

**ПОЛУЧЕНИЕ Fe, Cu, Co, Cr СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ
ГЛУБОКОГО ОКИСЛЕНИЯ ВРЕДНЫХ ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ CO,
CH₄, CH₃OH НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ ЦЕОЛИТОВ**

Р. Р. ГРИГОРЯН, Л. А. ВАРТИКЯН, Т. А. ГАРИБЯН и А. О. САРГСЯН

Институт химической физики им. А.Б. Налбандяна
НАН Республики Армения, Ереван
Ереванский государственный университет

Поступило 10 II 2006

На основе природных цеолитов-клиноптилолитов Армении Ноемберянского месторождения «Нор Кохб» синтезированы активные, стабильные и селективные металлосодержащие (Cu, Cr, Co, Fe) катализаторы глубокого окисления вредных газовых выбросов CO, CH₄, CH₃OH и их смесей. Установлено, что активность катализаторов зависит от фазового состава, структуры, вида и количества вводимого катиона переходных металлов: (Cu²⁺, Cr³⁺, Co²⁺, Fe³⁺) и метода приготовления. В качестве активного катализатора предложен СоО-клиноптилолит, полученный методом ионного обмена, и СуО-клиноптилолит, полученный методом пропитки с одновременным воздействием ультразвука (УЗ) в ходе приготовления.

Рис. 4, табл. 3, библиографических ссылок 12.

Природные цеолиты в большинстве случаев относятся к типу клиноптилолитов, которые представляют собой минералы с общей формулой (ММ₂)OAl₂O₃nSiO₂ mH₂O, где М – одновалентный катион (Na⁺, K⁺, Li⁺), а М₂ – один из двух валентных катионов (Ca²⁺, Mg²⁺, Ba²⁺). Природа входящих в состав цеолита катионов и их соотношение определяют свойства этого материала, в том числе термостабильность, адсорбционные и каталитические характеристики. Породы разных месторождений по своим физико-химическим свойствам и содержанию основного минерала заметно различаются [1]. Эти различия явно замечены при использовании природных цеолитов в качестве катализаторов превращения углеводородов и других органических соединений [1–6]. Широкие потенциальные возможности цеолитов как катализаторов обусловлены тем, что они имеют молекулярные полости (цеолитные ячейки) и различные каналы, размер которых определяется структурой цеолита. Ячейки и

каналы цеолитов могут, следовательно, «принять» только молекулы определенной величины и геометрии. Известно также, что цеолиты обладают своеобразными адсорбционными, ионно-обменными, каталитическими и другими характеристиками [1–6], которые дают возможность применять их в различных областях.

Внедряя разные переходные металлы в структуру цеолитов в зависимости от типа металлов и их количества, можно создать селективные катализаторы превращения органических соединений. Согласно литературным данным [2–11], катионное модифицирование цеолитов переходными металлами и использование физических (ультразвуковое-УЗ [7], механическое и др.) воздействий в ходе их приготовления дают возможность синтезировать дешевые, активные, стабильные каталитические системы для дезактивации вредных газовых выбросов, что является актуальной и перспективной задачей. Известно, что для дезактивации вредных выбросов каталитические реакции, в частности глубокое окисление [12], являются наиболее надежным методом.

В настоящей работе была поставлена задача исследовать возможность использования в качестве носителя цеолитов Ноемберянского месторождения «Нор Кохб» для синтеза катализаторов, содержащих различные количества переходных металлов Cu, Cr, Co, Fe, для полного окисления CO, CH₄, CH₃OH и их смесей.

Экспериментальная часть

Химический (табл. 1) и рентгенофазовый (рис. 1а) анализы отобранных образцов цеолитов (по 6-и образцам) показали, что в цеолитах "Нор Кохб" основной минерал клиноптилолит (65-85%), из других минералов присутствуют кварц (5-10%), монтмориллонит (4%), полевои шпат (1-2%) и другие [8].

Таблица 1

Средний химический состав клиноптилолита Ноемберянского месторождения "Нор Кохб" (вес. %)

SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	H ₂ O	SO ₃	Другие
67,11	0,20	11,69	1,43	0,36	1,28	5,48	0,79	2,22	0,13	3,01	0,1	7,58
67,53	0,10	11,49	0,91	0,35	0,97	2,52	1,83	2,17	–	4,42	0,45	7,67

Количество вредных примесей (фтор, мышьяк, свинец, ртуть и др.) менее 10⁻⁴%. Как видно из таблицы, молярные отношения SiO₂/Al₂O₃ составляют 9,7–10. По данным рентгенофазового анализа (рис.1), преобладающим минералом является клиноптилолит с характерными для него следующими рефlekсами d₍₀₂₀₎–8,93–9,01; d₍₂₀₀₎–7,9; d₍₂₀₁₎–6,7–6,8; d₍₁₃₁₎–3,97–3,99; d₍₁₅₁₎–2,97 [8].

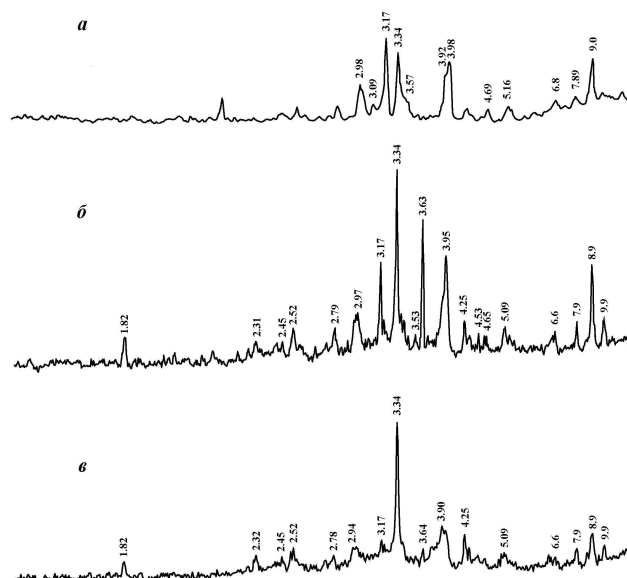


Рис. 1. РФА: (1а) – исходного образца клиноптилолита, (1б) – образца CuO- клиноптилолит до реакции и (1в) – CuO-клиноптилолит после реакции.

Клиноптилолит отличается от других цеолитов своей термо- и кислотной устойчивостью и до температур 973-990К не подвергается фазовым изменениям. Для синтеза катализаторов была использована фракция цеолита 50-70 мкм, величина удельной поверхности – 28-30 м²/г. На базе вышеописанного цеолита – клиноптилолита были синтезированы катализаторы, содержащие различные количества металлов (Cu, Cr, Co, Fe). При синтезе использовались следующие водорастворимые соли металлов: Cu(NO₃)₂·6H₂O, CrCl₃·6H₂O, Co(NO₃)₂·6H₂O и Fe(CH₃COO)₃.

Катализаторы были приготовлены следующими методами:

1. Ионный обмен. Ионный обмен образцов клиноптилолита был проведен в термостатических условиях при температуре 353К в стеклянных сосудах. Время химической обработки от 2 до 4 ч. Количество вводимого металла регулировалось временем обработки и концентрацией раствора соответствующей соли. После обработки раствор подвергался фильтрации, промывке порошка и сушке при 383К.

2. Пропитка. Для приготовления нанесенных катализаторов с заданным количеством металла (Cu, Cr, Co, Fe) определенное количество водного раствора соли соответствующего металла прибавлялось к определенному количеству клиноптилолита. Полученная суспензия оставлялась в течение 24 ч в атмосфере воздуха при комнатной температуре, периодически встряхивалась, затем сушилась при 383К.

3. Пропитка с одновременным УЗ воздействием. Другая порция суспензии (метод 2) подвергалась УЗ воздействию при комнатной температуре в течение

60 мин [7] на установке “УЗДН-2Т” при частоте 22 КГц, затем сушилась при 393К.

Порошки, полученные тремя способами, отжигались при 623К в атмосфере воздуха в течение 3 ч, затем из них были приготовлены таблетки (вес – 1 г, диаметр – 2 см, толщина – 0,15 см). Количества оксида металла в синтезированных катализаторах, определенных атомно-адсорбционным методом на установке “ААС-30” (вес. %) приведены ниже:

а) ионный обмен: CuO – 1,92; 3,2; 3,87; 4,57; CoO – 1,5; 3,9; 6,18; Cr₂O₃ – 2,5; 3,1; 4,56; Fe₂O₃ – 1,8; 2,6; 3,4;

б) пропитка: CuO – 1,2; 2,045; 3,8; CoO – 1,59; 2,4; 3,75; Cr₂O₃ – 1,2; 2,4; 3,47; Fe₂O₃ – 2,0; 2,89; 3,40;

в) пропитка с УЗ воздействием: CuO – 1,2.

Полученные катализаторы были испытаны в процессах глубокого окисления CO, CH₃OH, CH₄ и их смесей кислородом воздуха. Составы смесей были следующие: 1,7 об.% CO + воздух, 1,5 об.% CH₃OH + воздух, 2 об.% CH₄ + воздух и 1,7 об.% CO + 5 об.% CH₃OH + 2 об.% CH₄ + воздух. Эксперименты были проведены в кварцевом реакторе, расположенном вертикально, в проточных условиях (струя проходила снизу вверх), при атмосферном давлении. В конце горячей зоны реактора над кварцевой насадкой ($V=5,5 \text{ см}^3$) располагался слой катализатора ($V_{\text{кат}}=1 \text{ см}^3$). Скорость потока менялась в пределах 20-400 см³/мин, а температура – от комнатной до 823К. Все катализаторы подвергались обработке при 773К в потоке воздуха, затем смесью 1,7 об.% CO + воздух, т. к. известно, что CO является реагентом, легко восстанавливающим переходные металлы.

Исходные реагенты (CO, CH₃OH, CH₄) и конечные продукты реакцией CO₂, H₂O, H₂, CO были анализированы хроматографическим методом [7]. Для оценки состояния полученных катализаторов до и после реакции использовали спектрометр фирмы “Varian –E104A” и РФА (“ДРОН-2”). Для каждого соответствующего анализа брались одинаковые количества исследуемых образцов.

Результаты и их обсуждение

Предварительными опытами было показано, что окисление CO, CH₃OH и CH₄ воздухом в реакторе, заполненном только кварцевой насадкой, начинается при температурах 623, 773, 873К, соответственно. Установлено, что в присутствии носителя-цеолита “Нор Кохб” ($V_{\text{кат}}=1 \text{ см}^3$) при максимальном времени контакта 0,3 с температуры начала окисления CO, CH₃OH и CH₄ равны 663, 723, 823К, соответственно.

В первой серии экспериментов на медьсодержащих катализаторах, полученных методами пропитки и ионного обмена, была изучена кинетика глубокого окисления CO, CH₃OH и CH₄ (Т = 623К). Было установлено, что

максимальное превращение CO и CH₄ наблюдается при времени контакта 0,3 с, а для СН₃ОН – при 0,16 с.

При этих же временах контакта была исследована температурная зависимость превращения CO, CH₄ и СН₃ОН на катализаторах с различным содержанием оксидов металлов (Cu, Cr, Co, Fe). На рис.2 приводится зависимость конверсии СН₃ОН при 623К для смеси 1,5 об.% СН₃ОН + воздух от количества введенного оксида металла (Cu, Cr, Co, Fe) для катализаторов, полученных методами ионного обмена и пропитки. Как видно из рис.2, увеличение количества оксида металла CuO (>2%) на катализаторах, полученных двумя методами, приводит к уменьшению конверсии СН₃ОН. Подобные зависимости наблюдаются и при глубоком превращении CO и CH₄. Таким образом, 2 вес.% CuO достаточно для получения активного катализатора глубокого превращения CO, СН₃ОН и CH₄ в изучаемых условиях.

В случае же других оксидов металлов (Cr, Co, Fe) увеличение их количества на клиноптилолите приводит к увеличению конверсии СН₃ОН (рис.2). Аналогичная картина наблюдается также в случае CO и CH₄.

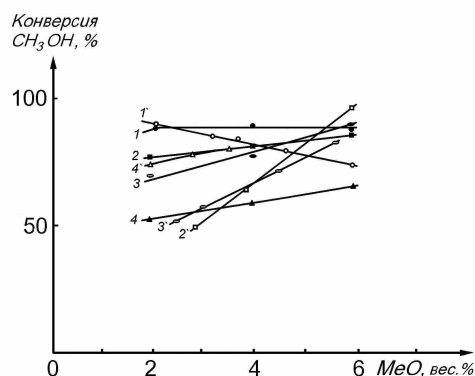


Рис. 2. Зависимость конверсии метанола от количества введенного металла (вес.%), Тр=623К, метод пропитки: 1 – CuO, 2 – CoO, 3 – Cr₂O₃, 4 – Fe₂O₃; ионный обмен: 1' – CuO, 2' – CoO, 3' – Cr₂O₃, 4' – Fe₂O₃.

На рис. 3 приведена температурная зависимость окисления CO на катализаторах, приготовленных методами пропитки, пропитки с УЗВ и ионного обмена, соответственно. Как видно из рис. 3, для превращения CO катализаторы по активности можно расположить в следующий ряд.

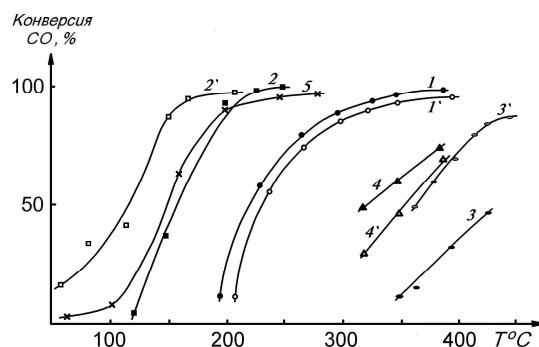


Рис. 3. Температурная зависимость превращения СО на катализаторах, приготовленных методами пропитки, пропитки с УЗВ и ионного обмена. Метод пропитки, вес.‰: 1 – 2,04 CuO, 2 – 3,8 CoO, 3 – 3,77Cr₂O₃, 4 – 3,4Fe₂O₃; 5 – 2 CuO+УЗВ. Ионный обмен, вес.‰: 1' – 1,92 CuO, 2' – 6,18 CoO, 3' – 3,1 Cr₂O₃, 4' – 3,5 Fe₂O₃.

а. Метод пропитки и пропитка с УЗВ. 1,2вес.‰ CuO-клиноптилолит с УЗВ > 3,8вес.‰CoO-клиноптилолит > 1,2вес.‰CoO-клиноптилолит > 2,04 вес.‰ CuO-клиноптилолит > 3,4вес.‰Fe₂O₃-клиноптилолит(3.1вес.‰ Cr₂O₃ – клиноптилолит

б. Ионный обмен. 6,18 вес.‰ CoO-клиноптилолит > 1,92 вес.‰ CuO-клиноптилолит > 3,5 вес.‰ Fe₂O₃-клиноптилолит > 3,1 вес.‰ Cr₂O₃-клиноптилолит. Исходя из полученных данных (рис. 3), наилучшим катализатором для превращений СО является 6,18 вес.‰ CoO-клиноптилолит, приготовленный методом ионного обмена, на котором уже при комнатной температуре наблюдается заметное превращение СО, а при 180°C конверсия достигает 100%.

В табл. 2 и 3 приведены температурные зависимости глубокого превращения СН₃ОН (1,5 об.‰ в воздухе, время контакта 0,16 с) и СН₄ (2 об.‰ в воздухе), СО (1,7 об.‰ в воздух, время контакта 0,3 с) на катализаторах, приготовленных методами пропитки, пропитка с УЗВ и ионного обмена, соответственно. Знак минус означает, что нет экспериментальных данных.

Как видно из полученных данных, для глубокого окисления СН₃ОН наилучшим катализатором является 6,18 вес.‰ CoO-клиноптилолит, полученный методом ионного обмена (температура 623К, конверсия 100%, селективность 95%).

В температурной области (выше 723К), где наблюдается существенное превращение СН₄, катализаторы по активности можно расположить в следующий ряд: 1,92 вес.‰ CuO-клиноптилолит (ионный обмен) > 6,18вес.‰ CoO-клиноптилолит (ионный обмен) > 1,2 вес.‰ CuO-клиноптилолит (пропитка с УЗВ) > 3,4 вес.‰ Fe₂O₃-клиноптилолит (пропитка) > Cr₂O₃-клиноптилолит.

Таблица 2

**Температурные зависимости глубокого превращения CH_3OH , CH_4 и CO
(методами пропитки и с УЗВ)**

Катализатор MeO /клинопти- лолит, вес. %	ТК	Конверсия, %			Селективность, по CO_2 , вес.%, в отмеченных процессах		
		CH_3OH	CO	CH_4	CH_3OH	CO	CH_4
1,2%CuO	573	75	92	—	100	100	—
	623	90	100	—	100	100	—
	663	95	100	—	100	100	—
	753	—	—	50	—	—	52
2,04%CuO	468	35	13	—	100	100	—
	573	70	92	—	100	100	—
	623	90	98	—	100	100	—
	753	—	—	49	—	—	50
3,8%CuO	573	68	92	—	100	100	—
	623	88	96	—	100	100	—
	663	90	100	—	100	100	—
	753	—	—	20	—	—	40
1,2%CoO	473	—	89	—	—	100	—
	518	—	100	—	—	100	—
	573	55	—	—	98	—	—
	623	76	—	—	96	—	—
	763	—	—	16	—	—	50
3,8%CoO	473	—	98	—	—	100	—
	503	—	100	—	—	100	—
	518	81	—	—	95	—	—
	623	85	—	—	93	—	—
	763	—	—	28	—	—	60
1,2%Cr ₂ O ₃	636	75	11	—	75	100	—
	689	88	42	—	75	100	—
	773	—	70	2	—	100	100
3,77%Cr ₂ O ₃	636	92	11	—	70	100	—
	671	98	45	—	75	100	—
	773	—	77	7	—	100	100
2,26%Fe ₂ O ₃	623	53	32	—	95	100	—
	668	80	54	—	95	100	—
	763	—	—	4	—	—	100
3,4%Fe ₂ O ₃	623	65	60	—	90	100	—
	668	90	78	—	90	100	—
	763	—	—	14	—	—	100
1,2%CuO+УЗВ	337	—	4	—	—	100	—
	553	34	100	—	70	100	—
	623	85	—	—	80	—	—
	763	—	—	65	—	—	60

Таблица 3

**Температурные зависимости глубокого превращения CH_3OH , CH_4 и CO
(методом ионного обмена)**

Катализатор Ме О/клино- птилолит, вес. %.	ТК	Конверсия, %			Селективность, по CO_2 , вес.%, в отмеченных процессах		
		CH_3OH	CO	CH_4	CH_3OH	CO	CH_4
1,92%CuO	598	82	94	–	100	100	–
	623	90	96	–	100	100	–
	673	100	99	–	100	100	–
	753	–	–	80	–	–	52
3,2%CuO	623	88	92	–	100	100	–
	673	99	94	–	100	100	–
	753	–	–	70	–	–	50
4,57%CuO	598	66	90	–	100	100	–
	623	80	92	–	100	100	–
	673	97	93	–	100	100	–
	758	–	–	50	–	–	38
3,9%CoO	530	–	38	–	–	100	–
	596	44	66	–	88	100	–
	623	65	100	–	86	100	–
	763	–	–	19	–	–	100
6,18%CoO	325	–	16	–	–	100	–
	596	64	100	–	95	100	–
	623	100	100	–	95	100	–
	763	–	–	56	–	–	100
2,5%Cr ₂ O ₃	550	5	–	–	80	–	–
	633	72	–	–	80	–	–
	640	–	50	–	–	100	–
	763	–	98	5	–	100	55
3.1% Cr ₂ O ₃	550	16	–	–	85	–	–
	633	80	–	–	85	–	–
	640	–	60	–	–	100	–
	763	–	100	7	–	100	58
1.8% Fe ₂ O ₃	550	14	–	–	50	–	–
	623	72	17	–	60	100	–
	675	74	33	–	60	100	–
	763	–	–	8	–	–	100
3.5% Fe ₂ O ₃	605	66	–	–	50	–	–
	623	81	45	–	60	100	–
	675	91	72	–	60	100	–
	763	–	–	10	–	–	100

Отметим, что в условиях эксперимента при 753К на приведенных первых трех катализаторах конверсия CH_4 – 80, 56 и 50%, соответственно. А для селективности получены следующие значения – 52, 100 и 60%, соответственно.

Из полученных результатов видно, что УЗ воздействие также повышает каталитическую активность катализатора и понижает температуру начала реакции.

Микроскопические исследования (“МИН-8”) образцов 1,2 вес.% CuO-клиноптилолит (пропитка с УЗВ) показали, что если до реакции крупная фракция имеет размерность 130-170 мк, мелкая фракция 10(15 мк и составляет 50-55%, то после реакции превращения CO, CH₃OH и CH₄ наблюдается увеличение количеств мелкой фракции до 60-65%, со средним размером 10 мк. В образце 1,2 вес.% CuO-клиноптилолит (пропитка) до реакции мелкая фракция 15-25 мк составляет 25-30%, от общего количества, а после реакции мелкая фракция – 10 мк составляет 55-60%. Таким образом, УЗВ приводит к значительному увеличению доли мелкой фракции и, как следствие, к увеличению активности катализатора.

Сравнение активностей катализаторов, полученных тремя способами, показывает, что самым активным и стабильным в процессах глубокого окисления CO, CH₃OH и CH₄ являются катализаторы 6,18 вес.% CoO-клиноптилолит, полученный методом ионного обмена, и 1,2 вес.% CuO-клиноптилолит, полученный методом пропитки с одновременным воздействием УЗ в ходе приготовления.

По сравнению с конверсиями отдельных компонентов (табл. 2,3) при подаче смеси 1,7 об.% CO +5 об.% CH₃OH+2 об.% CH₄ +воздух на катализаторе 1,92 вес.% CuO-клиноптилолит (ионный обмен) конверсия CO, CH₃OH и CH₄ при 623К увеличивается и становится равной 98, 100 и 50%, соответственно.

За изменением состояния катализаторов до и после реакции глубокого превращения CO, CH₃OH и CH₄ следили методом ЭПР в атмосфере воздуха, при комнатной температуре и одинаковой навеске образцов.

В поликристаллических порошках, к которым можно отнести и природный клиноптилолит, содержащий SiO₂/Al₂O₃ около 9,7-10 и ряд примесных оксидов (табл. 1), радикалы расположены беспорядочно. Поэтому наблюдаемый сигнал ЭПР имеет вид кривой, огибающей все возможные спектры радикалов в микрокристалле. Спектр ЭПР исходного клиноптилолита (рис. 4а), прокаленного при 623К, имеет широкий сигнал синглет с g сред. =2,59±0,015, ΔH=700 Эрс, общей шириной 4800 Эрс. Значения эффективных g факторов при введении ионов Cu, Cr, Co, Fe лежат вблизи 2, но точная величина их существенно зависит от ближайшего окружения ионов. Введение ионов Cu в клиноптилолит и сушка его при 623К приводят к некоторому смещению сигнала ЭПР в области высоких полей (рис 4б). При этом начинает проявляться сверхтонкая структура, которая еще более заметна при исследовании этого образца (рис. 4в) после проведения на нем реакции превращения CO, CH₃OH и CH₄. Известно, что при 573К ионы Cu²⁺ легко восстанавливаются как в CO, так и в CH₃OH (Cu⁺ не имеет спектра ЭПР). Однако, поскольку нами исследовались реакции окисления вышеуказанных соединений в избытке O₂, то в спектре ЭПР образцов CuO-клиноптилолит спектр, присущий Cu²⁺, наблюдается, что

подтверждается РФА анализами. РФА анализы образцов до (рис. 1 б) и после реакции (рис. 1 в) глубокого окисления CO, CH₃OH и CH₄ показали, что для всех катализаторов после реакции наблюдается уменьшение интенсивности следующих рефлексов d₍₀₂₀₎-8,93-9,01; d₍₂₀₀₎-7,9; d₍₂₀₁₎-6,7-6,8; d₍₁₃₁₎-3,97-3,99; d₍₁₅₁₎-2,97[8]. Здесь, по-видимому, происходит либо образование какого-нибудь поверхностного соединения, либо структурно-поверхностные изменения клиноптилолита.

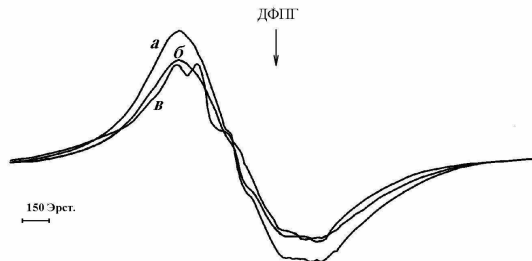


Рис. 4. Спектр ЭПР образцов CuO-клиноптилолит: а – исходный клиноптилолит, б – CuO-клиноптилолит до реакции, в – CuO-клиноптилолит после реакции.

На образцах CuO-клиноптилолит до и после реакции методом РФА фиксируются Cu₂O и CuO, на Cr₂O₃-клиноптилолит до реакции CrO₃ больше, чем Cr₂O₃ после реакции Cr₂O₃~CrO₃, в случае CoO-клиноптилолит до реакции кристалличность ~60-65 % (35-40% аморфная часть), после реакции фиксируется 100% кристаллов CoO.

Таким образом, используя природные цеолиты – клиноптилолиты Армении, можно синтезировать стабильные, активные и селективные дешевые катализаторы глубокого окисления вредных газовых выбросов, в частности CO, CH₃OH и CH₄, в воздух. Для превращения CO в CO₂ можно предложить 6,18 вес.% CoO-клиноптилолит, полученный методом ионного обмена и 1,2 вес.% CuO-клиноптилолит, полученный методом пропитки с одновременным воздействием УЗ в ходе приготовления.

Работа выполнена благодаря финансовой поддержке ANSEF (GRANT N PS61).

ԲՆԱԿԱՆ ՑԵՈԼԻԹՆԵՐԻ ՕԳՏԱԳՈՐԾՈՒՄԸ CO-ի, CH₄-ի, CH₃OH-ի ՎՆԱՍԱԿԱՐ ԳԱԶԱՅԻՆ ԱՐՏԱՆԵՏՈՒՄՆԵՐԻ ԽՈՐԸ ՕՔՍԻԴԱՅՄԱՆ Fe, Cu, Co, Cr ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԻ ՍՏԱՅՄԱՆ ՀԱՄԱՐ

Ռ. Ռ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Լ. Ա. ՎԱՐՏԻՎՅԱՆ, Թ. Ա. ՂԱՐԻԲՅԱՆ և Հ. Հ. ՍԱՐԳՍՅԱՆ

Հայաստանի Նոյեմբերյանի շրջանի “Նոր Կողբ” տարածքի բնական ցեոլիտների-կլինոպտիլոլիտների հիման վրա սինթեզված են մետաղ պարունակող (Cu, Cr, Co, Fe) ակտիվ, կայուն և արդյունավետ խորը օքսիդացման կատալիզատորներ CO-ի, CH₄-ի, CH₃OH-ի և նրանց խառնուրդների վնասակար գազային արտանետումների վնասազերծման

համար: Հաստատված է, որ կատալիզատորների ակտիվությունը կախված է ֆազային բաղադրությունից, կառուցվածքից, ներմուծված կատիոնի տեսակից (Cu^{2+} , Cr^{3+} , Co^{2+} , Fe^{3+}), քանակից և այլն: Որպես ակտիվ կատալիզատոր առաջարկված է CoO -կլինոպտիլոլիտ պատրաստված իոնափոխանակման եղանակով և CuO -կլինոպտիլոլիտ պատրաստված ներծծման եղանակով գերձայնի միաժամանակյա ազդեցությամբ պատրաստման ընթացքում:

USE OF NATURAL ZEOLITES FOR CREATION OF CATALYSTS CONTENING Cu, Cr, Co, Fe FOR TOTAL OXIDATION CO , CH_4 , CH_3OH GAS WASTES

R. R. GRIGORYAN, L. A. VARTIKYAN, T. A. GHARIBYAN and H. H. SARGSYAN

On the basis of cheap natural zeolites (clinoptilolite) of “Nor Koghb” from Noyemberyan Region of Armenia various quantities of metal containing (Cu, Cr, Co, Fe) catalysts were synthesized by methods of:

1. Impregnation
2. Impregnation by ultrasonic treatment (UST)
3. Ion exchange

It was studied physico-chemical properties of synthesized catalysts with the help of X-ray, ESR and electronic microscope.

Catalytic activity of synthesized catalysts is studied in the processes of deep oxidation by air under atmospheric pressure of methanol, carbon oxide and methane.

It is shown that increase of quantity of CuO >2 weight % in clinoptilolite leads to decrease of CO , CH_3OH and CH_4 conversion and increase of quantity of CoO , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 (2-6 weight %) leads to increase of above mentioned conversion.

These catalysts preserve their catalytic activity for a long period of time. Comparison of catalytic activity obtained by methods of ion exchange, impregnation and impregnation with simultaneous UST shows that the most active and selective catalysts of clinoptilolite in the processes of deep oxidation of CH_3OH , CO is 6,18 weight % CoO /clinoptilolite obtained by methods of ion exchange and for CH_4 is 1,92 weight % CoO /clinoptilolite obtained by methods of ion exchange and 1,2 CuO /clinoptilolite obtained by methods of impregnation with simultaneous UST.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Цицишвили Г.В., Андроникашвили Т.Г., Киров Г.Н., Филизова Л.Д. Природные цеолиты. М., Химия, 1985, с. 224.
- [2] Рабо Дж. Химия цеолитов и катализ на цеолитах. М., Мир, 1980, т. 1, с. 442.
- [3] Рабо Дж. Химия цеолитов и катализ на цеолитах. М., Мир, 1980, т. 2, с. 301.
- [4] Боресков Г.К., Миначев Х.М. Применение цеолитов в катализе. М., Наука, СО, Новосибирск, 1977, с. 192.
- [5] Тодчнева В.К., Тахмаровна Г.Н., Лескина Н.В. // Нефтехимия, 1971, т. 11, №2, с. 210.
- [6] Миначев Х.М., Исаков Я.Ш. Металлосодержащие цеолиты в катализе. М., Наука, 1976.
- [7] Григорян Р.Р., Мурадян А.А., Гарибян Е.А., Манукян Н.С. // Кинетика и катализ, 1993, т. 34, №4, с. 742.
- [8] Gevorgyan R.G., Sargsyan H.H., Karamyan G.G., Keheyan Y.M., Yeritsyan H.M., Hovhannesyan A.S., Saakyan A.A. // Chem. Erde, 2002, v. 62, p. 237.

- [9] *Gevorkyan R.G., Heide K., Keheyanyan Y.M., Sargsyan H.H., Karamyan G.G., Gharibyan T.A., Grigoryan R.R.* Earth Sciences into the 3 Millenium: Methods, Materials, Mechanisms 22-25, september, 2203.
- [10] *Шелдон Р.А.* Химические продукты на основе синтеза газа. М., Химия, 1987, с.74.
- [11] *Саакян Е.Ф., Григорян Р.Р., Мурадян А.А., Гарибян Т.А.* // Хим.ж.Армении, 1998, т. 51, №3-4, с. 110.
- [12] *Алхазов Т.Г., Марголис Л.Я.* Глубокое окисление органических соединений. М., Химия, 1985.