

**Б.П. СЕРЕДА**, д.т.н., профессор  
 Днепровский государственный технический университет, г. Каменское  
**К.В. БЕЛОКОНЬ**, к.т.н., доцент.  
**Ю.А. БЕЛОКОНЬ**, к.т.н., доцент.  
 Запорожская государственная инженерная академия, г. Запорожье

### Оптимизация состава интерметаллидного катализатора для окисления оксида углерода и углеводородов

В работе представлены результаты оптимизации состава интерметаллидного катализатора в процессах обезвреживания углеродсодержащих компонентов газовых выбросов. Для установления закономерностей влияния состава смеси на каталитические свойства и получения квадратичных коэффициентов уравнения регрессии, в работе использован ортогональный план второго порядка с ядром  $2^3$ . В результате математического планирования установлено, что оптимальный состав катализатора составляет, мас. %: никель — 30 %, кобальт — 10 %, марганец — 11 %, медь — 2 %, алюминий — остальное. При использовании полученного интерметаллидного катализатора конверсия CO составляет 100 %, а конверсия  $C_3H_8$  — 95 %. Удельная поверхность полученного катализатора 110 м<sup>2</sup>/г.

The paper presents the results of optimization composition intermetallic catalyst in the processes of neutralization carbon-containing components of gas emissions. The second-order orthogonal plan with the nucleus  $2^3$  was used to establish the regularities of the influence of the mixture composition on the catalytic properties and the derivation of the quadratic coefficients of the regression equation. As a result of mathematical planning, it was found that the optimal composition of the catalyst is, mass %: nickel - 30%, cobalt - 10%, manganese - 11%, copper - 2%, aluminum - the rest. Using the obtained intermetallic catalyst, the conversion of CO is 100%, and the conversion of  $C_3H_8$  is 95%. The specific surface area of the catalyst was 110 m<sup>2</sup>/g.

#### Введение

Эффективным методом защиты атмосферного воздуха от загрязнения выбросами, содержащих оксид углерода и углеводороды, является внедрение перспективных безотходных ресурсо- и энергосберегающих технологических процессов, позволяющих исключить или существенно снизить выбросы этих веществ в атмосферу. Для обеспечения качества атмосферного воздуха и нормативных показателей газовых выбросов, установленных в Украине, актуальным является разработка составов смесей и технологических режимов процессов, позволяющие создавать катализаторы с заданным комплексом свойств для конкретных условий эксплуатации.

#### Анализ последних источников исследований и публикаций

В настоящее время применяются катализаторы, содержащие металлы платиновой группы (Rh, Pd, Pt) [1—3]. С этим связана их высокая стоимость. Таким образом, актуальной задачей является проведение научных исследований, направленных на создание более оптимальных, с экономической и технологической точек зрения, составов и способов приготовления катализаторов. Одно из перспективных направлений в это области — это разработка катализаторов с заменой благородных металлов на интерметаллидные соединения [1, 3]. Основные преимущества интерметаллидов следующие: устойчивость в агрессивных окислительных средах, термическая стабильность вплоть до температуры 1100 °С в сочетании с высокой механической прочностью. Многочисленные литературные данные свидетельствуют о том, что формирование катализаторов на интерметаллидной основе способствует увеличению каталитической активности и термической устойчивости [4, 5].

#### Цель работы

Целью работы является установление закономерностей влияния состава смеси на каталитические свойства и пористость интерметаллидного катализатора и нахождение его оптимального состава.

#### Материалы исследований

Испытания на каталитическую активность проводили при температуре 200°С. Состав газовой смеси на выходе из реактора определяли хроматографическим методом с использованием в качестве газа-носителя аргона или воздуха.

Параметры оптимизации:

- $Y_1$  — удельная поверхность катализатора ( $S_{уд}$ ), м<sup>2</sup>/г;
- $Y_2$  — общая пористость катализатора ( $I$ ), %;
- $Y_3$  — активность катализатора при окислении CO при 200°С ( $\alpha_{CO}$ , %), %;
- $Y_4$  — активность катализатора при окислении  $C_3H_8$  при 200°С ( $\alpha_{C_3H_8}$ , %), %.

В качестве независимых переменных были выбраны: содержание в смеси кобальта ( $X_1$ ), содержание в смеси марганца ( $X_2$ ), содержание в смеси меди ( $X_3$ ). В качестве исходных компонентов использовали чистые порошки никеля, алюминия, кобальта, оксида марганца и меди. Дисперсность порошков составляла 50—100 мкм. Схема приготовления шихты включала дозировку, смешивание, заполнение формы, прессование, термическую обработку и выщелачивание. Для получения квадратичных коэффициентов уравнения регрессии использован ортогональный план второго порядка с ядром  $2^3$  [6, 7]. Расчетные уровни интервалов варьирования, характер их изменений и схемы кодирования представлены в таблице 1.

Таблица 1. Исследуемые факторы

| Характеристика        | Факторы    |            |            |
|-----------------------|------------|------------|------------|
|                       | Co, % мас. | Mn, % мас. | Cu, % мас. |
| Код                   | $X_1$      | $X_2$      | $X_3$      |
| Основной уровень      | 10         | 10         | 3          |
| Интервал варьирования | 5          | 5          | 2          |
| Нижний уровень        | 5          | 5          | 1          |
| Верхний уровень       | 15         | 15         | 5          |

### Результаты исследований и их обсуждение

Выбор основного уровня и интервалов варьирования проводился исходя из того, что весь никель входит в состав фазы  $\text{NiAl}_3$ , согласно реакции  $\text{Ni} + 3\text{Al} = \text{NiAl}_3$ . Следовательно, минимальная концентрация никеля должна составлять 25 % по массе. Увеличение концентрации никеля больше 30 % приводит к образованию фазы  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ . Фаза  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  имеет удельную активность в 1,8—3,4 раза ниже, чем у  $\text{NiAl}_3$ . Низкая активность катализатора из  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  обусловлена невысокой степенью выщелачивания указанного алюминиды [3].

Введение в смесь больше 15 % кобальта снижает удельную поверхность катализатора, его пористость, величину среднего радиуса и долю переходных пор, меньше 5 % не обеспечивает достаточную активность катализатора [1]. Введение 1—5 % меди по массе незначительно повышает активность катализатора. Дальнейшее повышение концентрации меди снижает активность катализатора. Это связано с тем, что введение меди более 5 % сдвигает фазовое равновесие в никелевый угол, вследствие чего в сплаве появляется фаза  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  [8]. Введение до 15 % марганца позволяет повысить каталитическую активность вследствие образования на участках катализатора, обогащенных марганцем, густого слоя наноразмерных волосков толщиной 80—90 нм, представляющих собой оксидные образования. Увеличение концентрации марганца выше 15 % не приводит к значительному увеличению удельной площади поверхности катализатора, вследствие относительно небольшого количества таких участков. Для получения стопроцентного состава порошковых смесей добавляли алюминий.

Численные значения коэффициентов регрессии и их значимость, определенные с учетом различия дисперсий для каждой функции отклика, а также проверка значимости по критерию Стьюдента и оценка адекватности модели по критерию Фишера представлены в таблице 2.

Таблица 2. Проверка результатов регрессивного анализа на значимость и адекватность

| Параметр   | Функции отклика |       |       |       |
|------------|-----------------|-------|-------|-------|
|            | $Y_1$           | $Y_2$ | $Y_3$ | $Y_4$ |
| $\Delta b$ | 0,54            | 0,21  | 0,58  | 0,58  |
| t-критерий | 2,78            | 2,78  | 2,78  | 2,78  |
| F-критерий | 6,09>           | 6,26> | 6,16> | 6,26> |
|            | 4,39            | 5,61  | 4,88  | 4,79  |

В результаты регрессивного анализа, были получены ряд уравнений, показывающие зависимость каталитических свойств и пористости катализатора от содержания легирующих элементов.

В результате расчетов были получены следующие уравнения:

$$Y_1 = 80,98 + 13,3 X_1 + 16,5 X_2 + 3,2 X_3 - 1,72 X_1^2 - 0,72 X_2^2 - 1,22 X_3^3 + 7,75 X_1 X_2 + 0,5 X_1 X_3 + 0,5 X_2 X_3; \quad (1)$$

$$Y_2 = 58,8 + 4,2 X_1 + 6,7 X_2 + 0,4 X_3 - 0,52 X_1^2 - 2,1 X_2^2 - 0,97 X_3^3 + 0,34 X_1 X_2 - 0,45 X_1 X_3 + 0,4 X_2 X_3; \quad (2)$$

$$Y_3 = 86,8 + 10,9 X_1 + 6,7 X_2 + 2,8 X_3 - 3,28 X_1^2 - 2,3 X_2^2 - 0,78 X_3^3 + 1,5 X_1 X_2 - 0,25 X_1 X_3 - 1,75 X_2 X_3; \quad (3)$$

$$Y_4 = 83,9 + 12 X_1 + 8,2 X_2 + 1,3 X_3 - 4,1 X_1^2 - 3,1 X_2^2 - 1,6 X_3^3 - 0,75 X_1 X_2 + 2 X_1 X_3 + 0,75 X_2 X_3. \quad (4)$$

Коэффициенты, абсолютная величина которых равна доверительному интервалу  $\Delta b$  или больше его, следует признать статистически значимыми. Статистически незначимые коэффициенты (в данном случае  $b_8, b_9$  — уравнения (1),  $b_8$  — (3)) из моделей можно исключить.

Проверка адекватности моделей показывает, что их можно использовать для прогнозирования значений функций отклика при любых значениях факторов, находящихся между верхним и нижним уровнями. Для этого целесообразно перейти к натуральным переменным, используя формулу перевода, представленную в следующем виде [7]:

$$X_{ij}^k = \frac{X_{ij}^n - X_{ij}^o}{\Delta_i}, \quad (5)$$

где  $X_{ij}^k$  — кодированное значение изучаемого  $i$ -го фактора в  $j$ -ом уравнении;  $X_{ij}^n$  — натуральное значение изучаемого  $i$ -го фактора в  $j$ -ом уравнении;  $X_{ij}^o$  — значение изучаемого  $i$ -го фактора в  $j$ -ом уравнении на основном уровне;  $\Delta_i$  — значение интервала варьирования изучаемого  $i$ -го фактора.

Путем замены в уравнения (1)—(4) переменных  $X_i$  на правую часть уравнения (5) и последующим приведением подобных получаем натуральные уравнения, описывающие влияния содержания легирующих элементов на удельную поверхность, каталитическую активность и пористость катализатора:

$$S_{y,d} = 38,1 + 0,79\text{Co} + 0,63\text{Mn} + 2,4\text{Cu} - 0,0688\text{Co}^2 - 0,0288\text{Mn}^2 - 0,305\text{Cu}^2 + 0,31\text{CoMn}; \quad (6)$$

$$П = 24,4 + 1,26\text{Co} + 2,76\text{Mn} + 1,71\text{Cu} - 0,0208\text{Co}^2 - 0,084\text{Mn}^2 - 0,243\text{Cu}^2 + 0,0136\text{CoMn} - 0,045\text{CoCu} + 0,04\text{MnCu}; \quad (7)$$

$$\alpha_{\text{CO}, \%} = 23,1 + 4,3\text{Co} + 3,1\text{Mn} + 4,57\text{Cu} - 0,132\text{Co}^2 - 0,092\text{Mn}^2 - 0,195\text{Cu}^2 + 0,06\text{CoMn} - 0,175\text{MnCu}; \quad (8)$$

$$\alpha_{\text{C}_3\text{H}_8, \%} = 14,4 + 5,4\text{Co} + 4,2\text{Mn} + 0,3\text{Cu} - 0,164\text{Co}^2 - 0,124\text{Mn}^2 - 0,4\text{Cu}^2 - 0,03\text{CoMn} + 0,2\text{CoCu} + 0,075\text{MnCu}. \quad (9)$$

Для оценки адекватности уравнений был проведен расчет по полученным уравнениям регрессии для основного уровня режима теплового самовоспламенения. Результаты расчетов были сопоставлены с экспериментальными исследованиями. Как видно из таблицы 3 погрешность между расчетными и экспериментальными значениями функции отклика не превышает 2%. С целью определения состава, обеспечивающего получение оптимальных каталитических свойств катализатора, строили графические зависимости (рис. 1).

Таблица 3. Сравнение расчетных и экспериментальных данных

| Показатель            | Расчетное значение | Экспер. | Погрешность, % |
|-----------------------|--------------------|---------|----------------|
| $S_{уд}$              | 80,96              | 80      | 1,2            |
| $\Pi$                 | 58,273             | 58      | 0,5            |
| $\alpha_{CO, \%}$     | 86,6               | 85      | 1,8            |
| $\alpha_{C_3H_8, \%}$ | 84,15              | 83      | 1,4            |

Прежде всего, отметим, что все соображения о направлении и силе влияния изученных факторов на каталитические свойства и пористость катализатора можно высказать только для выбранных в работе интервалов их изменения. В этих интервалах оказалось заметно слабым влияние на каталитические свойства содержание меди самой по себе, а также всех двойных эффектов, в которые входила медь. В целом, из всех изученных факторов содержание меди можно считать, пожалуй, самым слабо влияющим. Относительную силу влияния остальных эффектов легче всего представить себе на диаграммах (рис. 1).

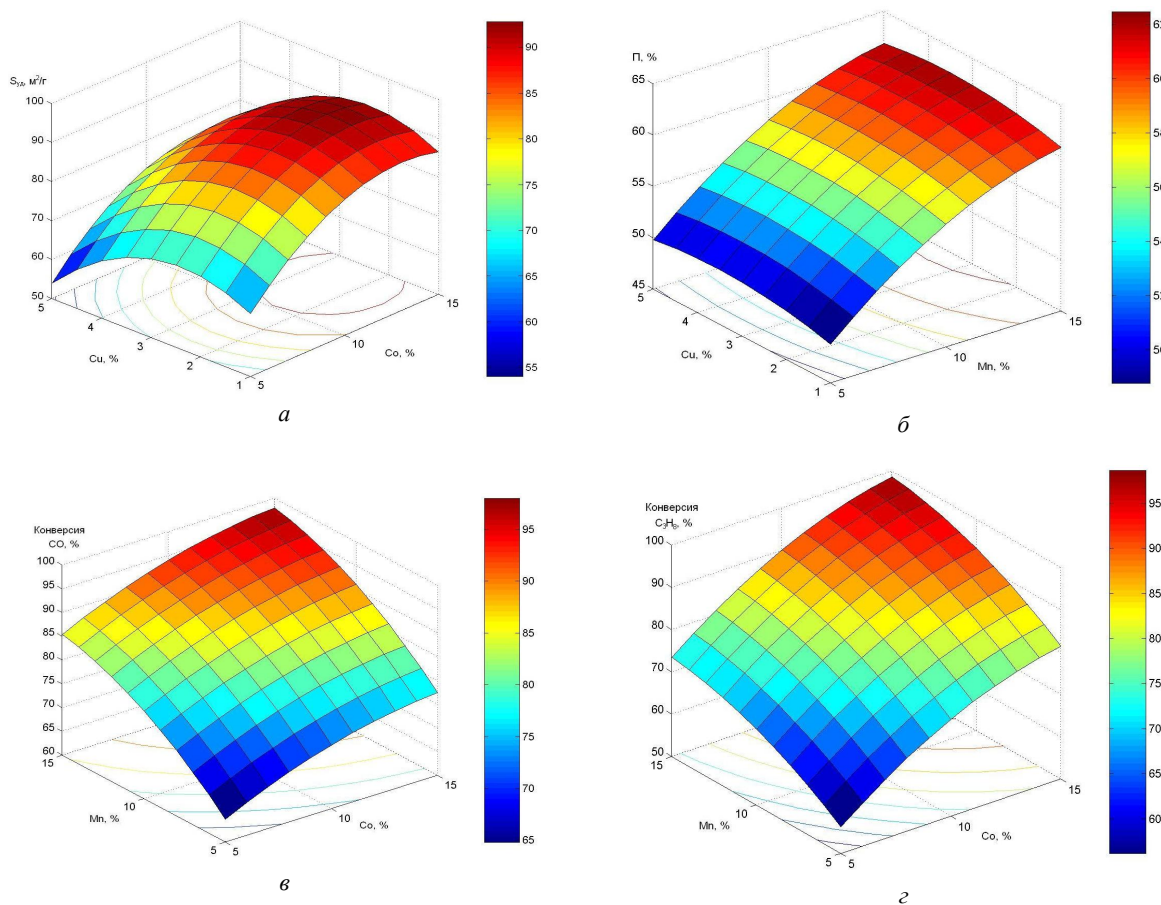


Рис. 1. Оптимизация состава катализатора по эксплуатационным свойствам: а — удельной поверхности; б — общей пористости; в — активности окисления оксида углерода; г — активности окисления пропана

Из анализа полученных уравнений видно, что наиболее сильно каталитические свойства и пористость катализатора зависит от содержания в смеси кобальта и марганца. Заметно влияет соотношение между количеством кобальта и марганца. Представление результатов эксперимента полиномом второй степени оказалось оправданным — значительная часть нелинейных членов здесь значимо отличается от нуля. Поскольку нелинейные коэффициенты регрессии имеют одинаковые знаки, поверхность отклика — эллипсоид, а ее центр — экстремум, причем максимум, так как коэффициенты регрессии отрицательны. Как и предполагалось при постановке задачи, оптимальное содержание легирующих элементов анализируемого состава лежит в области

эксперимента, причем, вблизи ее центра. Оптимальным является содержание кобальта 10% мас.

При исследовании на пористость установлено, что с увеличением содержания марганца величина пор и общая пористость катализатора увеличивается. Оптимальным содержанием марганца является 11% мас.

При исследовании влияния количества меди на каталитические свойства и пористость катализатора установлено, что введение его в количестве 5% приводит к уменьшению пористости и каталитической активности. Оптимальным является 2% мас., так как меньшее значение не позволяет достигнуть необходимой механической прочности катализатора.

Содержание никеля рекомендуется брать на

верхнем уровне 30% мас. с целью компенсации потерь металла.

Рекомендуемый оптимальный состав катализатора, мас. %: никель — 30 %, кобальт — 10 %, марганец — 11 %, медь — 2 %, алюминий — остальное. На разработанный состав катализатора был получен патент Украины № 45154 от 26.10.2009 г. На технологию получения разработанного состава катализатора был получен патент Украины № 63411 от 10.10.2011 г.

Для получения сравнительных данных параллельно проводились испытания известного состава катализатора, полученного в условиях горения. Оценивали каталитическую активность и удельную поверхность полученного катализатора с известным составом. Полученные катализаторы использовали в процессах обезвреживания оксида углерода и углеводородов [9, 10].

Катализатор загружали в установку с реактором проточного типа. Затем через установку пропускали газ состава: 1,0 %  $C_3H_8$ ; 1,5 %  $CO$ ; 5,8 %  $O_2$ ; 91,7 %  $N_2$  с объемной скоростью 120000  $ч^{-1}$  при температуре от 100 до 400—500 °С с интервалом 50—100 °С. При использовании полученного катализатора конверсия  $CO$  составляет 100 %, а конверсия  $C_3H_8$  — 95 %. При использовании известного катализатора конверсия  $CO$  составляет 85 %, а конверсия  $C_3H_8$  — 75 %. Удельная поверхность полученного катализатора составляла 110  $м^2/г$ , а для известного состава — 65  $м^2/г$ .

#### Выводы

В результате математического планирования были получены уравнения регрессии, описывающие влияние содержания кобальта, марганца и меди на каталитические свойства и пористость катализатора, и поверхности отклика. В результате математического планирования установлено, что оптимальный состав катализатора составляет, мас. %: никель — 30 %, кобальт — 10 %, марганец — 11 %, медь — 2 %, алюминий — остальное. Оптимальная удельная поверхность катализатора составляла 100—120  $м^2/г$ , пористость — 60—64%. Погрешность уравнений составляла не более 2%.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Серeda, Б.П. Влияние состава никель-алюминиевого сплава с добавками  $Co$ ,  $Mn$  и  $Cu$  на структуру и удельную активность катализатора на их основе / Б.П. Серeda, Г.Б. Кожемякин, В.Г. Рыжков [и др.] // Строительство. Материаловедение. Машиностроение. Серия: Стародубовские чтения. – 2009. – Вып. 48. – С. 101–104.
2. Григорян, Э. А. Катализаторы XXI века / Э. А. Григорян, А. Г. Мержанов // Наука производству. – 1998. – № 3(5). – С. 30–41.
3. Серeda, Б.П. Исследование влияния фазового состава Ni-Al сплавов на физикохимические свойства скелетных никелевых катализаторов / Б.П. Серeda, Г.Б. Кожемякин, К.В. Савела [и др.] // Metallurgy. – 2009. – № 20. – С. 112–117.
4. The Researching and modeling of physical-chemical properties of Ni-base alloys in SHS conditions / B. Sereda, Y. Belokon', A. Zherebtsov, D. Sereda // Materials Science and Technology. – 2012. – Vol. 1. – P. 494–498.
5. Исследование физико-механических свойств интерметаллических катализаторов, полученных в условиях СВЧ / Б.П. Серeda, Ю.А. Белоконь, К.В. Белоконь, Д.Б. Серeda // Metallurgy and thermal processing of metals. – 2015. – № 2(69). – С. 19–23.
6. Новик Ф.С. Оптимизация процессов технологии металлов методами планирования экспериментов / Ф.С. Новик, Я.Б. Арсов. – М.: Машиностроение; София: Техника, 1980. – 304 с.
7. Адлер, Ю.П. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий / Ю.П. Адлер, Е.В. Маркова, Ю.В. Грановский. – М.: Наука, 1976. – 320 с.
8. Application of activation of substrate by aluminium and copper for increase of adhesive durability of sheetings received in self-propagating high-temperature synthesis conditions / B. Sereda, S. Sheyko, I. Kruglyak, Y. Belokon' // 10th International Conference on the Science and Technology of Adhesion and Adhesives. – Oxford, UK. – 2008. – P. 437–439.
9. Environmental assessment of the intermetallic catalysts utilization efficiency for deactivation of the pollutants emitted by electrode production enterprises / K.V. Belokon, Y.A. Belokon, G.B. Kozhemyakin, E.V. Matukhno // Scientific bulletin of National Mining University. – № 3(153). – 2016. – P. 87–94.
10. Rumiantsev, V. Ecological aspects of the neutralization of gas emissions leaving from the resin storehouse of joint - stock company «Zaporozhkoks» / V. Rumiantsev, N. Yakubin, K. Bielokon [and etc.] // Metallurgical and Mining Industry. – 2015. – № 4. – P. 105–109.

пост. 16.10.2017