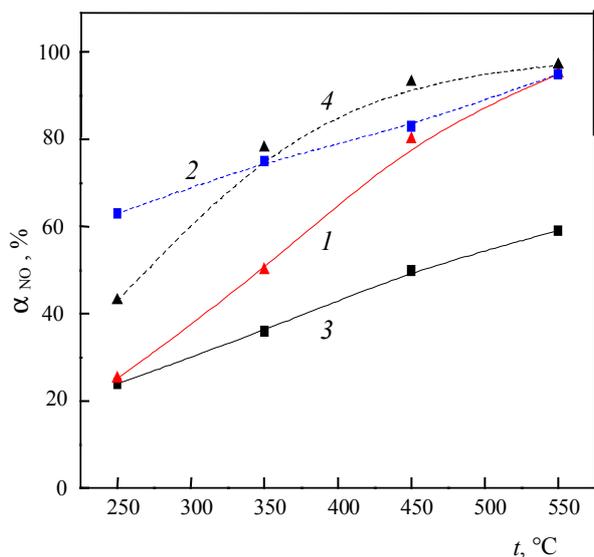


Рис. 3. Зависимость степени превращения NO от температуры на катализаторах с металлическим носителем (сталь ФНС-5):

1, 2 — Kt-1; 3, 4 — Kt-2 (см. текст);  
2, 4 — активация воздухом.

при 400 °С (рис. 3). Если предварительная активация катализатора осуществляется в токе воздуха при 600 °С, то активность контактов значительно увеличивается (рис. 3, кривые 2, 4), что, вероятно, связано с образованием на поверхности катализатора соединений шпинельной структуры ( $\text{NiAlO}_x$ ,  $\text{CuAlO}_x$ ,  $\text{FeAlO}_x$ ), активных в окислительно-восстановительном превращении смеси  $\text{CO} + \text{NO}_x$ . Это подтверждает неоднократно встречающиеся в литературе сообщения [49, 50] о проявлении активности (в процессах дожигания) именно структур типа шпинелей и перовскитов.

В основу методики приготовления таблеточного катализатора положена технология порошковой металлургии, ранее успешно применявшаяся в производстве газового диффузионного электрода химических источников тока. Эта методика включает стадии приготовления исходной шихты, ее прессования в таблетки и спекания [51]. В качестве основы был использован порошок карбонила никеля, в который вводили порообразователь — гидрокарбонат аммония (при спекании шихты он разлагается с образованием газовой фазы) и  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . При спекании шихты при 650—850 °С в атмосфере водорода в течение 2 ч получается композиция никеля с оксидом алюминия. Такая композиция сочетает огнеупорность и твердость керамики с высокой теплопроводностью и электропроводностью металлов. Далее систему модифицировали медью и хромом путем нанесения активных металлов из растворов (10%-ные) соответствующих солей.

Активность таблеточного никелевого катализатора (Al, Ni-блочный), содержащего 20% оксида алюминия и 80% никеля, полученного методом порошковой металлургии, очень высока: при объемной скорости газового потока  $500 \text{ ч}^{-1}$  монооксид углерода восстанавливался на 100% уже при самой низкой из исследованных температур (350—550 °С). Оксид азота NO при 350 °С восстанавливается на 83%, а при 400 °С превращается в нацело.

При введении в газовый поток метана (который обычно присутствует в отходящих газах) активность

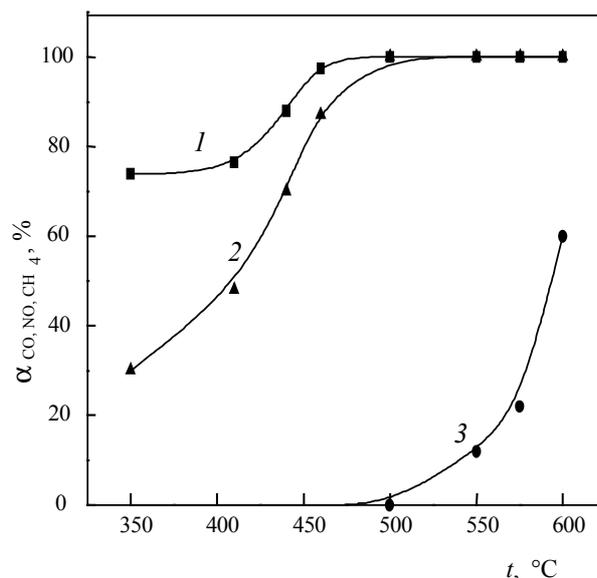


Рис. 4. Зависимость степени превращения CO (1), NO (2) и  $\text{CH}_4$  (3) при их совместном присутствии в газовом потоке на Al, Ni-блочном катализаторе (20% Al, 80% Ni)

катализатора снижается, о чем свидетельствует уменьшение степени превращения оксидов азота и углерода в интервале 350—400 °С (рис. 4). С повышением температуры до 450 °С степень превращения достигает 100%. Окисление метана начинается только при температуре выше 550 °С, при 600 °С степень превращения составляет 60%.

Полученные результаты показывают, что  $\text{CH}_4$  является более слабым восстановителем, чем монооксид углерода в процессах нейтрализации оксидов азота в газовых выбросах.

Таким образом, чисто металлические никельсодержащие катализаторы (Al-Ni-блочный и Cu, Ni, Al/ФНС-5) отличаются высокой активностью в процессе комплексной очистки газовых выбросов ТЭС. Они могут быть использованы в качестве насадки нейтрализаторов отходящих газов.

Что касается катализаторов обезвреживания отработанных газов автотранспорта, то в связи с неравномерной нагрузкой двигателя и соответственно с другой температурой выхлопных газов они должны обладать активностью, проявляемой, начиная с температуры 150—200 °С.

С целью повышения активности катализатора применяют различные методы изменения структуры поверхности и ее состава, проведение которых совмещают с процессом приготовления катализатора. Это механическая активация [52, 53], облучение поверхности и ультразвуковое воздействие [54], обработка в низкотемпературной плазме [55], в зоне тлеющего разряда [56] и воздействие СВЧ-излучения [57].

Практически все эти физические воздействия реализуются в электрогидравлическом эффекте [58]. Суть эффекта заключается в возникновении высокого давления в замкнутом объеме при воздействии на материалы короткоимпульсного (в течение 1—2 мс) высоковольтного (до 30 кВ) электрического импульса.

Нами исследовано влияние электрогидравлического эффекта (или как его называют в прикладном плане — электрогидравлического удара) на активность Cu, Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-катализатора (медь и никель наносили ме-

тодом пропитки  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  растворами ацетата меди и нитрата никеля). Электрогидравлическому удару подвергалась гетерогенная система, включающая водные растворы ацетата натрия и нитрата никеля и носитель  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , на специальной установке [59].

Обработка системы осуществлялась при варьировании межэлектродных промежутков от 1 до 30 мм при рабочем напряжении 25—30 кВ, эффективное время воздействия составляло 1—2 мс. Как было сказано выше, в процессе обработки раствор подвергался комплексному воздействию факторов, сопровождающих гидроудар (ультразвук, кавитационные и ударные волны, магнитное и электрическое воздействие).

Последующие испытания активности полиметаллического алюмоникельмедного катализатора показали высокую активность его в процессе комплексной очистки газов. При объемной скорости газового потока  $8000\text{ ч}^{-1}$  степень окисления СО и восстановления  $\text{NO}_x$  достигает 100% уже при  $150\text{ }^\circ\text{C}$ . Увеличение скорости потока до  $10000\text{ ч}^{-1}$  не приводит к снижению активности катализатора.

Таким образом, обработка алюмоникельмедного катализатора на стадии приготовления его в поле электрогидравлического удара повышает его активность в процессах комплексной очистки газов от оксидов азота и углерода. Воздействие электрогидродинамического удара приводит к снижению температуры, при которой достигается 100%-ная степень превращения СО и  $\text{NO}_x$ , на  $250\text{ }^\circ\text{C}$  по сравнению с реакцией на нанесенных катализаторах, полученных традиционным методом.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Носков А.С., Пай З.П. Технологические методы защиты атмосферы от вредных выбросов на предприятиях энергетики. Новосибирск, СО РАН, ГПНТБ, 1996, с. 156.
- Фролов Ю.Н. Автоматиз. и соврем. технол., 1997, № 7, с. 37.
- Исмаилов З.Р., Керженцев М.А. Ж. Всес. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева, 1990, т. 35, № 1, с. 43—54.
- Трусова Е.А., Цодиков М.В., Сливинский Е.В., Марин В.П. Нефтехимия, 1995, т. 35, № 1, с. 3—24.
- Попова Н.М. Катализаторы очистки газовых выбросов промышленных производств. Алма-Ата: Наука, Каз ССР, 1991, с. 176.
- Попова Н.М. Катализаторы очистки выхлопных газов автотранспорта. Алма-Ата: Наука, Каз ССР, 1987, с. 224.
- Ефремов В.Н., Моисеев М.М., Леонов В.Т. и др. Ж. прикл. химии, 1998, т. 71, вып. 3, с. 427—431.
- Марценюк-Кухарук М.Г., Орлик С.Н., Остапюк В.А. и др. Хим. пром-сть, 1996, № 4, с. 241—245.
- Леонов А.Н., Сморяго О.Л., Ромашко А.Н. и др. Кинетика и катализ, 1998, т. 39, № 5, с. 691—700.
- Юрченко Э.Н., Феофилов А.Е., Малкин А.В. Ж. прикл. химии, 1997, т. 70, вып. 4, с. 608—613.
- Патент РФ № 1815835, 1996.
- Патент РФ № 2054959, 1996; № 2062140, 1996.
- Алхазов Т.Г., Гасан-Заде Г.З. Проблемы кинетики и катализа, 1981, № 18, с. 103—119.
- Алтынбекова К.А., Соколова Л.А., Космамбетова Г.Р. В сб.: Каталитическая очистка газов. Алма-ата: Наука, 1985, ч. IV, с. 7.
- Taylor K.C., Schlater J.C. J. Catal., 1980, № 63, p. 53—71.
- Simon K.I., Balton D.N., Fisher G.B. Ibid., 1994, v. 146, № 2, p. 394—406.
- Hamadoni A.E.L., Bergeret G., Massardier I. e.a. Ibid., 1994, v. 148, № 1, p. 47—55.
- Ефремов В.Н., Моисеев М.М., Леонов В.Т. и др. Ж. прикл. химии, 1998, т. 71, вып. 3, с. 427—431.
- Бурдейная Т.Н., Давыдова М.Н., Глебов Л.С., Третьяков В.Ф. Нефтехимия, 1997, т. 37, № 5, с. 427—430; 1997, т. 37, № 6, с. 504—508.
- Li Y., Armor J.N. Appl. Catal., B: Environ, 1993, v. 2, p. 239—256.
- Li Y., Armor J.N. Ibid., 1993, v. 3, p. 1—11, p. 55—60.
- Haggin I. Chem. and Eng. News, 1993, v. 71, № 15, p. 34.
- Li Y., Armor J.N. J. Catal., 1994, v. 145, № 1, p. 1—9.
- Kikuchi E., Yogo K., Ihara M., Terasaki I. Appl. Catal. B: Environ, 1993, v. 2, p. 1—5.
- Tabata T., Kokitsu M., Okada O. Catal. Lett., 1994, v. 25, № 3—4, p. 393—400.
- Zhang X.K., Walters A. V., Vannice M.A. J. Catal., 1994, v. 146, № 2, p. 568—578.
- Исмаилов З.Р. Хим. пром-сть, 1996, № 4, с. 283—285.
- Крылов О.В. Кинетика и катализ, 1995, т. 36, № 6, с. 936.
- Марценюк-Кухарук М.Г., Орлик С.Н., Остапюк В.А., Орлик В.Н. Хим. пром-сть, 1996, № 4, с. 241—245.
- Беретта А., Орсениго К., Тронкони Э. и др. Кинетика и катализ, 1998, т. 39, № 5, с. 704—706.
- Цикоца Л.Т., Исмаилов З.Р., Шкрабина Р.А. и др. Там же, 1998, т. 39, № 5, с. 661—664.
- Исмаилов З.Р., Шкрабина Р.А., Арендарский Д.А., Шикина Н.В. Там же, 1998, т. 39, № 5, с. 653—665.
- Сокольский Д.В., Попова Н.М., Заботин П.И. Каталитическая очистка отходящих газов химических производств и автотранспорта. Алма-Ата: Наука, Каз. ССР, 1973, с. 176.
- Патент Японии № 53-32892, 1978.
- Патент США № 4277374, 1981.
- Патент Японии № 50-35918, 1975.
- Патент Японии № 50-35512, 1975.
- Авт. свид. СССР № 733717, 1980.
- Исмаилов З.Р., Шкрабина Р.А., Керженцев М.А. и др. Кинетика и катализ, 1998, т. 39, № 5, с. 655—669.
- Леонов А.Н., Сморяго О.Л., Ромашко А.Н., Дечко М.М. Там же, 1998, т. 39, № 5, с. 691—700.
- Ребров Е.В., Симаков А.В., Сазонова Н.Н. и др. Там же, 1998, т. 39, № 5, с. 116—121.
- Патент США № 5204302, 1993.
- Патент США № 3846344, 1974.
- Цырульников П.Г. Хим. пром-сть, 1996, № 4, с. 258—264.
- Молина С.Е., Кузьмина Р.И., Севостьянов В.П., Мухина Л.П. Тез. XV Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Санкт-Петербург, 1998, т. 3, с. 184—185.
- Кузьмина Р.И., Севостьянов В.П., Панина Т.Г. и др. Изв. Академии промышленной экологии, 1998, № 3, с. 85—86.
- Кузьмина Р.И., Севостьянов В.П., Мухина Л.П. Там же, 1999, № 3, с. 80—84.
- Серов Ю.М. Автореф. дис. ... докт. хим. наук. Москва, 1999, с. 58.
- Иванова А.С., Дзисько В.А., Мороз Э.М. Изв. АН СССР, Неорг. матер. материалы, 1986, т. 22, № 1, с. 84—87.
- Авт. свид. СССР № 564877, 1977.
- Авт. свид. СССР № 1589625, 1989.
- Буянов Р.А., Молчанов В.В. Хим. пром-сть, 1996, № 3, с. 152—159.
- Молчанов В.В., Буянов Р.А., Гойдин В.В. Кинетика и катализ, 1998, т. 39, № 3, с. 465—471.
- Гарибян Т.А., Мурадян А.А., Григорян Р.Р. Там же, 1993, т. 34, № 4, с. 742—745.
- Никифоров А.Ю., Костров В.В. Ж. прикл. химии, 1996, т. 69, вып. 3, с. 463—467.
- Гриневиц В.И., Колобова Н.В., Костров В.В. Изв. высш. учеб. заведений. Химия и хим. технология, 1997, т. 40, вып. 5, с. 82—86.
- Федосеев В.И., Аристов Ю.И., Танашев Ю.Ю., Пармон В.Н. Кинетика и катализ, 1996, т. 37, № 6, с. 869—872.
- Юткин Л.А. Электрогидравлический эффект и его применение в промышленности. Л.: Машиностроение, 1988, с. 253.
- Севостьянов В.П., Кузьмина Р.И., Семенов А.Н., Мухина Л.П. В сб.: Теоретические и экспериментальные основы создания нового оборудования. Иваново, 1997, с. 286.