

УДК 542.943.7 + 66.074.48

**ПРИМЕНЕНИЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПЕНОКЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ
В СОВРЕМЕННОЙ ТЕХНИКЕ**© 2007 г. *И.И. Диденкулова, Е.И. Цыганова, В.М. Шекунова, Ю.А. Александров*

НИИ химии Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского

didenkul@mail.ru*Поступила в редакцию 11.04.2007*

Разработаны новые композиционные керамические материалы с улучшенными эксплуатационными показателями, которые были успешно апробированы в качестве высокотермостойких негорючих теплоизоляционных материалов, фильтров для биологически активных веществ, эффективных катализаторов пиролиза пропан-бутановой углеводородной смеси с низким содержанием кокса и окисления монооксида углерода в диоксид кислорода воздуха.

Высокие темпы и объемы строительства промышленных объектов, развитие теплоэнергетики, химической, металлургической, нефтяной и газовой промышленности в нашей стране требуют расширения и технического совершенствования производства всех строительных материалов, в том числе и создания новых теплоизоляционных изделий, позволяющих значительно сокращать потери тепла и холода и обеспечивать экономию топлива и энергии. Именно поэтому последнее десятилетие лаборатория кинетики НИИ химии ННГУ под руководством профессора Ю.А. Александрова занимается разработкой вспененных керамических материалов, используемых для разных целей. При этом в качестве исходных соединений берутся природные экологически чистые доступные материалы. Получен патент [1] на способ получения керамики «ХИПЕК». В состав вспененных керамических материалов входят:

1. Вспениватель – (Al, CaCO₃, Na₂CO₃).
2. Наполнитель – природные глины различного состава из природных месторождений.
3. Связующее – высокомолекулярное жидкое стекло, кислоты.
4. Модифицирующие добавки.

Оценивался вклад каждого составляющего на физико-химические свойства получаемой керамики. В результате проведенных исследований разработан и получен целый ряд новых композиционных керамических материалов, характеризующихся низкой плотностью 0,4–0,7 г/см³, высокой влагостойкостью, низкой влагонасыщаемостью, химической стойкостью в водных солевых растворах и повышенной прочностью до 1–3 МПа. Низкая

теплопроводность керамических материалов обеспечивает градиент температуры 60–100°C на 1 см толщины с рабочей температурой в интервале 60–1200°C.

Проведен широкий поиск связующих, вспенивателей и металлосодержащих добавок с целью улучшения эксплуатационных показателей керамических материалов. В результате разработанные полифосфатные керамические композиции были успешно апробированы в качестве высокотермостойких негорючих теплоизоляционных материалов на предприятиях г. Нижнего Новгорода, Москвы, Ярославля и др.

Разработанные полифосфатные керамические материалы были успешно апробированы в качестве фильтров для биологически активных веществ при производстве спиртовых настоек на предприятии «НИЖФАРМ» г. Н. Новгорода.

На основе высокотемпературных керамических материалов «ХИПЕК» был создан ряд каталитических систем для пиролиза пропан-бутановой углеводородной смеси с целью получения низших олефинов с высоким выходом [2]. В результате был получен катализатор, позволяющий в 2 раза увеличить выход этилена по сравнению с промышленными установками при пиролизе пропан-бутановой углеводородной смеси и одновременно защитить стенки стального реактора от кокса, который постоянно образуется при термораспаде пропан-бутановой смеси.

Актуальной проблемой современной каталитической химии является поиск новых каталитических систем, не содержащих благородных материалов, способных нейтрализовать техногенные выбросы автомобилей и промышленных предприятий. На

основе нового синтетического пенокерамического материала «ХИПЕК» были разработаны каталитические системы окисления монооксида углерода в диоксид кислородом воздуха. Состав носителей и результаты их испытаний на влагонасыщаемость приведены в таблице 1. Все использованные носители обладали удовлетворительной прочностью на сжатие (6–8 кг/см²), влагостойкостью и влагонасыщаемостью.

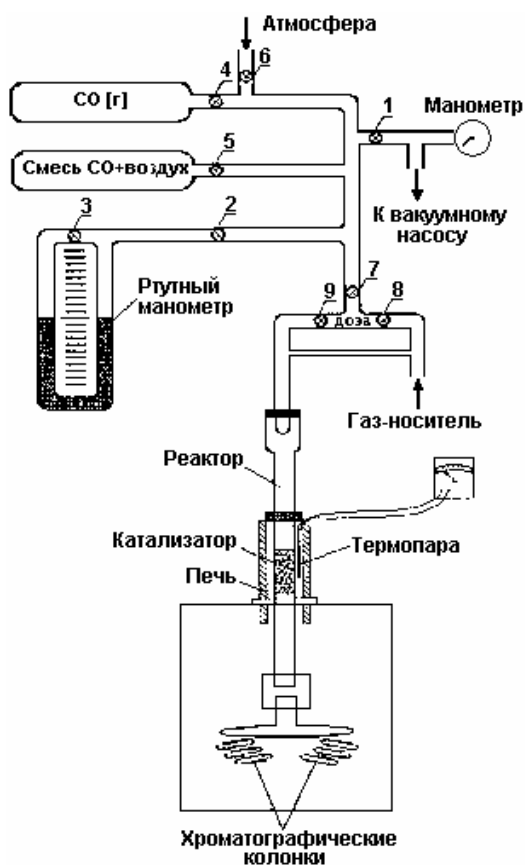


Рис. 1. Схема импульсной микрокаталитической установки

На полученные носители методом газофазного термического разложения в вакууме (CVD) [3, 4] были нанесены твердофазные продукты термораспада ацетилацетонатов меди и кобальта $M(acac)_2$ ($M=Cu, Co$), и гексафторацетилацетоната никеля $Ni(hfacac)_2$. Состав катализаторов, условия их приготовления и обработки приведены в табл. 2.

Известно [5, 6], что термораспад β -дикетонатов металлов дает сложные композиционные металлоуглеродные покрытия, содержащие металлы, их оксиды, карбиды и несвязанный углерод, причем состав покрытий зависит от параметров осаждения. Так, при разложении

$Cu(acac)_2$ при 300°C покрытие содержит в масс. %: Cu 40, CuO 50, полимерного хелата Cu 10. Покрытия, полученные термораспадом $Co(acac)_2$ и $Ni(hfacac)_2$ при 300–700°C, содержат углерод в виде карбидов металлов и несвязанного углерода [6,7].

Для сравнения в табл. 2 приведены катализаторы, полученные на носителе II пропиткой растворами нитрата и ацетата меди(II) и введением нитрата меди(II) в состав носителя. Известно, что разложение $Cu(NO_3)_2$ на воздухе дает оксид меди(II), а разложение $(CH_3COO)_2Cu$ при 300°C – углеродсодержащее композиционное покрытие [4].

Активности катализаторов сопоставлены в аналогичных условиях в импульсной каталитической системе. Для проведения эксперимента использовалась микрокаталитическая установка, созданная на базе хроматографа «Цвет-162» (рис. 1). Смесь СО и воздуха из стеклянного баллона через кран-дозатор в потоке гелия подавалась в реактор, представляющий собой кварцевую трубку, содержащую гранулы катализатора дисперсии 0,3–0,5 мм. Для нагрева реактора использовалась печь на кварцевой трубке. Температура контролировалась с помощью термопары. Поток газа-носителя из реактора подавался в колонку, содержащую активированный уголь СКТ (анализ СО, СО₂, О₂, Н₂О), для определения количества СО.

Катализаторы помещались в трубчатый кварцевый реактор, который вставлялся в печь и соединялся с хроматографом. Предварительно определялась масса катализатора, его объем, насыпной удельный вес, его истинная плотность. Для сравнения конверсии выбирали примерно одинаковое время контакта.

Все катализаторы предварительно отжигали в реакторе в течение 1 ч при 600°C в потоке гелия для достижения стационарной каталитической активности. Выход на стационарное состояние для всех катализаторов наблюдался после 2–3 посадок смеси СО-воздух в каталитическую систему.

Подаваемая реакционная смесь имела следующий состав: СО (20 мм рт. ст.) и воздуха (740 мм рт. ст.). Постоянная проба смеси СО и воздуха объемом 1,96 см³ подавалась в реактор, нагретый до определенной температуры.

Для определения конверсии использовался метод абсолютной калибровки.

Результаты испытаний зависимости конверсии СО в СО₂ от температуры на различных катализаторах приведены на рис. 2.

Наиболее активными катализаторами окисления CO в CO₂ были катализаторы, приготовленные на носителе I, II и промотированные твердыми металлсодержащими продуктами совместного термораспада смесей β-дикетонатов Co, Cu и Ni. (табл. 2). На них реакция начиналась уже при 115–150°C, а полная конверсия наблюдалась при 250–300 °C. Эти катализаторы лишь немного уступали по своей активности Pd-содержащему катализатору Pd/СПК, конверсия на котором начиналась при комнатной температуре, а 100% конверсия

800–900°C. (рис. 2). На носителе I наиболее активными был композиционный катализатор 2 (Co-Cu), менее активен был кобальтсодержащий катализатор 1. На носителе II наибольшей активностью обладал композиционный катализатор 5 (Co-Ni), менее активным был медьсодержащий катализатор 4.

Активность Cu-содержащих катализаторов определяется способом его приготовления. На рис. 3 сопоставлена активность Cu-содержащих катализаторов на носителе II, полученных различными способами: термораспадом Cu(acac)₂ в вакууме (4), пропиткой носителя

Таблица 1

Состав керамических носителей

№ носителя	Состав керамики	ρ, г/см ³	Влагонасыщаемость за 10 суток, %
I	СПК ^a	0,51	3,5
II	Шлам ГАЗ/СПК ^b	0,65	2,5

^a СПК – синтетическая пенокерамика состава Fe₃O₄/ P₂O₅/ V₂O₅/ ХИПЕК I [3]

^b Шлам ГАЗ – отходы гальванического производства нижегородского автозавода (ОАО ГАЗ), % : Cr³⁺ – 0,017; Fe²⁺, Fe³⁺ – 4,5; Mn²⁺ – 0,01; Zn²⁺ – 4,5; PO₄³⁻ – 22,37; P₂O₅ – 16,72; Cu²⁺ – 0,01; Ni²⁺ – 0,87; SO₄²⁻ – 0,9; Cl⁻ – 0,9.

Таблица 2

Состав катализаторов окисления CO в CO₂, условия их приготовления и обработки *

Катализатор	Состав катализатора	Источник металла	Метод нанесения	Условия нанесения
1	Носитель I + 3% Co **	Co(acac) ₂	CVD	Вакуум, 300 °C, 2 ч
2	Носитель I + 3% Co + 3% Cu **	Co(acac) ₂ Cu(acac) ₂	CVD	Вакуум, 300 °C, 2 ч
3	Носитель I + 3% Co + 3% Ni **	Co(acac) ₂ Ni(hfacac) ₂	CVD	Вакуум, 320 °C, 1 ч
4	Носитель II + 7,5% Cu **	Cu(acac) ₂	CVD	Вакуум, 300 °C, 1 ч
5	Носитель II + 3% Co + 3% Ni **	Co(acac) ₂ Ni(hfacac) ₂	CVD	Вакуум, 300 °C, 1 ч
6	Носитель II + 7,5% CuO	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	Пропитка носителя раствором	Воздух, 20 °C
7	Носитель II + 7,5% CuO	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	Введение в состав	Воздух, 20 °C
8	Носитель II + 7,5% CuO	(CH ₃ COO) ₂		
9	Носитель I	–		
10	Носитель II	–		

* Все катализаторы отожжены на воздухе в течение 1 ч при

** Co-, Ni-, Cu-содержащие покрытия включают металлы,

наблюдалась при 100°C [8].

По своей каталитической активности катализаторы на СПК располагаются в ряд (сравнение проведено при 50% конверсии): 2 > 5 > 4 > 3 > 6 > 1.

Сами носители обладали слабой каталитической активностью. Для носителей I и II начало конверсии наблюдалось при 200 и 450°C соответственно, а 100% конверсия при

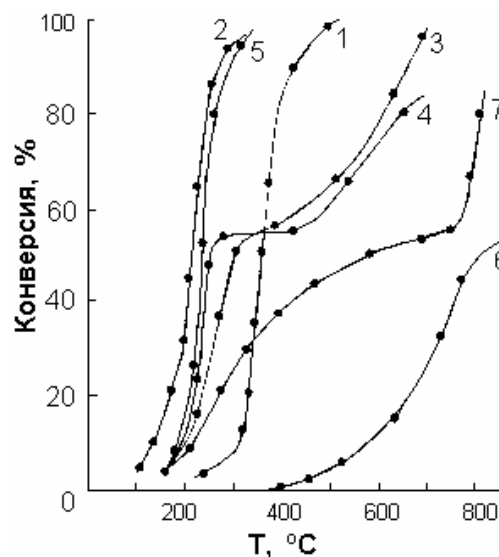


Рис. 2. Сравнение каталитической активности катализаторов в импульсной системе: 1 – Co (I); 2 – Co-Cu (I); 3 – Co-Ni (I); 4 – Cu (II); 5 – Co-Ni (II); 6 –

Таблица 3

Условия кинетических экспериментов и активационные параметры каталитического окисления CO в CO₂ (Скорость газа-носителя F = 0,5 см³/с, соотношение CO/O₂ 1:8)

Катализатор	Температурный интервал, °C	T, °C (α 50%)	lg k ₀	E _a , кДж/моль
1	255–408	400	9,47±1,2 3,45±0,52	120,96±3,67 70,35±2,11*
2	150–250	215	3,46±0,53	70,35±8,70
3	250–700	300	1,19±0,18	16,30±2,15
4	185–632	260	1,77±0,18	24,66±2,77
5	210–350	240	6,62±0,11 0,86±0,13	69,0±2,42 27,21±1,92*
6	250–645	460	2,40±0,05	34,61±3,97
7	630–800	775	4,72±0,32	105,5±1,37
8	240–458	340	4,36±0,70	53,60±7,15
9	220–630	625	2,09±0,18	47,82±2,88
10	700–840	810	1,89±0,09	28,05±0,92

* Проба CO без воздуха.

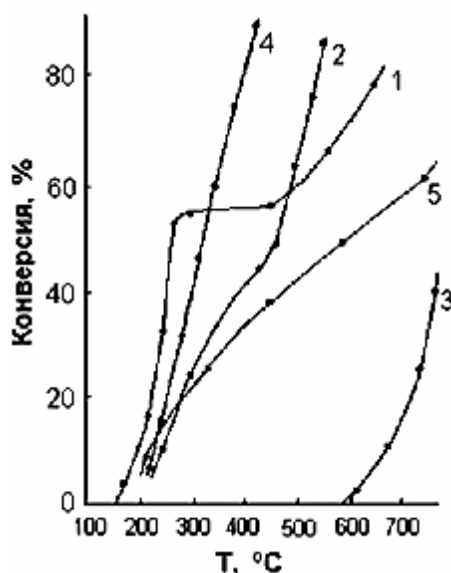


Рис. 3. Зависимость конверсии CO в CO₂ на Cu-содержащих катализаторах, полученных различными методами: 1 – CVD; 2 – пропитка водным раствором Cu(NO₃)₂·3H₂O; 3 – введение в состав керамики Cu(NO₃)₂·3H₂O; 4 – пропитка раствором (CH₃COO)₂Cu в ацетоне; 5 – чистый носитель (II)

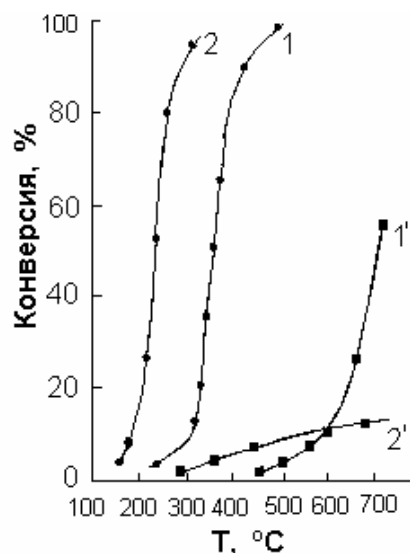


Рис. 4. Зависимость каталитической активности катализатора Co (I): 1 – в присутствии кислорода воздуха; 1' – без кислорода; а также катализатора Co-Ni (II): 2 – в присутствии кислорода воздуха; 2' – без кислорода

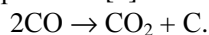
солями: нитратом (6) и ацетатом (8) меди(II) и введением нитрата меди(II) в состав носителя II (7) при его приготовлении. Наименьшей активностью обладал катализатор 7, его активность была ниже, чем активность чистого носителя II (10). На нём конверсия CO в CO₂ начиналась лишь при 600°C, тогда как на носителе II (10) при 200°C. Большей активностью обладал катализатор 6, полученный пропиткой поверхности носителя II раствором Cu(NO₃)₂ с последующим отжигом при 500°C, конверсия на котором начиналась

при 230°C, а 100% конверсия наблюдалась при 600°C. Такая различная каталитическая активность катализаторов 6 и 7, содержащих 7,5 масс. % CuO, связана с различной поверхностной концентрацией CuO. В случае катализатора 7 CuO сосредоточен внутри массы носителя и в его внутренних порах, а при гетерогенно-каталитическом окислении CO в данных экспериментальных условиях работает внешняя поверхность катализатора. Можно предположить, что введение нитрата меди(II) в состав носителя II при его приготовлении

высокотемпературном отжиге снижает активность центров на поверхности катализатора.

Наибольшей каталитической активностью обладал катализатор 9, полученный пиролизом $\text{Cu}(\text{acac})_2$. Близок к нему по активности катализатор 8, полученный пропиткой керамики раствором $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$ с последующим разложением. Это связано с близким составом твердой фазы, формирующейся при разложении ацетатов и ацетилацетонатов меди [4, 5]. Таким образом, Cu -содержащие катализаторы по своей активности располагаются в следующий ряд: $4 > 8 > 6 > 7$.

Обращает на себя внимание необычный вид температурной зависимости для катализаторов 3, 4, 10, на которой наблюдался излом при температурах 300–500°C (для 3 и 4) и 600–800°C (для 10), где конверсия CO в CO_2 слабо зависела от температуры (рис. 2). Это может быть связано с протеканием реакции диспропорционирования [7]



Для катализаторов 1, 2, 5 отмечен своеобразный температурный ход кривых по типу «вспышки», т.е. резкий подъем при достижении определенной температуры. Возможно, что при этих температурах происходит переход реакции окисления CO в объем по цепному механизму [9].

В изученных экспериментальных условиях наблюдался суммарный первый порядок окисления CO в CO_2 .

Условия кинетических экспериментов и активационные параметры гетерогенно-каталитического окисления CO на изученных катализаторах приведены в табл. 3. Величины энергии активации свидетельствуют о протекании реакции в кинетическом режиме.

Для установления механизма окисления CO в CO_2 на катализаторах 1 и 5 реакцию проводили как в присутствии, так и в отсутствие кислорода (табл. 3) (рис. 4). Видно, что конверсия CO в CO_2 в присутствии кислорода выше (соотношение $\text{CO}:\text{O}_2$ в смеси равно 1:8). В отсутствие кислорода в смеси идёт окисление CO кислородом решётки. Проведённые расчеты показали [10], что для изученных катализаторов 1 и 5 при низких температурах наблюдается распад только в присутствии кислорода (механизм Ленгмюра – Хиншельвуда), когда O_2 и CO адсорбируются на активных центрах и реагируют друг с другом, а при повышенных температурах растёт

вклад механизма Ридила – Или [11], который реализуется за счёт кислорода кристаллической решётки.

Вклад второго направления увеличивается с ростом температуры. При этом конверсия CO не зависела от числа введенных проб (до 10 проб), что подтверждает предположение об окислении CO кислородом решётки. В таблице 3 приведены активационные параметры окисления CO при отсутствии кислорода в пробе на катализаторах 1 и 5. В обоих случаях наблюдалось уменьшение активационных параметров при отсутствии кислорода в смеси.

Таким образом, в данной работе мы показали некоторые области применения разработанной синтетической пенокерамики. Эта пенокерамика может иметь широкий спектр приложений для решения ряда как экологических, так и технических проблем.

Список литературы

1. Александров, Ю.А. Пат. 2091348(РФ). 1997 // Б.И. / Ю.А. Александров, Е.И. Цыганова, Н.Н. Калошина. – 1997. – № 27. – С. 280.
2. Александров, Ю.А. // Нефтепереработка и Нефтехимия / Ю.А. Александров, В.М. Шекунова, И.И. Диденкулова, Е.И. Цыганова, И.А. Пищурова. – 2004. – Вып. 8. – С. 30–31.
3. Разуваев, Г.А. Металлоорганические соединения в электронике / Г.А. Разуваев, Б.Г. Грибов, Г.А. Домрачев, Б.А. Саламатин. – М.: Наука, 1972. – С. 311.
4. Грибов, Б.Г. Осаждение пленок и покрытий разложением металлоорганических соединений / Б.Г. Грибов, Г.А. Домрачев, Б.В. Жук, Б.С. Каверин, Б.И. Козыркин, В.В. Мельников, О.Н. Суворова. – М.: Наука, 1981. – 322 с.
5. Дягилева, Л.М. // ЖПХ / Л.М. Дягилева, Е.И. Цыганова. – 1996. – Т. 69. – Вып. 2. – С. 177.
6. Цыганова, Е.И. // Усп. хим. / Е.И. Цыганова, Л.М. Дягилева. – 1996. – Т. 65, № 4. – С. 334.
7. Панич, Н.М. // Изв. РАН. Сер. хим. / Н.М. Панич, Г.Н. Пирогова, Р.Н. Коростелёва. – 1999. – № 4. – С. 698.
8. Александров, Ю.А. // ЖОХ / Ю.А. Александров, Е.И. Цыганова, В.М. Шекунова, К.Е. Ивановская, И.А. Ворожейкин. – 2001. – Т. 71. – Вып. 1. – С. 46–50.
9. Орлик, С.Н. // Кинетика и катализ / С.Н. Орлик. – 1987. – Вып. 25. – С. 1–7.
10. Цыганова, Е.И. // ЖОХ / Е.И. Цыганова, И.И. Диденкулова, В.М. Шекунова, Ю.А. Александров. – 2004. – Т. 74. – Вып. 5. – С. 742–746.
11. Орлик, С.Н. // Докл. АН. СССР / С.Н. Орлик, В.Г. Высоченко, М.Г. Марценюк. – 1980. – Вып. 253.

USE OF SYNTHETIC FOAM CERAMICS IN MC

I.I. Didenkulova, E.I. Tsyganova, V.M. Shekunov

New composite ceramic materials with improved performance have been used as heavy-duty heat-resistant unflammable heat insulators, filters for catalysts for the pyrolysis of propane-butane hydrocarbon mixture with carbon monoxide to carbon dioxide by atmospheric oxygen.

