

УДК 661.566 : 66.097.3 : 669.054.8

**УТИЛІЗАЦІЯ ШЛАМУ, ЩО МІСТИТЬ МЕТАЛИ ПЛАТИНОВОЇ ГРУПИ**

АВІНА С.І., ЛОБОЙКО О.Я., ГОНЧАРОВ І.І.

Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут",

*В статті розглянуто переробку платиновмісного шламу виробництва неконцентрованої нітратної кислоти. Наведено розподілення втрат металів платинової групи по апаратах агрегату УКЛ-7. Встановлено кількісний склад шламу, які містять в собі метали платинової групи. Вивчено вплив факторів (температури, часу контактування, концентрації) на процес переробки платиновмісної сировини.*

*В статье рассмотрено переработку платиносодержащего шлама производства неконцентрированной азотной кислоты. Приведено распределение потерь металлов платиновой группы по аппаратам агрегата УКЛ-7. Установлено количественный состав шлама, который содержит металлы платиновой группы. Изучено влияние факторов (температуры, времени реагирования, концентрации) на процесс переработки платиносодержащего сырья.*

*In the article the treatment of platinum containing material of nonconcentrated nitric acid production is studied. The distribution of platinum metals group losses on UKL -7 aggregates is shown. Quantitative composition of materials containing platinum group metals is proposed/ the influence of factors (temperature, contact time, concentration) on the process of the treatment of platinum containing raw material is ascertained.*

В усіх індустріально розвинутих країнах світу нітратна промисловість, на сьогоднішній день, є однією із провідних галузей, яка поступово розвивається. Відомо, що в наш час практично єдиним промисловим способом отримання нітратної кислоти є контактне окиснення аміаку киснем повітря з наступним поглинанням отриманих оксидів нітрогену водою. В процесі каталітичного окиснення аміаку до оксиду нітрогену II використовують каталізаторні сітки на основі металів платинової групи (платина, паладій, родій).

В цьому процесі виникають безповоротні втрати металів платинової групи, які утворюються внаслідок зміни поверхні платиноїдних сіток, яка здійснюється за рахунок хімічної (випаровування з поверхні каталізаторних сіток оксидів платини) та механічної (відривання у вигляді металевого платинового пилу) ерозії.

З літературних джерел нам відомо, що втрати платиноїдів у виробництві неконцентрованої нітратної кислоти складають 0,12-0,16 г/т кислоти [1] Для зменшення цих втрат на виробництвах нітратної кислоти під тиском 0,716 МПа використовують сітки на основі паладію для вловлювання платини. В процесі експлуатації такої установки було виявлено, що внутрішня поверхня котла-утилізатора, окиснювача, газоходів, теплообмінників покрита чорним дуже дрібним нальотом, який містить в собі метали платинової групи.

Аналізуючи табличні дані (див. табл 1) бачимо, що паладієві сітки, які встановлено в контактному апараті та фільтр зі скловолокна, що встановлено в окиснювачі, вловлюють до 60-70 % від загальних втрат на платиноїдних сітках. Вміст платиноїдів в шламі з контактного апарату та котла-утилізатору дорівнює 20-25 %.

В якості об'єкта досліджень нами використовувався зразок № 1 та зразок № 2 шламу з котла-утилізатора виробництва нітратної кислоти під тиском 0,716 МПа. Час роботи платиноїдних сіток складав 3100 год. для зразка №1 та 3250 год. для зразка № 2.

Фракційний склад шламу (див. табл. 2), був визначений методом ситового аналізу та показав, що більша частина шламу зразка № 1 має розмір частинок < 0,1 мм і складає 81,6 (% мас.).

**Таблиця 1 - Баланс металів платинової групи по стадіях виробництва нітратної кислоти під тиском 0,716 МПа**

Взагалі		Розподіл за апаратами	
Стаття	%	Стаття	%
Втрати платиноїдного каталізатора дорівнюють 0,14г на 1 т нітратної кислоти	100	Вловлююча паладієва сітка	45-60
		Шлам з контактного апарату, котла-утилізатора, газоходів	20-25
		Фільтр з окиснювача	12-14
		Абсорбційна колона	6-8
		Склад продукційної кислоти	3,5
		Втрати з вихлопними газами	4,5
Разом	100	Разом	100

Кількісний вміст платиноїдів у шламі визначався атомно-абсорбційним методом та лазерною мас-спектрометрією. Ці дані свідчать про те, що для зразка № 1 в шламі міститься (% мас.): 7,82 – платини; 1,56 – паладію, 0,09 – родію, та відповідно для зразка № 2 платини – 0,25; паладію – 0,92; родію – 0,16 [2].

Таким чином, усі методи дослідження показали, що основна частина шламу складається з таких елементів, як Ферум, Хром, Платина, Паладій, Родій, Титан, Силіцій, Карбон та інше.

Таблиця 2 - Розподіл шламу по фракціям

Фракційний склад, залишок на ситі	Зразок № 1	Зразок № 2
> 0,5 мм, %	3,66	5,21
0,5-0,25 мм, %	3,62	20,62
0,25-0,1 мм, %	11,50	23,96
0,1-0,04 мм, %	31,79	26,54
< 0,04 мм, %	49,81	23,67

Для вилучення платиноїдів із шламу нами на основі досліджень пропонуються наступні стадії:

- 1) випал сировини;
- 2) вилуговування в кислоті;
- 3) розчинення у суміші кислот;
- 4) осадження платини;
- 5) прожарювання осаду платиноїдів.

Випал шламу нітратного виробництва є гетерогенним процесом. Швидкість перебігу його залежить від багатьох факторів. Серед них слід відзначити температуру та тривалість реакції.

Дослідження випалу платиновмісного шламу (див. рис.1) свідчать про те, що максимальні втрати ваги при температурі 1123 К та часі випалу 60 хвилин складають близько 9 (% мас.).

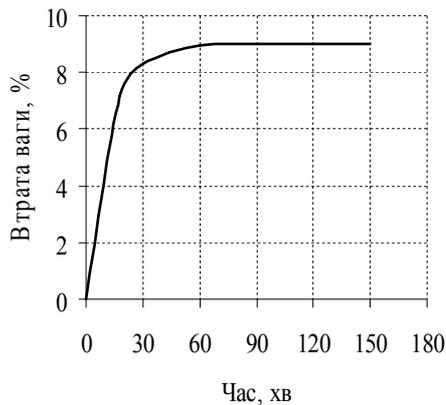


Рис. 1 – Вплив тривалості процесу на втрату ваги шламу при температурі 1123 К

До теперішнього часу не з'ясовано вплив концентрації хлоридної кислоти на процес вилуговування розчинних домішок, що містяться у шламі нітратного виробництва. Також недостатньо вивчено вплив часу контактування початкової сировини із хлоридною кислотою на хід процесу вилуговування.

Із рис. 2 бачимо, що ступінь вилуговування шламу дорівнює 25-28 % при часі контактування 30 хвилин.

Результати досліджень показали, що збільшення часу контактування шламу із хлоридною кислотою недоцільно, так як ступінь вилуговування практично не

змінюється.

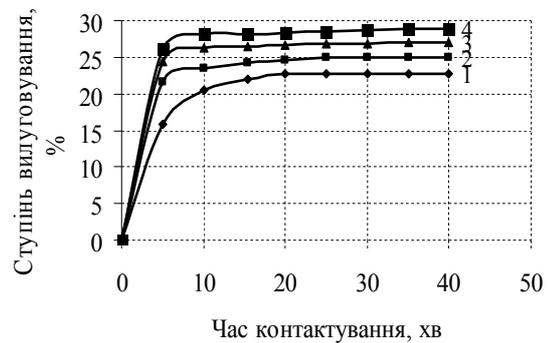


Рис.2 – Залежність ступеня розчинення випаленого шламу від часу контактування: 1 – 10 % HCl; 2 – 20 % HCl; 3 – 28 % HCl; 4 – 34 % HCl

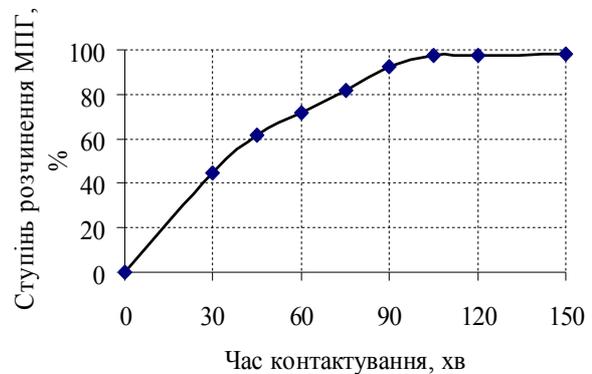


Рис.3 – Залежність ступеня розчинення платиноїдів від часу контактування збагаченої початкової сировини із розчином суміші кислот при температурі 363 К.

Аналізуючи графічні дані рис. 3, маємо зробити висновок, що ступінь розчинення при часі контактування дві години є найбільшою та складає 99,8%.

Таким чином на підставі проведених лабораторних досліджень запропоновано технологію, що дозволяє на 99,6 % вилучити платиноїди із шламу виробництва нітратної кислоти.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Караваев М.М., Засорин А.П., Клещев Н.Ф. Каталитическое окисление аммиака. – М. 1983. – 286с.
2. Авина С.И, Гончаров И.И., Бондаренко Л.Н. Исследование шламов содержащих металлы платиновой группы // Вестник НТУ ХПИ. – Харьков. – 2007. – № 9. – с. 70-74.

УДК 66.097.3

## РАЗРАБОТКА КАТАЛИЗАТОРА СРЕДНЕТЕМПЕРАТУРНОЙ КОНВЕРСИИ ОКСИДА УГЛЕРОДА

ГАРМАШ Б.К., ВОРОЖБИЯН М.И., ЛОБОЙКО В.А\*, РАДЧЕНКО И.Н.\*\*

Харьковская государственная академия железнодорожного транспорта

\*НТУ "Харьковский политехнический институт"

\*\*ЗАО "Северодонецкое объединение «Азот»"

*В статье рассмотрено влияние технологических параметров процесса осаждения, многокомпонентной системы растворов сульфатов железа, меди и хрома с раствором соды при разработке среднетемпературного катализатора конверсии оксида углерода с использованием в качестве сырья сумского железного купороса.*

*В статті розглянуто вплив технологічних параметрів процесу осадження багатокомпонентної системи розчинів сульфатів заліза, міді та хрому з розчином соди при розробці середньотемпературного катализатора конверсії оксиду вуглецю з використанням у якості сировини сумського залізного купоросу.*

*The influence of technologic parameters sediment process, many component system of solutions of iron, copper and chrome sulphates with solution of soda in development of middle-temperature catalyst of conversion of carbon oxide using syumu iron vitriol as raw materials was considered.*

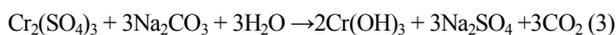
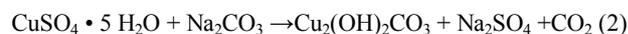
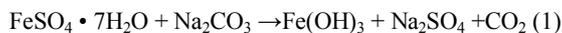
Железохромовые катализаторы среднетемпературной конверсии оксида углерода нашли широкое применение в химической промышленности. Проведение данного процесса организовано в две стадии и возможно только в присутствии катализаторов. На первой – среднетемпературной стадии используют контакты, состоящие из оксидов железа и цинка, а на второй – низкотемпературной, контакты на основе оксидов меди, цинка, алюминия и хрома.

Железохромовые катализаторы должны обладать рядом следующих свойств: высокой активностью, развитой удельной поверхностью, устойчивостью к действию ядов и высоких температур. Активность катализатора определяется, прежде всего, его химическим и фазовым составом, который зависит от способа и условий приготовления.

В ходе проведения исследований по разработке железохромового катализатора с использованием в качестве сырья сумского железного купороса подбирался наиболее конкурентный способ его приготовления и оптимальные параметры условий приготовления.

Условия осаждения влияют на дисперсность, химический и фазовый состав катализаторной массы. Основными факторами условий осаждения являются pH суспензии, температура растворов, концентрация растворов, порядок и скорость их смешивания.

Процесс совместного осаждения и формирования бинарных, а тем более многокомпонентных систем до конца не изучен. Нами проводились исследования формирования морфологической и пористой структур, а также фазового состава катализаторной массы на трехкомпонентной системе Fe(III), Cr(III) и Cu(II).



Осадки гидрогелей Fe(III)-Cr(III)-Cu(II) получали путем одновременного сливания растворов сульфатов Fe(III)-Cr(III)-Cu(II) с раствором соды. Осаждения проводились поочередно с изменением параметров: температура растворов варьировалась от 20 до 80 °С, температура старения осадка от 40 до 100 °С, pH суспензии от 4 до 9. Полученные осадки фильтровались и отмывались от примесей побочных продуктов осаждения, затем сушились и прокаливались при 350 °С с подъемом температуры по 50 °С в час. После чего исследовали фазовый состав катализаторной массы.

Осаждение из трехкомпонентной системы происходило следующим образом: при температуре старения осадка до 98 °С наблюдалось образование простых гидрогелей Fe(III), Cr(III) и Cu(II); при температуре старения с выше 98 °С состав осадка отличался тем, что наряду с образованием простых гидрогелей Fe(III), Cr(III), Cu(II) образуются гидроксокомплексные соединения Fe и Cu. Гидроксокомплексы Fe и Cr не образуются по причине «несовместимости» гидроксосоединений Fe(III) и Cr(III) на стадии осаждения.

В процессе дальнейшего старения осадка происходит кристаллизация частиц осадка, распад смешанных агрегатов и образование вторичных кристаллов индивидуальных гидроксидов  $\alpha$ -FeOOH,  $\alpha$ -CrOOH,  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и незначительное количество  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В образцах где старение осадка происходило при температурах свыше 98 °С, наряду с фазами  $\alpha$ -FeOOH,  $\alpha$ -CrOOH,  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> отмечено наличие фаз CuFeO<sub>2</sub> и Fe<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>.

Установлено, что формирование вторичных кристаллов в трехкомпонентной системе происходит медленнее по сравнению с формированием осадка  $\alpha$ -FeOOH, осажденного из однокомпонентного раствора сульфата железа. Это объясняется влиянием присутствующего в трехкомпонентной

системе гидрогеля Cr(III), который формируется более медленно. Время старения трехкомпонентного осадка в два раза больше по сравнению с временем старения гидроксида железа. Образование вторичных кристаллов гидроксидов Fe, Cr, Cu наблюдается после 12 часов старения, однако они отличаются большими размерами (300-400 Å) по сравнению с кристаллами гидроксида железа (150-200 Å), образовавшегося при осаждении из однокомпонентного сульфата железа.

Существенное влияние на свойства катализатора оказывает степень отмывки осадка от побочных продуктов осаждения, то есть от ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{Na}^+$ . Плохо отмывые осадки отличаются морфологической структурой, характеризуются низкой удельной поверхностью и малым объемом пор. Удаление примесей из осадка производилось промывной водой, количество которой зависит от качества сформированного осадка. Осадки, из которых легко удаляются примеси, образуются при pH близком к нейтральному 6,95 – 7,1 и отличаются следующим фазовым составом:  $\text{FeCO}_3$ ,  $\alpha\text{-FeOOH}$ ,  $\alpha\text{-CrOOH}$ ,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuFeO}_2$  и  $\text{Fe}_2\text{CuO}_4$ . После прокалки осадок имеет следующий фазовый состав:  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuFeO}_2$  и  $\text{Fe}_2\text{CuO}_4$ .

Выбор оптимальных параметров процесса осаждения позволяет получить катализаторную массу необходимой морфологической структуры с хорошо развитой удельной поверхностью и необходимым размером пор с образованием кристаллов ромбоидальной формы.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. С.С. Воюцкий «Курс коллоидной химии» М., «Химия», 1976г.
2. И.М. Вассерман «Химическое осаждение из растворов», Л., «Химия», 1980г.
3. Справочное руководство по катализаторам для производства аммиака и водорода. Л. «Химия» 1973г.
4. Б.П. Золотавский, О.П. Криворучко, Д. Я. Буянов, В.И. Зайковский « Исследование механизма кристаллизации соосажденных гидрогелей Fe(III)-Cr(III) при старении в маточном растворе». Кинетика и катализ т. XIX, вып.4, 1978г., с 1022-1028.

УДК 541.128.3:542.943

## ВЛИЯНИЕ КИСЛОРОДА НА ПРОЦЕСС УГЛЕКИСЛОТНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА НА Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-КАТАЛИЗАТОРАХ

ГУБАРЕНИ Е.В., СОЛОВЬЁВ С.А., КУРИЛЕЦ Я.П., КНЯЗЕВ Ю.В.\*, СОЛОВЬЕВА Е.А.\*\*

Институт физической химии им. Л.В.Писаржевского НАН Украины

\*Национальный технический университет Украины „Киевский политехнический институт”

\*\*Институт биокolloидной химии им.Ф.Д.Овчаренко НАН Украины

*Исследовано влияние кислорода на процесс углекислотной конверсии метана на катализаторах Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/кордиерит, модифицированных оксидами редкоземельных элементов (La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>). Установлено, что введение в реакционную газовую смесь кислорода в количествах, не превышающих необходимые по стехиометрии реакции парциального окисления метана, практически не снижает селективность процесса по H<sub>2</sub> в присутствии NiO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/кордиерит и приводит к снижению температур достижения высоких конверсий на 75-100 °C.*

*Influence of oxygen on the process of CO<sub>2</sub>-reforming of methane on the catalysts Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/cordierit, modified by the oxides of rare-earth metals (La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>), is investigated. It is shown, that introduction to the reactivity gas mixture (CH<sub>4</sub>+CO<sub>2</sub>) of oxygen in quantities, that not exceeding necessary on the stoichiometry of partial oxidation of methane, does not decrease selectivity of process on H<sub>2</sub> and CO in presence NiO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/cordierit and results in reduction of temperatures of achievement of high conversions for 75-100 °C.*

*Досліджено вплив кисню на процес вуглекислотної конверсії метану на катализаторах Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/кордиерит, модифікованих оксидами рідкісноземельних елементів (La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>). Встановлено, що введення в реакційну газову суміш (CH<sub>4</sub>+CO<sub>2</sub>) кисню у кількостях, що не перевищують необхідних за стехіометрією парціального окислення метану, практично не знижує селективностей процесу по H<sub>2</sub> та CO за присутності NiO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/кордиерит та призводить до пониження температур досягнення високих степеней перетворення метану – на 75-100 °C.*

В последние годы всё больше внимания уделяют разработкам технологий «газ-в-жидкость» (GTL, gas-to-liquid), направленных на получение из природного газа синтетических компонентов моторного топлива [1]. Одной из стадий такого технологического процесса является производство синтез-газа (смеси H<sub>2</sub> и CO), которая может быть осуществлена путем окислительной конверсии метана - паровой, углекислотной, парциальным окислением. В настоящее время более 90% синтез-газа получают путем паровой конверсии метана. Основным препятствием для промышленной реализации процессов углекислотной конверсии и парциального окисления является

отсутствие стабильно работающих катализаторов этих реакций.

Углекислотная конверсия метана (УКМ)  $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$  ( $\Delta\text{H}^\circ = +247$  кДж/моль), которой последнее время в литературе уделяется большое внимания, является также одним из способов утилизации углекислого газа, прямого получения синтез-газа с соотношением  $\text{CO}:\text{H}_2 = 1:1$ , необходимым в производстве диметилового эфира. В отличие от паровой конверсии метана этот процесс не требует затрат на получение водяного пара. Но поскольку реакция УКМ является сильно эндотермической, для

достижения высоких конверсий необходим постоянный подвод тепла в зону катализа.

Основным маршрутом реакции углекислотной конверсии метана является диссоциативная адсорбция  $\text{CH}_4$  на кислотных центрах с образованием поверхностного углерода и его последующее взаимодействие с  $\text{CO}_2$  [2]. При этом высокая кислотность поверхности способствует образованию избыточного углерода и зауглераживанию катализатора, что влечет снижение его активности [3]. Замедлить процесс зауглераживания можно путём регулирования кислотных свойств поверхности введением в состав катализатора щелочных добавок [4], или же путём интенсификации процесса дальнейшего превращения (окисления) образовавшегося углерода в продукты реакции.

Реакционная способность молекулы  $\text{CO}_2$  мала вследствие заполненной электронной оболочки и одним из способов интенсификации процесса выгорания образованного углерода может быть использование окислителя с большей реакционной способностью, например кислорода. Реакция кислорода с метаном является сильно экзотермическим процессом, поэтому можно ожидать, что введение  $\text{O}_2$  в газовую смесь  $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$  позволит также оптимизировать температурный режим УКМ. Кроме того коэффициент молекулярной диффузии у  $\text{O}_2$  выше, чем у  $\text{CO}_2$ . Можно также ожидать, что использование кислорода в качестве окислителя позволит устранить диффузионные затруднения процесса УКМ, связанные с подводом реагентов в глубину гранулы катализатора.

Однако, в присутствии кислорода появляется возможность окисления металлического никеля, на котором осуществляется диссоциативная адсорбция метана – контролирующая стадия процесса УКМ, что приводит к потере активности катализатора. По-видимому, именно это обстоятельство является причиной практически полного отсутствия информации в литературе о процессе углекислотной конверсии метана в присутствии кислорода ( $\text{CO}_2 + \text{O}_2 + \text{CH}_4$ ), несмотря на его очевидную привлекательность [5].

Увеличить химическую и термическую устойчивость композиций на основе  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , их активность в процессе УКМ можно путем введения модифицирующих добавок – оксидов редкоземельных

металлов. В [6] отмечено, что эффективной добавкой в составе катализаторов конверсии метана является  $\text{CeO}_2$ , который стабилизирует низкотемпературные модификации  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , высокая лабильность кислорода в структуре  $\text{CeO}_2$  позволяет аккумулировать  $\text{O}_2$  и регулировать его концентрацию в зоне катализа [7].

Целью настоящей работы является изучение влияния кислорода на процесс углекислотной конверсии метана, а также выбор оптимального состава катализатора на основе  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , устойчиво работающего в кислородсодержащей среде.

Исследования проводили на образцах катализаторов, нанесённых на синтетические кордиерит в виде блоков сотовой структуры с размером ячеек  $1 \times 1$  мм и толщиной стенки 0,2 мм. Химический состав кордиерита:  $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{Al}_3[\text{AlSi}_5\text{O}_{18}]$ , также можно представить в виде формулы  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{MgO} \cdot 5\text{SiO}_2$  [8]. Термическая устойчивость носителя – 1250 °С. Катализаторы готовили методом пропитки блочных матриц азотнокислыми солями никеля и алюминия по влагеёмкости с последующей сушкой и прокалкой в муфельной печи на протяжении 3 часов при температуре 550-600 °С на воздухе. Соотношение солей в растворе обеспечивало необходимый состав компонентов в катализаторе. В случае приготовления катализаторов, модифицированных добавками оксидов редкоземельных элементов ( $\text{CeO}_2$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ) нанесение компонентов производили последовательно.

Для исследования каталитической активности использовали фрагменты блоков в виде цилиндров диаметром 6 мм и высотой 7 мм, вес которого составлял 0,3 г. Каталитический фрагмент помещался внутрь кварцевого реактора проточного типа таким образом, чтобы избежать проскока потока газовой смеси мимо катализатора. Перед началом исследований катализатор восстанавливали в реакторе газовой смеси 4% об.  $\text{H}_2$  в  $\text{Ar}$  при температуре 700 °С на протяжении 2 часов, после чего охлаждали до температуры эксперимента в токе восстановительной смеси.

Исследования каталитической активности образцов проводили путём определения степени превращения метана при разных температурах.

Объемная скорость процесса составляла 6 000 – 12 000 час<sup>-1</sup>. При изучении процессов окисления метана использовали газовую смесь состава (объемн. %):

Таблица 1. – Сравнение активности и селективности никель-содержащих катализаторов в процессе окисления метана

Состав катализатора	Исходные концентрации реагентов, % об.		Температура начала реакции, °С	Максимальная конверсия $\text{CH}_4$ (%) / т-тура (°С)	Максимальная концентрация продуктов парциального окисления, % об.		Селективность по продуктам парциального окисления, %	
	$\text{CH}_4$	$\text{O}_2$			$\text{CO}$	$\text{H}_2$	$\text{CO}$	$\text{H}_2$
7,5% NiO+ 1,5% $\text{Al}_2\text{O}_3$	3,33	9,27	375	40/575	0,02	0,1	-	-
	4,4	3,7	420	35/675	0	0	-	-
	5,5	2,88	420	45/575	1,8	2,0	36	40
	5,39	1,28	415	90/715	2,98	4,3	51	45
5,8% NiO+ 1,4% $\text{La}_2\text{O}_3$ + 5,4% $\text{Al}_2\text{O}_3$	3,4	9,29	400	65/750	0,3	0,1	9	-
	4,68	4,5	405	32/775	0,044	0,2	-	-
	5,15	2,19	410	90/740	5,0	9,2	97	87
	5,32	2,77	405	85/670	4,5	8,6	84	80
5,8% NiO+ 1,6% $\text{CeO}_2$ + 5,4% $\text{Al}_2\text{O}_3$	2,42	6,93	450	48/740	0,28	0	12	-
	3,3	3,6	450	14/744	0,17	0	5	-

2-6% CH<sub>4</sub>, 2-9% O<sub>2</sub>, He – остальное, при исследовании углекислотной и окси-углекислотной конверсии метана: 2-6% CH<sub>4</sub>, 6-12% CO<sub>2</sub>, 0-4% O<sub>2</sub>, Ar – остальное. Анализ продуктов реакции производили на газовом хроматографе Цвет 800.

Поскольку реакции глубокого и парциального окисления метана являются стадиями процесса окси-углекислотной конверсии CH<sub>4</sub>, нами был исследованы процессы окисления метана на приготовленных катализаторах при различных соотношениях CH<sub>4</sub>:O<sub>2</sub>.

В таблице 1 приведены данные, характеризующие активность и селективность никель-алюминиевых катализаторов в реакциях глубокого и парциального окисления метана.

В условиях, соответствующих стехиометрии реакции глубокого окисления метана (O<sub>2</sub>:CH<sub>4</sub>>2) на никель-алюминиевом катализаторе (7,5% NiO+1,5% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) процесс начинается при 375 °С, максимальная конверсия метана, которая достигается при 575 °С, не превышает 40%. При температурах выше 600 °С катализатор работает нестабильно, в изотермических условиях активность катализатора быстро снижается практически до нулевого значения. Дальнейшее повышение температуры приводит лишь к незначительному и кратковременному возрастанию активности. До температуры 600 °С единственным углеродсодержащим продуктом процесса является CO<sub>2</sub>. При более высоких температурах (600-650 °С) отмечено образование некоторых количеств монооксида углерода и водорода. Установлено, что при этих температурах катализатор разрушается, полностью теряя первоначальную конструкционную форму сотовой структуры. Причиной разрушения катализатора является образование аморфного углерода в порах катализатора. Известно, что в условиях УКМ при высоких температурах (800-1000 °С) зауглераживание катализатора не приводит к его разрушению, хотя при повышении температуры скорость образования и накопления углерода на поверхности катализатора возрастает. Разрушение катализатора вследствие зауглераживания происходит при более низких температурах [9]. Это связано с тем, что при пониженных температурах углерод образуется в виде мелкодисперсной сажи, которая осаждается в глубине пор и постепенно заполняет поры катализатора изнутри, не препятствуя диффузии метана. При высоких температурах образование углерода происходит преимущественно на внешней поверхности катализатора в виде пространственных структур - нитей, нанотрубок и т.д.

На катализаторе, модифицированном оксидом лантана (5,8% NiO+1,4% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> +5,5% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), процесс глубокого окисления метана начинается при более высокой температуре – 400 °С. Катализатор указанного выше работает стабильнее, чем немодифицированный образец, но и в этом случае наблюдается некоторое уменьшение активности во времени. Максимальная конверсия достигнутая при 750 °С и составляет 65%. Единственным углеродсодержащим продуктом в этих условиях является CO<sub>2</sub>. Образование водорода (до 0,2% об.) при полном отсутствии CO свидетельствует о протекания также и процесса крекинга метана (CH<sub>4</sub> ↔ 2H<sub>2</sub> + C), что является причиной нестабильной работы катализатора.

Еще ниже активность у катализатора, модифицированного оксидом церия (5,8%NiO+ 1,6%CeO<sub>2</sub>+ 5,4% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Процесс начинается при температуре 450 °С, максимальная конверсия метана достигается при 740 °С и составляет 48%. Основным углеродсодержащим продуктом также является CO<sub>2</sub>, но при температурах выше 650 °С наблюдается образование небольших количеств CO (до 0,28% об.). Водород в газовой смеси после катализатора отсутствует. В ряде опытов отмечены конверсии кислорода, превышающие стехиометрические, что может быть следствием поглощения кислорода катализатором, модифицированным оксидом церия, который характеризуется невысоким редокс-потенциалом, проявлением эффекта накопления кислорода (OSC) [10].

Реакцию парциального окисления метана исследовали при соотношении компонентов O<sub>2</sub>:CH<sub>4</sub>≤1,1. На никель-алюминиевом катализаторе (7,5% NiO + 1,5% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) при концентрациях реагентов, близких к эквимолекулярным, процесс начинается при 420 °С, максимальная конверсия метана достигается всего 35% при 675 °С. Единственным углеродсодержащим продуктом является CO<sub>2</sub>, CO и H<sub>2</sub> практически отсутствуют, что говорит о протекании в этих условиях только глубокого окисления метана. При уменьшении концентрации кислорода до значений, соответствующих стехиометрии парциального окисления (O<sub>2</sub>:CH<sub>4</sub>≈0,5), достигается более высокая конверсия (45% при 575 °С), однако при дальнейшем повышении температуры конверсия снижается. Углеродсодержащими продуктами реакции являются CO<sub>2</sub> и CO, увеличивается концентрация H<sub>2</sub>, максимальная селективность по водороду достигает 40%. При дальнейшем уменьшении концентрации кислорода (в 2 раза ниже необходимой по стехиометрии для реакции парциального окисления) растет конверсия CH<sub>4</sub> (до 90% при 715 °С), увеличивается концентрация H<sub>2</sub>, селективность по водороду возрастает до 45%. Однако в этих условиях катализатор работает нестабильно, его активность уменьшается во времени, что может быть связано с крекингом метана при повышенных температурах.

Наиболее высокую активность в процессе парциального окисления метана показал никель-алюминиевый катализатор, модифицированный лантаном (5,8% NiO+1,4% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+5,4% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Если концентрация реагентов, близких эквимолекулярным, основным углеродсодержащим продуктом является CO<sub>2</sub>, то при понижении концентрации кислорода до значений, соответствующих стехиометрии реакции парциального окисления метана (O<sub>2</sub>:CH<sub>4</sub>≈0,5), возрастают концентрации CO и H<sub>2</sub>, селективность по этим компонентам достигает 95% и более.

В работе [11] установлено, что кинетика процесса окисления метана на никель-алюминиевых катализаторах при O<sub>2</sub>:CH<sub>4</sub>≥2 соответствует первому порядку по метану и нулевому по кислороду. Это свидетельствует о том, что процесс протекает при высоких, близких к равновесным, степенях покрытия поверхности катализатора кислородом. Следовательно, поверхностный слой находится в окисленном состоянии. При уменьшении соотношения O<sub>2</sub>:CH<sub>4</sub> наблюдается снижение порядка реакции по метану до

нулевого или близкий к нулевому, и повышение порядка реакции по кислороду до первого и выше. В этих условиях поверхность катализатора полностью восстановлена и покрыта соединениями, образовавшимися при диссоциации метана, единственным углеродсодержащим продуктом реакции является CO [12]. В работе [13], где исследован механизм парциального окисления метана на Ni- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> *in-situ* показано, что в условиях реакции в составе катализатора присутствует как NiO, так и Ni, при этом на восстановленных центрах происходит диссоциация метана, на окисленных - реакция  $C + NiO \rightarrow CO + Ni$ .

Таким образом, анализ полученных результатов и литературных данных показывает, что на восстановленных центрах Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора протекает диссоциация метана (прямой механизм), на окисленных - окисление CH<sub>4</sub> до CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O (последовательный механизм). В приведенной ниже схеме объединены оба механизма:

1. Ni<sup>0</sup> + 1/2O<sub>2</sub> → NiO
2. CH<sub>4</sub> + 4NiO → CO<sub>2</sub> + 2H<sub>2</sub>O + 4Ni<sup>0</sup>
3. CH<sub>4</sub> + Ni<sup>0</sup> → Ni<sup>+</sup>C + 4H
4. H + H → H<sub>2</sub>
5. O<sub>адс.</sub> + Ni → Ni<sup>δ+</sup>...O<sup>δ-</sup>
6. Ni<sup>+</sup>C + Ni<sup>δ+</sup>...O<sup>δ-</sup> → 2 Ni<sup>0</sup> + CO
7. 2H + NiO → Ni<sup>0</sup> + H<sub>2</sub>O
8. CO + NiO → Ni<sup>0</sup> + CO<sub>2</sub>

Реакция парциального окисления метана протекает преимущественно по последовательному механизму, при соотношениях CH<sub>4</sub>:O<sub>2</sub>>2 становится возможен также и прямой механизм реакции [14]. Исследование механизма реакции парциального окисления метана на металлических катализаторах методом кинетического изотопного эффекта показало, что при температуре ниже 500 °C суммарный процесс является комбинацией риформинга и окисления, выше 650 °C доминантным механизмом является прямая диссоциация метана [2].

В работе [15] показано, что высокая начальная активность катализатора Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/кордиерит катализатора снижается во времени вследствие зауглероживания поверхности. Такое поведение катализаторов является характерным для композиций на основе Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [16]. Щелочные добавки замедляют процесс образования и накопления углерода на поверхности катализатора, но при этом активность катализатора снижается [15].

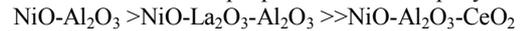
Следует ожидать, что в присутствии катализаторов, модифицированных слабоосновными компонентами, (например оксид лантана) появится возможность реализации дополнительного маршрута активации CO<sub>2</sub> путем образования карбонатов металлов и их последующего взаимодействия с углеродом поверхности по схеме [17]:

1. CH<sub>4</sub> + Ni → NiC + 2H<sub>2</sub>,
2. CO<sub>2</sub> + La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ↔ La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>,
3. Ni + La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> → CO + NiO + La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,
4. NiC + NiO → 2Ni + CO

Нами установлено, что в процессе УКМ никель-алюминиевый катализатор, модифицированный оксидом лантана (5,8% NiO+1,4% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+5,4% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) проявил высокую активность, которая не снижалась во времени и сохранялась при повторении циклов катализа. На этом катализаторе при температуре 750 °C

достигалась практически полная конверсия метана даже при небольшом (20%) избытке CO<sub>2</sub> от необходимого по стехиометрии реакции. В то же время, активность модифицированного оксидом церия катализатора (2,5% NiO + 1,0% CeO<sub>2</sub> + 2,0% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) значительно ниже, конверсия метана при этой же температуре не превышала 37%.

Анализ полученных нами результатов показывает, что по температуре начала реакции УКМ исследованные катализаторы располагаются в ряду:



Однако все катализаторы, за исключением модифицированного оксидом лантана, в последующих каталитических циклах снижали первоначальную активность. По температуре достижения максимальных конверсий в повторных каталитических циклах ряд активности катализаторов приобретал следующий вид:



Таким образом, наибольшую активность в процессе парциального окисления метана, стабильность в процессе УКМ проявил Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-катализатор, модифицированный оксидом лантана. Следует также отметить, что даже избыток окислителя не приводит к деактивации этого катализатора, что позволяет варьировать соотношением O<sub>2</sub>:CH<sub>4</sub> в достаточно широких пределах для получения синтез-газа различного состава.

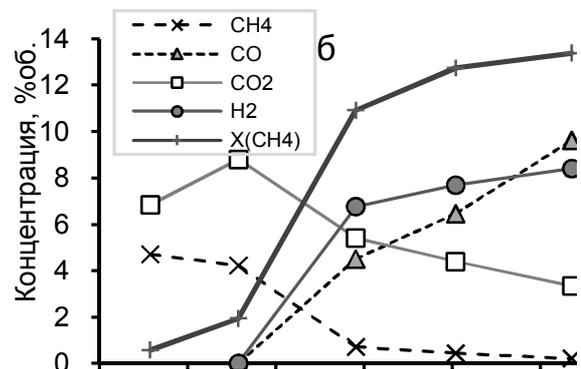
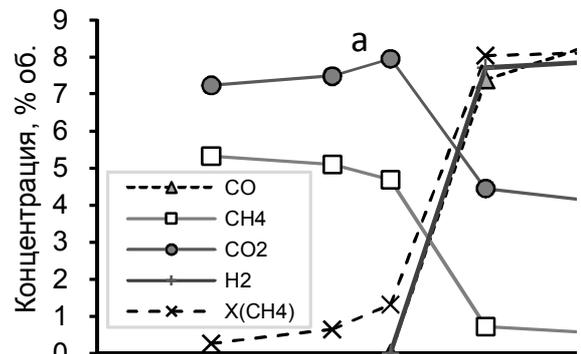
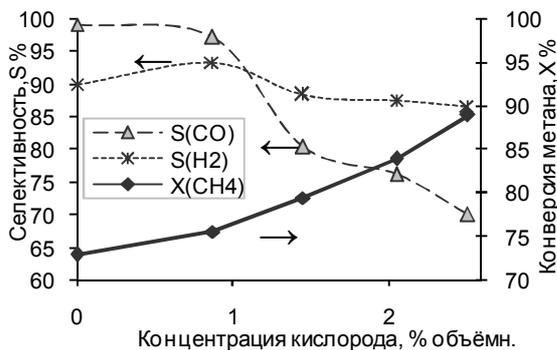


Рис. 1.— Зависимости конверсии метана (X(CH<sub>4</sub>)), концентраций реагентов (CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>) и продуктов (CO, H<sub>2</sub>) от температуры в процессе окси-углекислотной конверсии метана на катализаторах:  
а) 2,5% NiO + 1,0% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 2,0% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;  
б) 4,7% NiO + 1,1% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 3,6% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

На рис.1-а приведены температурные зависимости конверсии метана, концентраций реактантов (CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>) и продуктов реакции (CO, H<sub>2</sub>) в присутствии кислорода (2,5% об.) на катализаторе (2,5% NiO + 1,0% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 2,0% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Видно, что повышение температуры приводит к одновременному росту конверсии метана и концентраций продуктов реакции – CO и H<sub>2</sub>, и снижению концентрации CO<sub>2</sub>. Селективность по водороду составляет 81%, по монооксиду углерода – 92-93%, что свидетельствует о преобладающем протекании процесса по реакциям парциального окисления метана и УКМ, и минимальном вкладе реакции глубокого окисления метана.

Более высокой активностью и селективностью по водороду в процессе окси-углекислотной конверсии метана характеризуется катализатор с большим содержанием никеля (4,7% NiO+ 1,1% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+ 3,6% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), как это видно из зависимостей, приведенных на рис.1-б. Температура начала реакции в присутствии этого катализатора ниже, селективность по водороду приближается к 98%. Максимум на температурной зависимости концентрации CO<sub>2</sub>, свидетельствует о протекании при температурах ниже 550 °С реакции глубокого окисления метана, в результате чего селективность по водороду снижается до 90%.

На рис.2 приведены данные, позволяющие оценить влияние концентрации кислорода на процесс УКМ в присутствии катализатора (6,3% NiO + 1,4% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 3,8% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) при постоянной температуре (560 °С). Увеличение концентрации кислорода от 0 до 0,88% об. приводит к росту конверсии метана от 73 до 76% и незначительному повышению селективности по водороду (от 90 до 93%), селективность по монооксиду углерода при этом остается практически неизменной. Дальнейшее повышение концентрации кислорода до 2,5% об. сопровождается монотонным ростом конверсии метана до 88%, селективность по монооксиду углерода при этом снижается от 97 до 71%, по водороду остается практически постоянной.



**Рис. 2. – Влияние концентрации кислорода на активность и селективность катализатора (3,6% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 1,07% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 6,3% NiO)/кордиерит в процессе УКМ**

Таким образом установлено, процесс УКМ на катализаторе NiO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/кордиерит можно существенно интенсифицировать путем введения в реакционную смесь кислорода. Это позволяет снизить температуру достижения высоких конверсий метана на

75-100 °С при практически неизменной селективности процесса УКМ по водороду. Селективность процесса по монооксиду углерода при этом несколько снижается, что может быть связано с окислением CO в CO<sub>2</sub>.

Полученные нами результаты, а также анализ литературных данных позволяют предложить схему механизма процесса углекислотной конверсии метана на катализаторах, которая содержит следующие стадии:

1. CH<sub>4</sub> + [Z] ↔ CH<sub>x</sub>·[Z] + (4-x)H<sub>адс</sub>
2. CO<sub>2</sub> + [Z] ↔ [Z]·O + CO
3. O<sub>2</sub> + 2[Z] ↔ 2[Z]·O
4. [Z]·C + [Z]·O ↔ [Z]·CO + [Z]
5. [Z]·CO ↔ [Z] + CO
6. 2H<sub>адс</sub> ↔ H<sub>2</sub>,

где [Z] – активные центры катализатора.

Активация метана и его последующая диссоциация, в результате которой происходит образование молекулярного углерода и водорода происходит на кислотных центрах поверхности катализатора, которыми являются частицы восстановленного металлического никеля. В результате диссоциации CO<sub>2</sub> происходит окисление центров поверхности, которые также могут образовываться на стадии (3) при присутствии в газовой фазе кислорода. Это повышает скорость процесса конверсии метана, но не влияет на селективность по водороду. Лимитирующей, по видимому, является стадия (4), в которой углерод, связанный с поверхностью окисляется поверхностным кислородом.

В результате проведенных экспериментов показано, что путём модификации Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/кордиерит-катализаторов оксидами редкоземельных металлов с невысоким окислительно-восстановительным потенциалом (La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>) достигается повышение их активности и стабильности работы в процессе глубокого и парциального окисления метана, УКМ. В реакции парциального окисления метана, никель-алюминиевый катализатор, модифицированный оксидом лантана, обеспечивает практически 100% селективность процесса по водороду.

Полученные результаты могут быть использованы для создания процесса окси-углекислотной конверсии метана в синтез-газ с различным соотношением H<sub>2</sub>/CO.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Арутюнов В.С., Крылов О.В. // Успехи химии.- 2005.-12.- С. 1216-1245.
2. Крылов О.В. // Рос.хим.журнал.- 2000.- 44, №1.- С. 19-33.
3. Toshihiko O., Toshiaki M. // Journal of Catalysis.- 2001.- 204, N1.- P. 89-97.
4. Hou Z. Yokota O, Tanaka T. A // Catal.Lett.- 2003.- 87, N1-2.- P. 37-42.
5. Крылов О.В., Мамедов А.Х. // Успехи химии.- 1995.- 64, №9.- С. 935-959.
6. Xiulan Cai, Xinfu Dong, Weiming Lin. // J.Nat.Gas Chem.- 2006.- 15.- P. 122-126.
7. Zhenxing Cheng, Qingle Wu, Jinlu Li and Qiming Zhu. // Catalysis Today.- 1996.- 30, N1-3.- P. 147-155.
8. Авакумов Е.Г., Девяткина Е.Т.и др. // Кинетика и катализ.- 1998.- 39,№5.- С. 722-728.
9. Буянов Р.А. Закоксовывание катализаторов // Новосибирск: Наука.- 1983, 288 с.

10. Fornasiero P., Dimonte R., Rao G. R. et al. // J.Catal.- 1995.- 151, N1.- P. 168-177.
11. Liu S., Xiong G., Sheng S., // Appl. Catal. A.- 2000.- 198.- P. 261.
12. Shen S., Li C., Yu C. // In Proceedings of the 5<sup>th</sup> International Natural Gas Conversion Symposium. Vol. 119. Giardini-Naxos, Sicily.- 1998.- P. 765
13. Yong Lu, Jinzhen Xue, Changchun Yu, Yu Liu, Shikong Shen // Appl. Catal. A.- 1998.- 174.- P. 121-128.
14. Tsipouriari V. A., Zhang Z., Verykios X. E. // J. Catalysis.- 1998.- 179, N1.- P. 283-291.
15. Соловьев С.А., Зателепа Р.Н., Губарени Е.В. и др. // ЖПХ.- 2007.- 80, №11, С. 1858-1863.
16. Hu Y.H., Ruckenstein E. // Adv. Catal.- 2004.- 48.- P. 297-375.
17. Slagtern A., Schuurman Y., Leclercq C. et al. // J. Catal.- 1997.- 172, N1.- P. 118-126.

УДК 66.074.542.973

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕХНОЛОГИИ ПРИГОТОВЛЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРА НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНОГО ВЕЩЕСТВА ПО ПОВЕРХНОСТИ НОСИТЕЛЯ

ЛОБОЙКО А.Я., ВЕКШИН В.А., МАРКОВА Н.Б., ВОРОЖБИЯН М.И., ШАПАРЕВА Л.П.

Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»

*Rozглянуто проблему створення активного шару на поверхні металевого носія на основі оксиду титану для каталізаторів очистки газових викидів від оксидів азоту та вуглецю. Проведено фізико-хімічні дослідження по вивченню розподілу платини на поверхні оксидної плівки.*

*Rassmotrena problema stvorennia aktivnogo sloja na povirhnosti metalicheskogo nositelja na osnovie oksida titana dla katalizatorov очистки газовых выбросов от оксидов азота и углерода. Проведены физико-химические исследования по изучению распределения платины на поверхности оксидной пленки*

*The problem of the creation of the active layer based on the TiO<sub>2</sub> metal carrier used for purification of exhaust gases from nitric and carbon oxide have been studied. The physical and chemical investigations directed to studying the distribution of Pt on the oxide layer were carried on.*

Производство азотной кислоты связано с большим количеством опасных выбросов оксидов азота в атмосферу. Нитрозные газы, которые не прореагировали в абсорбционных колоннах, и имеют концентрацию 0,1–0,2 % об., не могут быть использованы в последующем технологическом цикле, и должны быть удалены из зоны реакции. При этом необходимо учитывать, что газовые выбросы азотнокислотных производств являются смесью оксидов азота NO и NO<sub>2</sub>, которые имеют разный характер влияния на окружающую среду, и разные физико-химические свойства.

Для очистки избытка оксидов азота в отходящих газах существует множество методов: адсорбционные, абсорбционные, термокаталитические и др. В настоящее время на азотнокислотных предприятиях применяют каталитическую очистку отходящих газов с применением аммиака в качестве восстановителя. Процесс проводят на промышленных алюмо-ванадиевых катализаторах АВК-10 и их модифицированных образцах. Основным недостатком последних является высокое гидравлическое сопротивление потоку газа, что не позволяет применять их в процессах с высокими объемными скоростями.

Решить эту проблему можно применяя блочные каталитические системы на основе платиновых металлов с развитой удельной поверхностью. Однако, при разработке катализаторов данного типа необходимо учитывать отсутствие на Украине месторождений платиновых и их высокую стоимость. Одним из путей снижения затрат при создании такой каталитической системы является нанесение на металлический носитель каталитически активного компонента с последующим восстановлением и закреплением его на поверхности.

Особенности условий эксплуатации в реакторах каталитической очистки определили перспективность каталитических систем на металлических носителях, преимуществом которых является высокая механическая прочность, высокая термическая стабильность, в значительной степени определяющая срок службы катализатора, малое гидравлическое сопротивление. Наряду с этим металлический носитель дает возможность изготавливать катализатор практически любой формы.

Создание технологии нанесения каталитически активного компонента тонким слоем с максимально равномерным распределением его на поверхности обеспечит уменьшение расходов платиновых металлов по сравнению с традиционными методами нанесения.

Разработка такого катализатора даст возможность проводить процесс каталитического восстановления оксидов азота при больших скоростях газа, который в свою очередь позволит повысить производительность агрегатов производства азотной кислоты.

Данная работа состояла из нескольких этапов, основными из которых являлись: подбор материала носителя, нанесение на него каталитически активного вещества с последующим закреплением на поверхности и исследование каталитической активности полученного катализатора.

Для разработки каталитической системы, которая может надежно работать в промышленности и использоваться в достаточно жестких эксплуатационных условиях важным является правильность выбора носителя. На основании приведенных литературных данных [1] можно сделать вывод, что большинство каталитических процессов осуществляется на нанесенных катализаторах

с использованием пористых носителей, в качестве которых можно использовать алюминий и титан.

Алюминий – легкий, пластичный металл с температурой плавления 660 °С. Химическая инертность алюминия обусловлена наличием на его поверхности тонкой оксидной пленки  $Al_2O_3$ , защищающей металл от дальнейшего окисления. Изменяя параметры оксидной пленки, можно приготовить соответствующие образцы носителя с заданными свойствами (толщиной, пористостью, адгезией и др.) для дальнейшего нанесения каталитически активного вещества на его поверхность.

Металлический титан – также как и алюминий – довольно активный металл. Как и алюминий, на воздухе он покрывается плотной защитной пленкой  $TiO_2$ . Титан плавится при гораздо более высокой температуре, чем алюминий. Температура плавления его составляет 1665 °С. При этом, благодаря защитному действию  $TiO_2$  он обладает большой устойчивостью к химическому воздействию. Титан не изменяется на воздухе, не реагирует со многими агрессивными средами, не вступает в реакции даже с такими сильными окислителями, как азотная кислота и царская водка.

Учитывая тот факт, что оба металла по своим физико-химическим свойствам могут быть использованы нами в качестве материала подложки, с целью окончательного выбора металла для носителя была изучена термостабильность и микротвердость образцов алюминия и титана.

Исследования показали, что алюминиевые пластины, ввиду низкой температуры плавления металла, при нагреве до 550 °С и выше подвергаются деформации. Это лишает возможности применять высокотемпературное восстановление каталитически активного вещества на поверхности алюминиевого носителя, а также ограничивает его применение в промышленных условиях. Что касается титана, то данный металл в аналогичных условиях проявлял высокую термическую устойчивость, покрытие не разрушалось.

Одним из требований, предъявляемым к наносным катализаторам, является механическая прочность носителя. С этой целью нами была исследована микротвердость сплавов титана ВТ-1-2 и алюминия. Она определялась с помощью метода Виккерса по величине диагоналей отпечатка алмазной пирамидки. Результаты измерений приведены в таблице 1.

**Таблица 2.1 – Микротвердость сплавов титана и алюминия**

Типы сплавов	ВТ1-2	ОТ4-1	Al
Микротвердость, кг/мм <sup>2</sup>	165	150	30

Анализ результатов измерений, приведенных в таблице, показывает, что микротвердость алюминиевых образцов меньше (более чем в пять раз) по сравнению с микротвердостью образцов титана. Следует также отметить, что микротвердость образцов титана незначительно зависит от примесей в сплаве. На основании полученных данных, было принято решение в качестве металла носителя для дальнейших исследований использовать титановые сплавы ВТ-1-1 и ОТ-4-1. При этом согласно литературным данным [2] сплав ОТ4-1 является наиболее технологичным с точки зрения обра-

ботки, обладает высокой стойкостью к агрессивным средам и каталитическим ядам в производстве серной и азотной кислот. Помимо указанных выше преимуществ, оксидная пленка титана позволяет исключить взаимодействие его с активным веществом, а также увеличивает удельную каталитическую активность нанесенных на оксидную пленку  $TiO_2$  металлов, в силу наличия собственных каталитических свойств.

Для создания максимально развитой поверхности носителя необходимо на его поверхности создать пористую оксидную пленку для последующего нанесения на нее каталитически активного вещества. Анализ литературных данных показал, что в качестве способов получения оксидных покрытий можно выделить следующие основные: химическое окисление, анодное окисление (анодирование) в растворах электролитов или расплавах солей; анодирование в газовой плазме и плазменно-электролитическое [3].

Оценка этих способов показала, что анодирование в расплавах солей применяют для получения оксидов повышенной толщины и микротвердости, в основном, на меди и железе. Плазменно-электролитическое анодирование осуществляется при давлении от нескольких тысяч до нескольких сотен тысяч паскалей. Эти способы являются специфическими, сложными в аппаратном оформлении и в настоящее время применяются только в лабораторных исследованиях.

На основании вышеизложенного был сделан вывод, что для данного процесса наиболее приемлемым способом является электрохимическое анодирование в растворе электролита. Методика его проста, не требует значительных капитальных вложений и энергозатрат, а получаемое покрытие вполне удовлетворяет требованиям качественного нанесения каталитически активного компонента.

Процесс нанесения оксидного слоя проводили на лабораторной установке методом электрохимического окисления. Анодом служила пластина титанового сплава марки ОТ-4, погруженная в электролит. В качестве последнего использовали смесь серной и соляной кислот с концентрациями 400 г/л и 65 г/л соответственно. В качестве катода применялись две свинцовые пластины. Оптимальное время анодирования составляло 60 мин при плотности тока 2 А/дм<sup>2</sup>. После нанесения оксидного слоя носитель просушивали в сушильном шкафу и прокаливали в муфельной печи для стабилизации поверхности.

Следующим этапом проведения исследований являлось нанесение каталитически активного вещества на носитель. Несмотря на большое количество разработок каталитически активных систем на основе дешевых реагентов, до настоящего момента наиболее эффективными остаются катализаторы, приготовленные с применением платиновых металлов. В качестве активного компонента здесь могут применяться Pt, Pd, Rh, Ir, а также их соли. Высокая активность данных металлов объясняется тем, что с ростом заряда атомного ядра возрастает скорость движения электрона на 1s-орбитали. Это приводит к сжатию всех орбиталей s-типа. Над орбиталями p-типа и d-типа данное влияние проявляется гораздо слабее. От данного эффекта существенно зависит хемосорбция реагирующих веществ, что в свою очередь, приводит к увеличению каталитических свойств данных металлов [4].

На основании приведенной выше информации в качестве каталитически активного вещества была выбрана гексахлорплатиновая кислота  $H_2[PtCl_6]$ , которая, как известно, является стандартным источником платины для катализаторов. На основании проведенных предварительных исследований была определена оптимальная концентрация пропиточного раствора – 10 % и время пропитки – 1 мин. Носитель обрабатывался 10 % -ным раствором гексахлорплатиновой кислоты, затем проводилась сушка образца в сушильном шкафу при температуре 110–120 °С. После сушки образец прокаливали в муфельной печи при 500 °С для восстановления платины из ионного состояния в металлическое. Нанесение каталитически активного вещества проводили одно-, двух-, трех- и четырехкратной пропиткой. В результате экспериментальных исследований было определено оптимальное количество пропиток – три. С увеличением числа пропиток содержание активного компонента катализатора возрастает. Однако, по мере возрастания числа пропиток коэффициент обогащения снижается, вследствие чего число пропиток более трех нецелесообразно.

Одним из недостатков пропиточного способа является сравнительно высокая температура разложения исходных соединений, при которой становится возможной быстрая миграция высокодисперсных частиц платины по поверхности носителя, что приводит к образованию конгломератов. Учитывая, что активность катализатора напрямую зависит от равномерного микро-распределения каталитически активного вещества на поверхности носителя, одним из приемов регулирования распределения активного компонента в катализаторе является введение в пропиточный раствор кислот-конкурентов, которые конкурируют с адсорбируемым соединением за места на поверхности носителя. Под их действием изменяется скорость продвижения фронта сорбции адсорбируемого соединения, которое является основным источником активного компонента – платины.

По данным авторов [5] наиболее легко адсорбируется щавелевая и серная кислоты, понижая при этом сорбцию  $H_2PtCl_6$ , поэтому в присутствии двухосновных кислот не удастся достигнуть равномерного распределения платины. Одноосновные кислоты снижают сорбцию  $H_2PtCl_6$  незначительно, что позволяет равномерно распределить металлическую фазу по носителю. Предварительное модифицирование носителя одноосновными кислотами создает адсорбционные центры новой природы и обеспечивает закрепление платины по координационному механизму с образованием многоцентровых связей, за счет этого повышается каталитическая активность системы. Отсюда следует, что обработка образцов минеральными или органическими кислотами способствует получению катализаторов с более высокой каталитической активностью.

Авторы [6] приводят результаты исследований по влиянию муравьиной кислоты на процесс сорбции  $H_2PtCl_6$ . Это соединение способно при контакте с  $H_2PtCl_6$  в водном растворе восстанавливать платину, находящуюся в высшей степени окисления, вплоть до образования ее металлической формы. Восстановителем  $H_2PtCl_6$  является образующийся в результате реакции разложения муравьиной кислоты оксид углерода.

В результате анализа вышеприведенных литера-

турных данных о влиянии кислот-конкурентов на микрораспределение активного компонента платины по поверхности носителя нами были выбраны в качестве кислот-конкурентов органические кислоты уксусная и муравьиная с массовой концентрацией 1 %.

Для проведения экспериментальных исследований с целью сравнения были подготовлены три серии образцов катализаторов: без применения конкурирующих кислот, с применением муравьиной кислоты и уксусной кислоты в качестве конкурирующего адсорбата. Пропитка осуществлялась при комнатной температуре, каждый образец после пропитки просушивали при температуре 110 °С с последующим прокаливанием при температуре 500 °С в течении двух часов.

Для выяснения роли конкурирующих кислот на процесс формирования каталитически активного слоя были проведены физико-химические исследования поверхности приготовленных образцов катализаторов.

Качественный и количественный анализ элементного состава носителя и его поверхностного слоя проводили методами рентгенофлуоресцентного анализа на спектрометре «Спрут» и лазерной масспектроскопией. Зарядовое состояние активного вещества на поверхности носителя определяли методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на спектрометре XPS – 800 фирмы Kratos. Анализ формы спектров оболочек Pt4f,4d показал, что во всех исследованных образцах, полученных с применением в процессе приготовления муравьиной кислоты, практически половина нанесенной платины находится в металлическом состоянии. Это отличает их от образцов, приготовленных без использования муравьиной кислоты, в которых платина в основном, находилась в зарядовом состоянии  $Pt^+$ . Структуру поверхностного слоя изучали с помощью растровой электронной микроскопии на микроскопе JSM – 820 и РЭММА. Было установлено, что на поверхности образцов катализаторов, приготовленных с применением муравьиной кислоты в качестве конкурирующей добавки, образуются высокодисперсные частицы активного вещества, равномерно распределенные на носителе (Рис. 1 – 3).

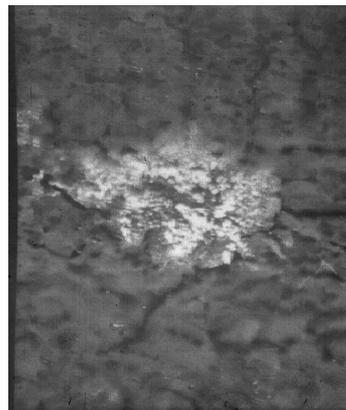
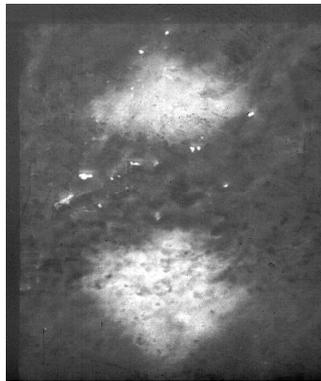


Рис. 1 – Микрофотография поверхности образца катализатора, приготовленного пропиткой 10%  $H_2PtCl_6$ , без применения конкурирующих кислот. Увеличение  $\times 3000$



**Рис. 2** – Микрофотография поверхности образца катализатора, приготовленного пропиткой 10%  $H_2PtCl_6$ , с применением уксусной кислоты в качестве конкурирующего адсорбата. Увеличение  $\times 3000$



**Рис. 3** – Микрофотография поверхности образца катализатора, приготовленного пропиткой 10%  $H_2PtCl_6$ , с применением муравьиной кислоты в качестве конкурирующего адсорбата. Увеличение  $\times 3000$

Сравнивая результаты оценки серии катализаторов, приготовленных без использования конкурирующих адсорбатов, и с применением таковых, можно сделать вывод, что введение конкурирующей кислоты позволяет получать более высокодисперсные катализаторы в широком диапазоне концентраций активного компонента. Особенно этот эффект заметен при использовании в качестве конкурирующей добавки муравьиной кислоты.

Исследования процесса каталитического восстановления окислов азота с помощью аммиака изучали на лабораторной установке проточного типа с кварцевым реактором. Концентрацию окислов азота на входе в реактор и на выходе из него осуществляли методом объемного анализа с использованием фотокалориметри на ФЭК-3М.

Целью исследований являлась оценка влияния температуры, объемной скорости и концентрации активных компонентов на эффективность катализатора при технологических параметрах максимально приближенным к промышленным: начальная концентрация окислов азота –  $0,1 \pm 0,12$  % об., начальная концентрация

аммиака –  $0,12 \pm 1,3$  % об. ( $NH_3 : NO_x = 1,1 \pm 1$ ). В качестве газа-носителя использовался воздух, подаваемый из компрессоров, при объемной скорости газа  $5000\text{--}15000 \text{ ч}^{-1}$ . Температура процесса восстановления варьировалась в пределах  $423 \pm 623 \text{ K}$ .

Результаты исследований показали, что образцы катализаторов, приготовленные с применением конкурирующих адсорбатов, обладают более высокой активностью, чем образцы, приготовленные без конкурирующих кислот. Наблюдаемое увеличение активности образцов, обработанных конкурирующими кислотами, во-первых, связано с более равномерным распределением каталитически активного компонента по поверхности носителя, во-вторых, с изменением зарядового состояния платины.

Оптимальный температурный интервал для процесса восстановления окислов азота аммиаком составляет  $220\text{--}250^\circ\text{C}$ . Наибольшая активность наблюдается у образца, полученного однократной пропиткой 10 %-ным раствором  $H_2PtCl_6$  совместно с 1 %-ной муравьиной кислотой.

Результаты исследований показали, что применение одноосновных органических кислот в качестве конкурирующих адсорбатов на стадии пропитки носителя позволяет получать более высокодисперсные катализаторы в широком диапазоне концентраций активного компонента.

Опытные образцы разработанного катализатора были испытаны в научном центре ЗАО «Северодонецкое объединение Азот» и показали активность в реакции селективного каталитического восстановления окислов азота аммиаком – 96,5 %. Это позволяет рекомендовать их для использования в процессах очистки газов от окислов азота.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Тошинский В.И., Ворожбян М.И., Векшин В.А., Тошинская Т.В. Разработка металлического носителя для очистки выхлопных газов от  $NO_x$ . //Вестник ХГПУ. – Харьков: ХГПУ. – 1999. -№90.
2. Маркова Н.Б., Ворожбян М.И., Багрова И.В., Векшин В.А. Разработка металлического носителя каталитической системы с заданными характеристиками. //Вестник Национального технического университета «ХПИ». Сб. научных работ. Тематич. выпуск «Химия, химическая технология и экология». – Харьков: НТУ «ХПИ». – 2002. - № 17. с.49-52.;
3. Рутковский А.Е., Вишняков Л.Р., Чеховский А.А., Кирпун Н.И. Использование плазменной технологии при создании катализаторов на носителях. Порошк. металлургия, Киев, 2000, № 3-4, с.116-119;
4. Bond Geoffrey C. Relativistic phenomena in the chemistry of the platinum groups metals. Релятивистские явления в химии металлов платиновой группы. Platinum Metals Rev. 2000. 44, N 4, с. 146-155.
5. Попова Н.М. Катализаторы очистки газовых выбросов промышленных производств. - М: Химия, 1991. стр. 135-138.
6. Крачилов Д.К., Жарков Б.Б., Клименко Т.М. Сорбция  $H_2PtCl_6$  из водного раствора на поверхности  $\gamma$ -оксида алюминия. //Журнал прикладной химии, № 16, 1987, с.1423-1425.

УДК [66.097.46:[66.097.3:546.246'47'56'62]:621.311.004.18]

## РОЛЬ СТАДИЙ СУШКИ И ПРОКАЛКИ В РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩЕМ ПРОИЗВОДСТВЕ Cu-Zn-Al КАТАЛИЗАТОРОВ

ОВСИЕНКО О.Л.

Технологический институт Восточноукраинского национального университета им. В. Даля

*В работе приведены результаты сравнительных исследований экспериментальных промышленных образцов медьсодержащего катализатора синтеза метанола, полученных по двум технологиям с различающейся организацией стадии сушки и прокалики: с последовательными сушкой и прокаликой и совмещенной сушкой-прокаликой. Показано, что менее энергоемкая совмещенная сушка-прокалика дает готовый продукт, уступающий по качеству катализатору, получаемому при отдельных сушке и прокалике. Обсуждается связь энергозатратности производства катализаторов с ресурсозатратностью производств-потребителей катализатора.*

*У роботі наведені результати досліджень експериментальних промислових зразків катализатору синтезу метанолу на основі міді, отриманих за двома технологіями, що відрізняються стадією сушки і прожарювання: з послідовними сушкою і прожарюванням та сумісним сушінням-прожарюванням. Доведено, що за технологією менш енергоємного сумісного сушіння-прожарювання отримується продукт, який за якістю поступається катализатору, отриманому при послідовних сушці і прожарюванні. Обговорюється зв'язок енерговитрат виробництва катализаторів з загальними ресурсовитратами виробництв, що експлуатують катализатори.*

*The paper presents the results of comparative investigation of experimental industrial samples of copper containing catalyst of methanol synthesis which were obtained by two technologies with different organization of drying and calcination stage: sequential drying and calcination process and simultaneous one. The present investigation reveals that less power-intensive drying-calcination process yields final product with lower quality than the catalyst obtained by separate drying and calcination. The connection between the energy consumption of catalyst production and resource consumption of catalyst consuming manufactures is discussed.*

Снижение энергоёмкости производств - первоочередная общая задача всей мировой экономики. Подавляющее большинство катализаторных технологий включают энергетически высокочрезмерные стадии сушки и прокалики. В производстве соосаженных медь-цинк-алюминиевых катализаторов (синтеза метанола, низкотемпературной конверсии оксида углерода, диметилового эфира) энергозатраты на стадиях сушки и прокалики катализаторной массы составляют 25-30% общих энергозатрат. Поиски путей экономии энергоресурсов приводят, как правило, к изменениям в технологии производства в направлении сокращения длительности технологических стадий и/или совмещения стадий (сушка-прокалика в одном аппарате). Но очевидный экономический эффект, достигаемый на катализаторных производствах за счет снижения технологических энергозатрат, с точки зрения глобальной экономики не столь очевиден. Любое изменение в технологическом режиме производства таких сложных объектов как катализаторы влечет за собой изменение их свойств. Выявить эти изменения в полной мере возможно только на основании накопленного опыта эксплуатации катализаторов в промышленных условиях. Негативными следствиями изменений в технологии являются снижение активности, стабильности и длительности пробега. При этом возрастает удельный расход катализатора, и затраты на дополнительное его производство могут многократно превысить достигнутую экономию за счет снижения энергозатратности. Всестороннее глубокое изучение следствий технических решений -

необходимое условие оценки их эффективности любого, в том числе и катализаторного, производства.

В данной работе приводятся экспериментальные данные по влиянию режимов сушки и прокалики на физико-химических и каталитических свойствах медьсодержащего катализатора синтеза метанола.

### **Методическая часть.**

Для исследования использовали медь-цинк-алюминиевую карбонатную массу нескольких промышленных осадений, полученную в регламентных условиях следующего химического состава (в пересчете на оксиды)  $2\text{CuO} \cdot 1\text{ZnO} \cdot 0,2\text{Al}_2\text{O}_3$ . Часть массы сушили в промышленных сушильных шкафах при температуре 150 – 200°C в течение 12-14 часов; подъем температуры до 150°C со скоростью 40-50°C/ч, а затем прокаливали в промышленных прокаличных печах при температуре 280-300°C в течение 12-14 часов до остаточного содержания карбонатов в прокаленной массе в пересчете на  $\text{CO}_2$  5,5-7,0% мас. Сушильные шкафы и прокаличные печи состоят из металлического корпуса с горизонтальными протвинями, смонтированными в боковых частях трубчатыми электронагревателями и циркуляционными вентиляторами, обеспечивающими равномерное распределение подогретого воздуха по всему объёму шкафа (печи). Сушильные шкафы и печи оборудованы герметически закрывающимися дверьми и системой отсоса паровоздушной смеси. Регулирование температуры производится автоматическим включением и отключением электронагревателей.

Другую часть влажной массы загружали в промышленную пятизонную барабанную печь, в которой процесс сушки-прокалки совмещен. Режим сушки-прокалки подобран таким образом, чтобы исключить как залипание, так и унос каталитической массы и обеспечить регламентное остаточное содержание карбонатов в прокаленной массе 5,5-7,0% вес. в пересчете на CO<sub>2</sub>. Температура стенок печи по зонам от 270 до 530°C.

Из прокаленных различным образом каталитических масс прессовались таблетки катализатора СМ-У.

Регламентные характеристики катализатора: химический состав, размеры и прочность таблеток определялись по методикам ТУ У 6-04687873.047-2000 [1].

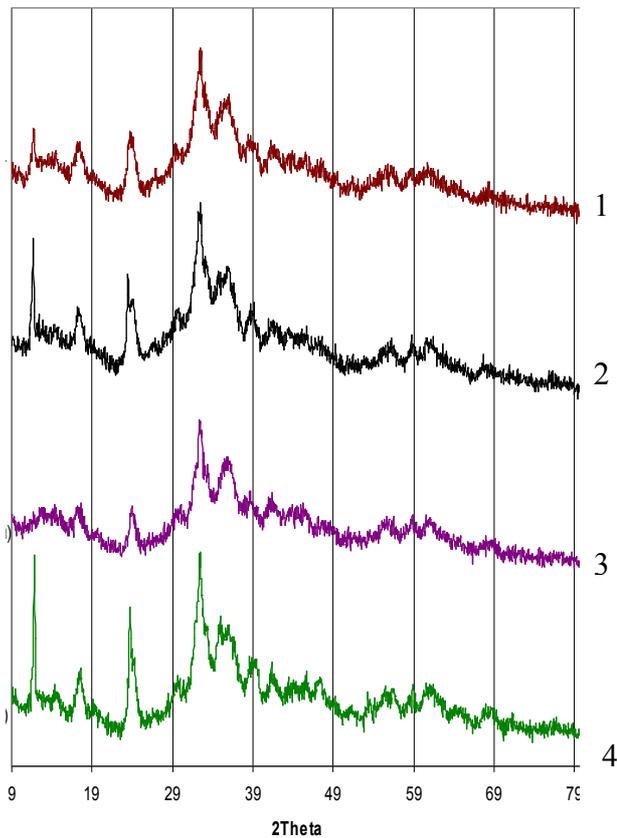
Дополнительные исследования физико-химических свойств катализаторов проводились методами рентгенографии, термографии, низкотемпературной хемосорбции. Рентгенофазовый анализ выполнен на дифрактометрах ДРОН-3, ДРОН-7 в Си K-α излучении с использованием программного комплекса PDWin. Термогравиметрические исследования выполнены на дериватографе Q-1500 фирмы MOM в воздушной среде в области температур 20 – 1000°C, величина навески 200 мг, скорость нагрева 10 град/мин. Поверхность меди определялась на газовом хроматографе «Цвет-213» по низкотемпературной хемосорбции кислорода.

Испытания каталитической активности готовых таблеток в синтезе метанола проводились по методике ТУ У 6-04687873.047-2000 [1] в реакторе проточного типа с объемом загрузки 2 см<sup>3</sup> (фракция 2-3 мм) при давлении 50 атм.

**Экспериментальная часть.**

Фазовый состав карбонатных масс всех экспериментальных осадков (1-4) качественно идентичен, количественное содержание фаз колеблется незначительно (табл. 1, рис. 1 а).

максимумом при 275-280°C - разложением деформированного гидроцинкита; с максимумом при 350-360°C – разложением деформированного малахита; эффект при 510-520°C относится к деструкции оксигидрооксида алюминия. Рентгенографически в образцах обнаруживается смесь деформированного малахита и деформированного гидроцинкита и небольшие количества гидроалюминатов. Подробная рентгено- и термографическая фазовая идентификация медь-цинк-алюминиевых осадков рассмотрена в [2-4].



**Таблица 1 – Результаты термогравиметрического анализа карбонатных масс**

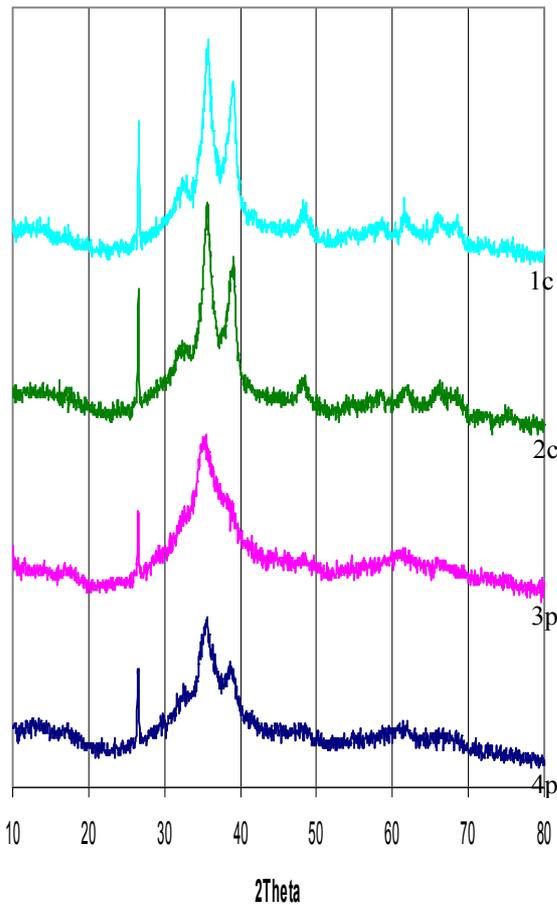
Оса жде -ние	Температура терм. эфф., °C					Σ 600 °C, % масс.
	90	170	280	350	510	
1	4,0	1,7	13,0	7,0	2,1	29,5
2	6,5	2,5	15,5	6,0	1,6	33,0
3	4,3	0,5	12,3	7,3	1,4	27,3
4	6,2	3,4	15,1	6,2	2,0	34,0

На термических спектрах карбонатных масс присутствуют эндотермические эффекты, обусловленные: при 90-110°C - удалением влаги; при 170-180°C - разложением гидроалюминатов; с

Ри

**с. 1.а – Рентгенограммы карбонатных масс осадков № 1-4**

В прокаленных каталитических массах рентгенографически наблюдаются высокодисперсные фазы оксида меди и оксида цинка (рис. 1 б). Но дисперсность фазы оксида меди существенно различается в зависимости от способа сушки и прокалки. Ширина дифракционных пиков образцов 3р и 4р приблизительно в 2 раза больше, чем образцов 1с и 2с. А это означает, что образцы 3р, 4р дисперснее, чем 1с и 2с. Количественный рентгеноструктурный расчет дает значение среднего размера кристаллитов оксида меди каталитической массы прокаленной в барабанной печи (совмещенная сушка-прокалка) - порядка 45-50 Å, а высушенной и прокаленной раздельно - 20-35 Å.



**Рис. 1.6 – Рентгенограммы прокаленных масс:**  
 1с, 2с – совмещенная сушка-прокалка;  
 3р, 4р – раздельная сушка и прокалка.

Меньшие размеры кристаллитов обеспечивают большую величину поверхности. Результаты измерений поверхности меди (табл.1), которая является активным компонентом медь-цинк-алюминиевых катализаторов, полностью коррелируют с данными рентгеноструктурного анализа: более дисперсная катализаторная масса, полученная при раздельных сушке и прокалке имеет более развитую поверхность меди (табл.2).

**Таблица 2 – Поверхность меди образцов СНМ-У**

Образец	$S_{Cu}$ м <sup>2</sup> /г
<b>Совмещенная сушка-прокалка</b>	
Образец 1с	60
Образец 2с	57 (59*)
<b>Раздельная сушка-прокалка</b>	
Образец 3р	71
Образец 4р	81

\* - образец испытан 2 раза (на воспроизводимость результата).

Физико-химические показатели качества готового катализатора, полученного из катализаторных масс с разной технологией сушки-

прокалки, полностью соответствуют требованиям технических условий [1] на готовый продукт (табл.3).

**Таблица 3 – Физико-химические свойства катализатора СНМ-У**

Показатель	Значение показателя		
	Совмещенная сушка-прокалка	Раздельные сушка, прокалка	Норма по ТУ У 6-04687873.047-2000
Насыпная плотность, кг/дм <sup>3</sup>	1,27	1,25	1,1-1,5
Размер таблеток, мм: диаметр высота	5,2 4,8	5,2 4,7	5,0 ± 0,5 5,0 ± 1,0
Механическая прочность на раздавливание по образующей в статических условиях, МПа, средняя минимальная	6,1 2,9	7,0 4,1	не менее 2,5 не менее 1,2
Массовая доля CuO, %	52,0	51,7	50,0-56,0
Массовая доля ZnO, %	26,6	26,5	24,0-28,0
Массовая доля Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	5,7	5,5	4,8-6,2
Массовая доля Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	0,03	0,03	не более 0,07
Массовая доля Na <sub>2</sub> O, %	0,02	0,02	не более 0,05
Потери при прокалке, %	12,8	15,3	не более 18

Помимо предусмотренных ТУ были проведены дополнительные исследования свойств катализаторов. Исследование термостабильности катализатора методом высокотемпературной рентгенографии показало, что образцы, подвергшиеся одностадийной совмещенной сушке-прокалке в барабанной печи, имеют больший размер кристаллитов, чем образцы, высушенные и прокаленные раздельно как в исходном состоянии, так и в области температур до 800°С (рис. 2). Тестирование свежих катализаторов экспресс-методом высокотемпературной рентгенографии позволяет спрогнозировать длительность их пробега в промышленных условиях. В основе метода лежит выявленная аналогия рентгеновских спектров отработавших разное время в промышленных условиях образцов медьсодержащих катализаторов спектрам свежих образцов, прокаленных при разных температурах [5-7]. Чем дольше катализатор сохраняет мелкодисперсную структуру, обеспечивающую развитую поверхность, тем более длительный его пробег следует ожидать в промышленных условиях. Если катализатор обладает повышенной термоустойчивостью кристаллической структуры по сравнению с другими, то для него кривая зависимости среднего размера кристаллитов активного компонента от температуры прокалывания

будет иметь меньший угол наклона. Минимальный размер кристаллитов, обеспечивающий максимальную поверхность, обуславливает самую высокую активность катализатора по сравнению с остальными при прочих равных условиях. Сравнение кривых рис. 2

позволяет сделать вывод о том, что отдельные сушка и прокалка предпочтительнее совмещенной: термостабильность структуры отдельно высушенной и прокаленной катализаторной массы несколько выше, особенно при высоких температурах (выше 700°C), для этой массы можно прогнозировать более длительный срок эксплуатации.

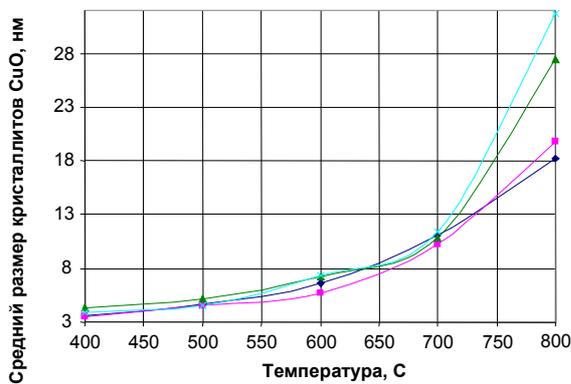


Рис. 2. – Зависимость среднего размера кристаллитов CuO от температуры для образцов:

1с, 2с – совмещенная сушка-прокалка; 3р, 4р – раздельная сушка и прокалка.

Результаты каталитических испытаний в синтезе метанола под давлением 5 МПа на установке проточного типа образцов катализатора с разной технологией сушки-прокалки представлены в таблице 4.

Катализатор, полученный путем отдельных сушки и прокаливания превосходит по производительности катализатор, полученный по технологии совмещенной сушки-прокаливания при всех температурах испытаний: при 220°C – на 60%, 240°C – на 20%, 260°C – на несколько процентов. Данные каталитических испытаний согласуются с результатами измерений поверхности активного компонента и рентгеноструктурными данными. Что касается селективности, то при температурах 240-260°C для катализатора с отдельными сушкой и прокаливанием она несколько хуже: количество побочных продуктов в 1,1-2,2 раза выше.

Таблица 4 – Активность и селективность катализатора

Компоненты	Селективность, % вес., при температуре		
	260°C	240°C	220°C
<b>Совмещенная сушка-прокалка</b>			
CH <sub>3</sub> OH	97,07	98,01	97,01
	97,18	97,92	96,87
	97,12	97,91	96,80
	<b>97,13</b>	<b>97,98</b>	<b>96,84</b>
H <sub>2</sub> O	2,12	1,72	2,82
	2,00	1,78	2,96
	2,08	1,80	3,04
	<b>2,06</b>	<b>1,78</b>	<b>3,00</b>
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	0,52	0,18	0,08
	0,54	0,20	0,08
	0,53	0,19	0,08
	<b>0,53</b>	<b>0,19</b>	<b>0,08</b>
Σ C <sub>3</sub> –C <sub>4</sub>	0,29	0,11	0,09
	0,27	0,10	0,09
	0,27	0,10	0,08
	<b>0,28</b>	<b>0,10</b>	<b>0,08</b>
Производительность, мл CH <sub>3</sub> OH /мл катализатора	<b>2,28</b>	<b>2,48</b>	<b>1,50</b>
<b>Раздельная сушка и прокалка</b>			
CH <sub>3</sub> OH	96,57	97,92	97,66
	96,59	97,94	98,06
	96,59	97,98	97,89
	<b>96,59</b>	<b>97,96</b>	<b>97,89</b>
H <sub>2</sub> O	2,03	1,54	2,10
	2,04	1,53	1,74
	2,04	1,51	1,91
	<b>2,03</b>	<b>1,52</b>	<b>1,91</b>
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	0,87	0,38	0,13
	0,86	0,38	0,10
	0,86	0,37	0,10
	<b>0,86</b>	<b>0,38</b>	<b>0,10</b>
Σ C <sub>3</sub> –C <sub>4</sub>	0,53	0,16	0,11
	0,51	0,15	0,10
	0,51	0,14	0,10
	<b>0,52</b>	<b>0,14</b>	<b>0,10</b>
Производительность, мл CH <sub>3</sub> OH /мл катализатора	<b>2,33</b>	<b>2,96</b>	<b>2,43</b>

**Выводы.** Исследование влияния технологии сушки-прокаливания на свойства катализатора показало, что двухступенчатая раздельная сушка и прокалка предпочтительнее с точки зрения качества продукта: позволяет получить более активный и термостабильный (с большим сроком пробега) катализатор по сравнению с совмещенным режимом сушки-прокаливания. Реальный экономический эффект от использования катализатора с повышенной активностью и термостабильностью оценить сложно ввиду того, что разные предприятия-потребители устанавливают собственные критерии окончания срока службы катализатора. Но с уверенностью можно сказать, что "экономия" энергоресурсов за счет совмещения операций сушки-прокаливания на катализаторном производстве чревата более значительными ресурсопотерями при их эксплуатации.

Что касается перспективы оптимизации режима совмещенной сушки-прокалки, то, по мнению автора, они связаны с подбором более мягких температурных режимов, а следовательно с увеличением энергозатрат.

Еще один важный момент, который следует учитывать, связан с тем, что повторное использование медьсодержащих отработанных катализаторов в качестве сырья для производства новых не позволяет получить продукт очень высокого качества [8], срок службы таких катализаторов приблизительно в 2 раза меньше, чем из свежего сырья.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. ТУ У 6-04687873.047-2000. Катализатор медь-цинк-алюминиевый (СНМ-У,СНК-2).
2. Овсиенко О.Л. Исследование формирования фазовой структуры медь-цинк-алюминиевого катализатора синтеза метанола.// Дис. к.х.н.- Москва: НИФХИ им.Л.Я.Карпова. 1990.
3. Овсиенко О.Л., Родин Л.М., Сидоренко Л.П. Медь-цинк-алюминиевые катализаторы синтеза метанола.// Украинский химический журнал, 1998. -№ 7-8. -с. 97-102.
4. Родин Л.М., Овсиенко О.Л., Калинин Ф.В., Рыжак И.А. Некоторые закономерности формирования структуры Cu-Zn-Al катализатора синтеза метанола. Тезисы докладов Международной выставки-семинара «Катализ-94», г. Санкт-Петербург. 1994. -ч. II. -с. 143-145
5. Родин Л.М., Овсиенко О.Л., Рыжак И.А. Способ определения стабильности катализаторов. А.С. СССР № 1659807. 1991.
6. Овсиенко О.Л., Родин Л.М., Сидоренко Л.П. Методики тестирования и их использование для исследования медьсодержащих катализаторов.// Катализ в промышленности, 2004. - № 2 - с. 27-34.
7. Овсиенко О.Л. Методики тестирования катализаторов, применяемые в институте «Химтехнология». Материалы III Украинской научно-технической конференции по катализу (г. Славянгорск. 7-10 окт. 2002 г.) Северодонецк, 2002. - с. 10-16.
8. Овсиенко О.Л., Барышок И.Г., Илько Э.Г., Калинин Ф.В., Кубрак Л.П., Родин Л.М. Разработка технологий и опыт промышленной эксплуатации катализаторов низкотемпературной конверсии оксида углерода СНК-1, СНК-2. Тезисы докладов «I Украинской научно-технической конференции по катализу», г. Северодонецк. 1997. -с. 57-58.

УДК 66.074:544.2

## СИНТЕТИЧНІ ЦЕОЛІТИ, ЯК ЕФЕКТИВНИЙ СОРБЕНТ ОЧИСТКИ ГАЗІВ ВІД ШКІДЛИВИХ РЕЧОВИН

ПРИМИСЬКА С.О., РЕШЕТИЛОВСЬКИЙ В.П.\*

Національний технічний університет України "КПІ"  
\*Technisch Universität Dresden, Germany

*Розвиток і впровадження нових методів очищення газу має велике екологічне і економічне значення. Оксиди азоту відносяться до найбільш небезпечних забруднювачів атмосферного повітря, вони викликають фотохімічний смог та кислотні дощі, крім того вони відносяться до озоноруйнівних речовин. У порівнянні до методу селективного каталітичного видалення оксидів азоту, адсорбція NOx - альтернативний метод, який особливо ефективний для видалення оксидів азоту низьких концентрацій. Метою дійсної роботи є вивчення процесу адсорбції оксидів азоту з потоку газового середовища на цеолітах та визначення оптимальних параметрів даного процесу з наступним використанням його на практиці.*

*Развитие и внедрение новых технологий очистки газа имеет большое экологическое и экономическое значения. Оксиды азота относятся к наиболее опасным загрязнителям атмосферного воздуха, они вызывают фотохимический смог и кислотные дожди, кроме того они относятся к озоноразрушающим веществам. В противовес к методу селективно каталитического удаления оксидов азота, адсорбция NOx - альтернативный метод, который в особенности эффективный для удаления оксидов азота низких концентраций. Целью данной работы есть изучение процесса адсорбции оксидов азота из газового потока на цеолитах и определение оптимальных параметров данного процесса с последующим его применением на практике.*

*Development and introduction of new gas cleaning technologies are of great ecological and economic importance. The nitrogen oxides belong to the most dangerous pollutants of atmospheric air, they cause acid rains and photochemical smog, in addition they belong to the ozone ruined substance. In contrast to the selective catalytic reduction of nitrogen oxides, adsorption of NOx is an alternative method which is especially effective for the deleting of low concentrated nitrogen oxides. The purpose of this work is the studying of the adsorption process of nitrogen oxides from a gas stream over zeolites and determination of the optimal parameters of this process with the following using in practice.*

**Вступ.** Неухильне збільшення витрати палива як у енергетиці так і різних галузях промисловості та на транспорті призводить до росту об'єму шкідливих речовин, що надходять у довкілля. Рівень забруднення міст значно перевищує допустимі нормативні межі за рахунок шкідливих речовин, які потрапляють в атмосферу з вихлопними газами автомобільного транспорту. Наразі промислові установки по

очищенню димових газів майже повсюдно діють у Японії, Німеччині, США [1]. В Україні ж не на одній з теплової електростанції (ТЕС) не проводиться глибоке очищення газових викидів і тим більше не здійснюється на практиці очищення вихлопних газів автотранспорту.

Процес очищення газових викидів може ґрунтуватися на адсорбційному, абсорбційному і каталітичному методах [2]. Найефективнішими і

найекономічнішими методами знешкодження забруднюючих речовин до рівня гранично допустимих концентрацій є адсорбційні [3, 4].

Як адсорбенти найчастіше застосовують синтетичні та природні цеоліти.

Цеоліти, що містять значне число катіонів, здатні ефективно і селективно вилучати різні іони з газів, забезпечувати їхнє концентрування. Цеоліти адсорбують лише ті молекули, критичний діаметр яких відповідає розмірам каналів структур каркасу. Дрібні розміри каналів обумовлюють здатність цеолітів до різко вираженої вибіркової адсорбції. Для оцінки можливості адсорбції молекул цеолітами використовують газокінетичний діаметр, обумовлений молекулярними властивостями речовин. Вибіркова адсорбція на цеолітах можлива і тоді, коли молекули всіх компонентів суміші досить малі і вільно проникають в адсорбційний простір. За інших умов обмінні катіони є адсорбційними центрами і визначають специфіку взаємодії при адсорбції на цеолітах молекул різної будови та електронної структури. Змінюючи природу та розмір обмінного катіону, можна підсилити

чи послабити енергію адсорбції. Крім взаємодії з позитивним зарядом катіонів, на молекулу адсорбата діє сильний дисперсійний вплив з боку інших атомів, що утворюють стінки каналів цеоліту. Одне з важливих питань адсорбційної взаємодії на цеолітах - з'ясування природи активних центрів. Так для видалення оксидів азоту доцільно використовувати синтетичні цеоліти X типу: 13X та LiLSX целіти (виробництва Süd-Chemie Zeolites GmbH) [5, 6].

**Постановка проблеми та задачі досліджень.** До складу відкидних газів згорання палива та двигунів внутрішнього згорання входять такі речовини, як азот, оксиди азоту, оксид вуглецю (I, II), оксид сірки (II), вуглеводні, тверді частки (сажа, з'єднання свинцю) і інші речовини (таблиця 1). Серед них оксиди азоту NO<sub>x</sub> - одні з найнебезпечніших забруднювачів атмосфери, які призводять до утворення кислотних дощів, смогу, "парникового ефекту". Особливо гостро проблема знешкодження відкидних газів від оксидів азоту стоїть для України, де об'єм викидів NO<sub>x</sub> становить понад 400 тис. тон на рік.

Таблиця 1. – Типовий склад газових згорання палива та двигунів внутрішнього згорання

	NO <sub>x</sub> (ppm)	HC (ppm)	CO (ppm)	H <sub>2</sub> (ppm)	O <sub>2</sub> (%)	CO <sub>2</sub> (%)	H <sub>2</sub> O, (%)	SO <sub>2</sub> , (ppm)
Паливо	900	350	5000	1700	0,5	10	10	15-60
Двигун	1135	30	490	-	4-12	11	12	20

На сьогоднішній день на автомобільних заводах «ЗАЗ» України (Львівський та Запорізький) виготовлення двигунів відповідають нормам токсичності Євро 2 і Євро3. На той час як у Європі поставлені вже більш високі вимоги до транспортних засобів (таблиця 2).

Таблиця 2. – Євро стандарти газових викидів легкових машин (г/км)

Рівні	Дата	CO	HC	HC + NO <sub>x</sub>	NO <sub>x</sub>
Євро 1	1992	2,72	-	0,97	-
Євро 2	1996	2,2	-	0,5	-
Євро 3	2000	2,30	0,20	-	0,15
Євро 4	2005	1,0	0,10	-	0,08
Євро 5	2008-2010	1,0	0,075	-	0,06

Європейський Парламент прийняв пропозицію, щоб поступово встановити щільніші межі для газових викидів автомобілів, в особливості відносно оксидів азоту (NO<sub>x</sub>) азоту і частках.. Нові стандарти (відомі як Євро 5 і 6) впроваджуються з 1 вересня 2009. В результаті цього обов'язковим є встановлення очисних приладів викидів автомобілів. Євро 6 встановить значно нижчі межі для очищення викидів від NO<sub>x</sub> автомобілів (на 68% більше в порівнянні з теперішніми межами). Введення Євро 6 планується з 2014 року.

Тому проблема зменшення викидів NO<sub>x</sub> набула значної гостроти і потребує заходів щодо її вирішення.

**Експериментальна установка.** Газу NO, N<sub>2</sub> в процесах адсорбції/десорбції подавали на вхід адсорбера (скляний реактор довжиною 360 мм та внутрішнім діаметром 12 мм), завантаженого цеолітом масою 35 г. Протягом одного експерименту температуру в адсорбері підтримували постійною.

Поворотом крана Н1 здійснювали перехід між адсорбцією/десорбцією. Значення витрати газу встановлювали на D1, D2 відповідно для процесу адсорбції/десорбції, за допомогою S1, S2 здійснювали її калібрування. Визначення концентрації оксидів азоту на виході визначалась за допомогою мас-спектрометра, підключеного до установки (рис.1).

**Методика проведення експериментального дослідження.**

1.Сушіння адсорбенту в печі при температурі 2000С протягом двох годин.

2. Завантаження адсорбенту (синтетичного цеоліту 13X і LiLSX) у скляний реактор довжиною 360 мм та внутрішнім діаметром 12 мм.

3. Підключення газових балонів з газами NO, N<sub>2</sub> до адсорбційної установки, відповідно для проведення процесу адсорбції/десорбції.

4. Проведення калібрування витратомірів D1, D2 вимірювачами витрати потоку мильних пузирів S1, S2.

5. Підключення установки до мас-спектрометра. Встановлення необхідного програмного модулю для контролю концентрації газів (NO, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>) на адсорбенті.

6. Встановлення значення витрати газу NO, N<sub>2</sub> (5 л/год, 10 л/год, 15 л/год) на D1, D2 відповідно для процесу адсорбції/десорбції.

7. Встановлення та підтримання постійним значення температури в реакторі (25, 30, ... , 50 0C) протягом одного експерименту термпарою T1. Фіксування різниці тиску показаннями манометрів M1, M2.

8. Проведення процесу адсорбції шляхом пропускання NO (5%) через адсорбент до повного

насичення адсорбенту (фіксуємо зі значень показників наведених на моніторі комп'ютера підключеного до мас-спектрометра).

9. Здійснення переходу між адсорбцією/десорбцією поворотом крана Н1 на 90°. Фіксування часу переходу між адсорбцією/десорбцією.

10. Проведення процесу десорбції до повної очистки адсорбенту, шляхом пропускання газу N<sub>2</sub>.

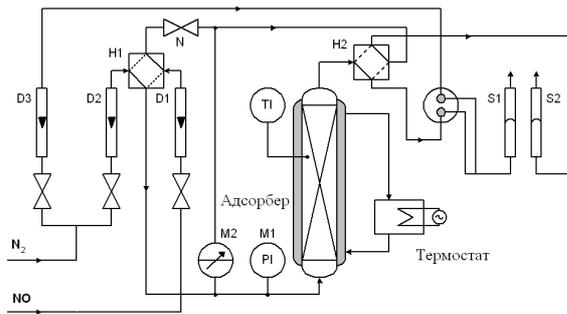


Рис. 1. – Схема експериментальної установки:

D1, D2, D3 – витратоміри; S1, S2 – вимірювачі витрати потоку мильних пазирів; H1, H2 – крани; TI – термометр; M1, M2 – манометри; N – голчастий вентиль

Результати експериментального дослідження. Експериментальне дослідження проводили при постійній температурі та витраті газу протягом одного експерименту. Відповідно для кожного наступного експерименту встановлювали нове значення температури ( 25, 30, ... , 50 °С) та витрати газу (5 л/год, 10 л/год, 15 л/год). Відносну величину концентрації оксидів азоту (табл.3) отримували за показаннями значення мас-спектрометра кожні 2 секунди.

В результаті проведення експерименту отримуємо дані по відносній кількості фіксуємих газів за допомогою програмного пакету обробки сигналів мас-спектрометра підключеного до адсорбера. Зразок даних отриманих в результаті експериментування наведено нижче.

Таблиця 3 – Зміна відносної кількості газу з часом на цеоліті 13X при температурі 25<sup>0</sup>С і витраті газу 10 л/год.

Scan	Time Into Run	MASS(28)	MASS (30)	MASS (46)
1	1154	3,56E-08	3,96E-10	1,83E-13
2	3153	3,55E-08	3,95E-10	1,72E-13
3	5158	3,58E-08	3,98E-10	1,77E-13
4	7169	3,57E-08	3,89E-10	1,88E-13

Де MASS – відносна кількість газу, де в ( ) вказано молярну масу досліджуемого газу, відповідно N<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub>; Time Into Run –відносні одиниці часу. Відповідно різницю значення показників Time Into Run переведено у хвилини ((Time Into Run<sub>2</sub> - Time Into Run<sub>1</sub>)/60000).

Перерахунок відносної кількості газу у відсотки здійснювали за формулою:

$$y_n = y_{нас} \cdot \frac{I_n}{I_{нас}}$$

де  $y_n$ ,  $y_{нас}$  - поточна концентрація та концентрація насичення, %;  $I_n$ ,  $I_{нас}$  - поточне показання мас-спектрометра та показання насичення, в.о.

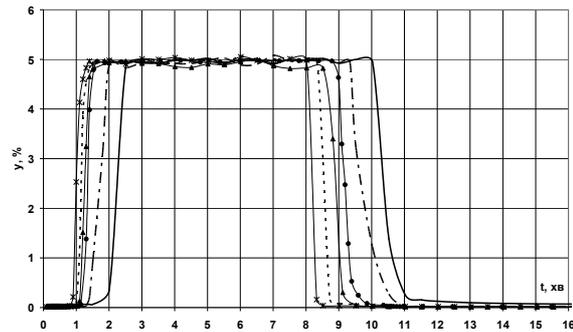


Рис. 2. – Залежність концентрації NO на виході з адсорбера з часом на цеоліті LiLSX при зміні температури: — - 25<sup>0</sup>С, - - - 30<sup>0</sup>С, —◆— 35<sup>0</sup>С, —△— 40<sup>0</sup>С, - - - 45<sup>0</sup>С, —\*— 50<sup>0</sup>С.

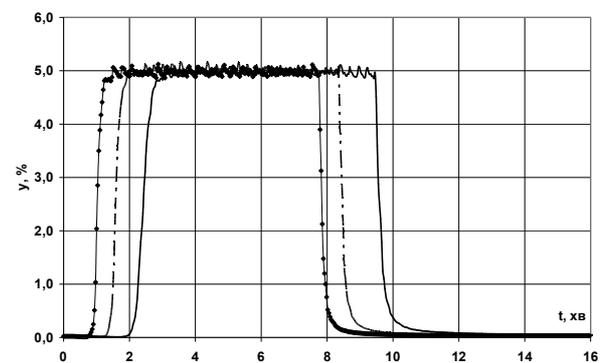


Рис. 3. – Залежність концентрації NO на виході з адсорбера з часом на цеоліті LiLSX при зміні витрати газу: — - 5 л/год, - - - 10 л/год., —◆— 15 л/год

З рисунків 2, 3 спостерігаємо зменшення часу насичення адсорбенту та зменшення кута нахилу характеристичних кривих при збільшенні температури та витраті газу. Тобто процес адсорбції-десорбції прискорюється при збільшенні температури та витраті газу. При збільшенні температури більше ніж 35 °С процес прискорюється незначимо, тому оптимальною температурою проведення даного процесу можна вважати 35 °С. Характеристичні криві мають прямокутну форму за рахунок того що адсорбційне поле в цеолітах розповсюджується на весь внутрішній об'єм. Розміри мікропор складають всього декілька молекулярних діаметрів, в результаті чого потенціальні поля протилежних стінок перекриваються. Кут нахилу адсорбційної та десорбційної гілки майже однаковий, що підтверджує зворотність процесу адсорбції-

десорбції на цеолітах [7]. Також з наведених рисунків бачимо, що поглинання оксидів азоту адсорбентом майже 100% (значення  $y = 5\%$  відповідає 100% поглинанню адсорбату).

**Висновки.** В результаті дослідження, було визначено, що процес адсорбції/десорбції оксидів азоту ефективно протікає на синтетичних цеолітах X типу (досягається майже 100% поглинання оксидів азоту адсорбентом). Визначено оптимальні умови проведення процесу: максимальна витрата газу при температурі 30-35 °С. Даний метод можна використовувати для абсолютного видалення оксидів азоту з газового потоку як рухомих так і стаціонарних джерел забруднень.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Матрос Ю.Ш., Носков А.С., Чумаченко В.А. Каталитическое обезвреживание отходящих газов промышленных производств. Новосибирск, Наука, 1991. – 224 с.

2. Сигал И. Я., Славин В. И., Шило В. В. Очистка промышленных выбросов в атмосферу от оксидов серы и азота: Обзор мирового опыта работы по очистке дымовых газов в 80-90-е годы / НАН Украины; Институт газа/ – Х.: РИП "Оригинал", 1995. – 144 с.

3. Примиская С., Kliche S. Экспериментальное исследование процессов денитрации дымовых газов на цеолитах // Всероссийская научная молодежная школа-конференция химия под знаком "СИГМА" Исследования, Инновации, Технологии – Омск, 2008. – С 185-187.

4. Joel Despres, Manfred Koebel, Oliver Krocher, Martin Elsener, Alexander Wokaun Adsorption and desorption of NO and NO<sub>2</sub> on Cu-ZSM-5 // Microporous and Mesoporous Materials. – 2003. №58. – P. 175–183

5. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. М.: Мир, 1976. - 781 с.

6. Химия цеолитов и катализ на цеолитах / Под ред. Дж. Рабо, М.: Мир, 1980. Т. 1. - 506 с.; Т. 2. - 422 с.

7. Брунауер Стефан Адсорбция газов и паров, том 1, Москва, 1948.

УДК 66. 084

## МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ РЕГЕНЕРАЦИИ КАТАЛИЗАТОРОВ

РОМЕНСКИЙ А.В.

ЗАО "Северодонецкое объединение Азот"

*Розроблено математичну модель ультразвукової регенерації гетерогенних каталізаторів, яка описує процес у випадку підведення акустичних коливань через регенеруючу рідину. Із представленої моделі випливає, що мікропотоки, створювані кавітаційними кавернами, підводять вихідну регенеруючу рідину до поверхні каталізатору і розмивають плівку отруту на цій поверхні. Ступінь інтенсифікації процесу регенерації при кавітації сильно залежить від природи та властивостей регенеруючої рідини, а теплопередача під дією кавітації інтенсифікується у воді значно сильніше, ніж в органічних рідинах.*

*There was developed a mathematical model of heterogeneous catalyst ultrasonic regeneration which describes the process when acoustic vibrations are applied through regenerating liquid. From the presented model it follows that microflows, created by cavitation cavities, bring the starting regenerating liquid onto the catalyst surface and wash out poison film on this surface. Enhancement ratio of the regeneration process in cavitation is strongly dependent on the nature and properties of the regenerating liquid, and heat exchange under action of cavitation is enhanced in water much greater than in organic liquids.*

*Разработана математическая модель ультразвуковой регенерации гетерогенных катализаторов, описывающая процесс в случае подвода акустических колебаний через регенерирующую жидкость. Из представленной модели следует, что микропотоки, создаваемые кавитационными кавернами, подводят исходную регенерирующую жидкость к поверхности катализатора и размывают пленку ядов на этой поверхности. Степень интенсификации процесса регенерации при кавитации сильно зависит от природы и свойств регенерирующей жидкости, а теплопередача под действием кавитации интенсифицируется в воде значительно сильнее, чем в органических жидкостях.*

Исходя из того факта, что большинство гетерогенных катализаторов, представляют собой твердые тела цилиндрической формы, рассмотрим характер влияния регенерирующей жидкости движущейся по поверхности цилиндра. На теплообмен в этом случае существенное влияние оказывает градиент скорости потока жидкости у поверхности катализатора. Процессы, протекающие в пограничном слое жидкости, характеризуются критерием Прандтля.

Таким образом, уравнение теплоотдачи на поверхности цилиндрического катализатора будет иметь вид:

$$Nu_0 = \frac{\alpha r_0}{\lambda_T} = \sqrt{\frac{6}{\pi}} \left( \frac{\Delta V_\infty^2}{\omega a} \right)^{1/2} \cdot \cos\left(\frac{x}{r_0}\right), \quad Pr \ll 1, \quad (1)$$

$$Nu_{\infty} = \frac{\alpha r_0}{\lambda_T} = 0,48 \frac{\Delta V_{\infty}^2 r}{\sqrt{\omega v \cdot a}} \cdot \frac{\sqrt{\sin\left(\frac{x}{r_0}\right)}}{\left[\int_0^{-x/r_0} \sqrt{\sin\frac{2x}{r_0}} \cdot d\left(\frac{x}{r_0}\right)\right]^{1/2}},$$

$Pr \gg 1$ ,  
 где  $\alpha$  - коэффициент теплоотдачи;  $r_0$  - радиус цилиндра;  $a$  - коэффициент температуропроводности;  
 $\frac{\Delta V_{\infty}^2}{\omega a} = Re_v \cdot Pr \cdot \sqrt{Re_{\omega}}$ ,

$\Delta V_{\infty}$  - пульсационная скорость;

$Re_v, Re_{\omega}$  - критерий Рейнольдса.

Средний коэффициент теплоотдачи по поверхности катализатора цилиндрической формы определяется уравнениями:

$$\overline{Nu}_0 = \frac{\bar{\alpha} \cdot r_0}{\lambda_T} = 0,88 \left(\frac{\Delta V_{\infty}^2}{\omega a}\right)^{1/2}, Pr \ll 1, (3)$$

$$\overline{Nu}_{\infty} = \frac{\bar{\alpha} \cdot r_0}{\lambda_T} = 0,32 \left(\frac{\Delta V_{\infty}^2 \cdot r_0}{\sqrt{\omega v \cdot a}}\right)^{1/3}, Pr \gg 1.$$

Представленная модель описывает процесс в случае подвода акустических колебаний через регенерирующую жидкость. Далее рассмотрим условия, когда поверхность катализатора совершает акустические колебания. В этом случае коэффициент теплоотдачи для цилиндрического каталитического контакта описывается соотношением:

$$\alpha = \phi \left[ \frac{Re_{\omega}^{0.4} \cdot Pr^{0.6}}{(Gr \cdot Pr)^{0.26}} \right], (5)$$

где  $Gr = \frac{g \beta \Delta T d^3}{\nu^2}$  - критерий Грасгофа;  $\beta$  - коэффициент объемного расширения катализатора;  $d$  - диаметр цилиндра;  $\Delta T$  - пульсация температуры.

Из указанного следует, что при акустических колебаниях поверхности катализатора теплообмен можно увеличить в десятки раз.

Рассмотренная модель не учитывает кавитационных эффектов, возникающих на границе раздела катализатор - регенерирующая жидкость. Среднее значение критерия Нуссельта с учетом кавитации имеет вид:

$$\overline{Nu} = \frac{41,4 \cdot V_0^2}{\omega a} Re_{\omega}^{0.62}, (6)$$

$$\overline{Nu} = 7,75 \frac{k^2 \cdot p^2}{avm^3 c^2 \rho^2} (C - Ar_0^2) Re_{\omega}^{0.62}, (7)$$

где  $k = \frac{\omega}{c}$  - волновое число;  $m = \sqrt{\frac{\omega}{2\nu}}$ ;  $C$  и  $A$  - const.

Из полученных уравнений следует, что в результате кавитации достигается увеличение теплоотдачи, которое резко возрастает с ростом интенсивности ультразвукового излучения. Кавитационные каверны от регенерирующей жидкости подходят к поверхности катализатора и распределяются на ней. Вследствие этого каверны

совершают пульсационные колебания на поверхности отработанного катализатора. Для оценки образующихся микротечений у поверхности каталитического контакта будем решать задачу о поле скоростей жидкости, вызванное колебаниями кавитационных каверн. В этом случае можно записать следующие уравнения движения:

$$V_1 = \frac{R^3}{2r^3} \left( 3n^2 \dot{X} - \ddot{X} \right), (8)$$

$$V_2 = \frac{1}{2\pi} \cdot \frac{dQ}{d\tau} \cdot \frac{n}{r^2}, (9)$$

где  $R$  - радиус каверны;  $r$  - расстояние от центра каверны до поверхности катализатора;

$\dot{X}, n$  - радиус-векторы.

Таким образом, скорость течения регенерирующей жидкости в фазе роста каверны записывается в виде:

$$\Delta V_1 = \frac{R^3 \dot{R} T}{2r^3} \left( \frac{1}{\tau_2} + \frac{1}{\tau_1} \right), (10)$$

а скорость течения регенерирующей жидкости в фазе аннигиляции каверны:

$$\Delta V_2 = \frac{R^2 \dot{R} T}{r^2} \left( \frac{1}{\tau_2} - \frac{1}{\tau_1} \right), (11)$$

где  $T$  - период колебаний каверны;  $\tau_1$  и  $\tau_2$  - время роста и аннигиляции каверны.

Из представленной модели следует, что микротоки создаваемые кавитационными кавернами подводят исходную регенерирующую жидкость к поверхности отработанного катализатора и далее размывают пленку ядов на этой поверхности. Степень интенсификации процесса регенерации при кавитации, сильно зависит от природы и свойств регенерирующей жидкости.

Показано, что увеличение теплообмена для органических жидкостей при кавитационном режиме обработки определяется уравнением:

$$\frac{Nu_{\omega}}{Nu} = 1,25 + 0,015 \frac{\sqrt{Gr \cdot Pr \cdot K}}{P_{кр}}, (12)$$

а в случае использования в качестве регенерирующей жидкости  $H_2O$  - по уравнению:

$$\frac{Nu_{\omega}}{Nu} = 0,05 \frac{\sqrt{Gr \cdot Pr \cdot K}}{P_{кр}}, (13)$$

где  $K$  - относительный индекс кавитации;

$P_{кр}$  - критическое акустическое давление, при котором происходит резкое нарастание процесса теплообмена.

Следует отметить, что теплопередача под действием кавитации интенсифицируется в воде значительно сильнее, чем в органических жидкостях. Этот факт подтверждается и результатами по регенерации катализаторов АПК-2, ПК-3, КСП в ультразвуковом поле [1].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Роменский А.В., Казаков В.В., Гринь Г.И., Кунченко А.П., Волохов И.В., Лобойко А.Я. Ультразвук в гетерогенном катализе / Монография / - Северодонецк: ОАО "Северодонецкая городская типография" // - 2006. - 271 с.

УДК 66. 084

## ОБ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ УЛЬТРАЗВУКА В ГЕТЕРОГЕННОМ КАТАЛИЗЕ

РОМЕНСКИЙ А.В.

ЗАО "Северодонецкое объединение Азот"

*У статті розглянуті напрямки застосування ультразвуку в гетерогенному каталізі. Установлено, що опромінення ультразвуком змішаних каталізаторів призводить до збільшення активності й міцності каталізаторів та зменшення в них обсягу пор. Регенерація каталізаторів пов'язана з ефективністю очищення поверхні твердих тіл розчинами за присутності ультразвукового випромінювання. Показано механізм ультразвукового очищення каталізаторів від отрут, що протікає за рахунок кавітації.*

*The article describes use of ultrasound in heterogeneous catalysis. It has been found that insonification of mixed catalysts results in improvement of catalyst activity and strength and decrease in pore volume in the catalysts. Catalyst regeneration is related to efficiency of solid surface cleaning with solutions in presence of ultrasonic radiation. There has been shown mechanism of ultrasonic cleaning of catalysts from poisons which proceeds due to cavitation.*

*В статье рассмотрены направления применения ультразвука в гетерогенном катализе. Установлено, что облучение ультразвуком смешанных катализаторов приводит к увеличению активности и прочности катализаторов и уменьшению в них объема пор. Регенерация катализаторов связана с эффективностью очистки поверхности твердых тел растворами в присутствии ультразвукового излучения. Показан механизм ультразвуковой очистки катализаторов от ядов, который протекает за счет кавитации.*

Применение ультразвука в гетерогенном катализе в настоящий момент изучается в пяти направлениях: при синтезе катализаторов в УЗ-поле; при облучении готовых катализаторов; при регенерации отработанных катализаторов; при проведении химической реакции в УЗ-поле без катализатора и при облучении реакционных систем в присутствии катализатора.

В последнее время появляется все больше работ, в которых показана эффективность использования мощных ультразвуковых излучений в генезисе гетерогенных катализаторов [1].

В работе [2], облучение ультразвуком смешанных Ni-Mg катализаторов, полученных из формалатов и оксалатов, показало увеличение активности катализаторов при гидрировании циклогексана на 60–200%.

Активность полученных в УЗ-поле геля и суспензии  $MnO_2$  при разложении  $H_2O_2$  повышается соответственно на 75% и 30% [3].

Авторами [4] установлено, что катализаторы Cu и Ni, полученные из сульфатов в ультразвуковом поле, показали увеличение активности при гидрировании масел на 40%.

В [5] изучалось влияние УЗ-облучения на качество алюминокельмолибденового катализатора. Показано, что при облучении катализатора, повышается его прочность с 10 до 13 кг/см<sup>2</sup>, изменяется пористая структура, уменьшается объем пор с 0,170 см<sup>3</sup>/г до 0,144 см<sup>3</sup>/г и происходит увеличение активности катализатора в отношении гидрообессеривания и диазотирования при очистке вакуумного газойля на 5%.

Предварительная ультразвуковая обработка катализаторов изменяет селективность каталитического контакта в данном химическом процессе. Это обуславливается тем, что параллельно протекающие химические реакции могут быть "блокированы" за счет образования в ультразвуковом поле селективных активных центров катализа. При обработке

катализатора монохроматическим ультразвуковым пучком, происходит образование однородных центров катализа и параллельно аннигиляция каталитических центров ответственных за сторонние химические реакции.

Технологически, предварительная обработка катализаторов в ультразвуковом поле, является одной из стадий получения каталитически активного вещества и ее проведение целесообразно видимо осуществлять в реакционных средах заданного химического процесса. Так обработку катализатора синтеза аммиака в УЗ-поле необходимо проводить в среде азота и аммиака, катализатора синтеза винилацетата в среде уксусной кислоты и ацетилена, катализатора синтеза формальдегида в среде метанола. Сочетание ультразвукового воздействия и реакционной среды позволит уже на ранней стадии приблизить физико-химические характеристики поверхности катализатора к условиям химического процесса.

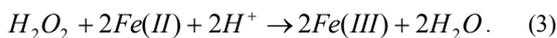
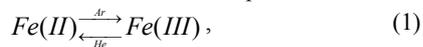
Использование ультразвука в регенерации катализаторов связано с эффективностью очистки поверхности твердых тел растворами в присутствии ультразвукового излучения. Разрушение, отделение и растворение пленок примесей, образовавшихся на поверхности катализатора в процессе его эксплуатации, при ультразвуковой обработке происходит в результате совместного действия химически активной среды и эффектов, возникающих в жидкости под влиянием приложенного акустического поля.

Разрушение пленок примесей в УЗ-поле идет главным образом за счет кавитации [6]. Механизм ультразвуковой очистки исследовался методом скоростной киносъемки. Было показано, что в зависимости от того насколько прочно загрязнение связано с очищаемой поверхностью, преобладающую роль играют те или иные процессы, происходящие на границе раздела твердой и жидкой фаз. Так, разрушение слабо связанных загрязнений происходит в основном

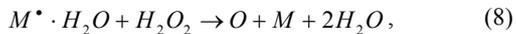
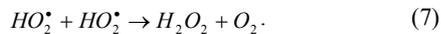
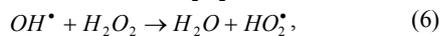
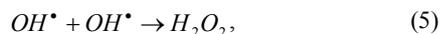
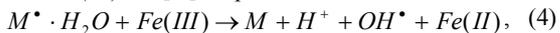
под действием пульсирующих кавитационных каверн. Радиационное давление и звукокапиллярный эффект способствуют проникновению раствора в поры и каналы отработанного катализатора. Если же пленка примеси прочно связана с поверхностью, то для ее разрушения и удаления с поверхности необходимо наличие захлопывающихся кавитационных каверн, создающих микроударное воздействие на регенерируемую поверхность.

При пульсациях кавитационных каверн на пленку ядов воздействуют динамические нагрузки, величина и характер которых полностью зависят от динамики роста и захлопывания каверны в УЗ-поле.

В работах [7, 8] авторами исследованы окислительно-восстановительные реакции в ультразвуковом поле и предложен механизм воздействия акустических полей на различные химические реакции. Показано, что в ультразвуковом поле при низких частотах протекают следующие превращения ионов железа в кислой среде:



Заметную роль играют процессы с участием метастабильных возбужденных частиц  $M^{\bullet} \cdot H_2O$ . В атмосфере гелия эти частицы реагируют с ионами  $Fe(III)$  и  $H_2O_2$  по реакциям:



Образующиеся возбужденные частицы могут расщеплять  $H_2O_2$  по реакции:



В общем случае авторами сделан вывод о том, что для протекания этих реакций наиболее благоприятными условиями являются: сравнительно большие размеры кавитационных каверн; время жизни возбужденных частиц  $M^{\bullet} \cdot H_2O$  должно быть больше периода акустических колебаний; необходима малая концентрация радикалов и малая вероятность рекомбинации радикалов в кавитационной каверне; должна отсутствовать аннигиляция и длительная пульсация кавитационных каверн после их электронного пробоя. Предполагается также, что для осуществления рассматриваемых реакций благоприятными являются условия, когда в газовой фазе внутри кавитационной каверны создаются максимальные концентрации возбужденных частиц, которые диффундируют к стенке кавитационной каверны и реагируют с растворенным веществом.

Описание кинетики и механизма ультразвукового воздействия на катализатор в химическом процессе до настоящего времени находится в стадии активных экспериментальных исследований. Сложность данной проблемы заключается в том, что с одной стороны необходимо учитывать воздействие ультразвукового излучения на сам гетерогенный катализатор, а с другой стороны – учитывать ультразвуковое воздействие на

реакционную среду, обусловленное иным массотеплопереносом, диффузией и адсорбцией.

Имеющиеся обширные экспериментальные данные по этому процессу показывают, что выход целевых продуктов в ряде химических реакций на ультразвуковых реакторах с катализатором возрастает в несколько раз. Так выход сорбита в процессе каталитического восстановления глюкозы на  $NiMg - SiO_2$  контакте в УЗ-поле достигает 90%, в то время как без ультразвукового воздействия – 46%. Процесс разложения изопропилбензола на бензин и пропилен на катализаторе  $Al - SiO_2$  в присутствии ультразвукового излучения частотой (26–35) кГц и интенсивностью ( $5 \cdot 10^2 - 1,3 \cdot 10^4$ ) Вт/м<sup>2</sup> увеличивается до 160%.

Таким образом, идеология создания ультразвуковых реакторов содержащих катализатор должна базироваться на принципах осуществления каталитической реакции с учетом возникающих акустических эффектов в системе ультразвук - катализатор. Это обуславливается также тем, что в действующем сегодня реакторном оборудовании, содержащем катализатор, изначально эти эффекты присутствуют, поскольку при прохождении реакционной смеси через катализатор в реакторе создается акустическое поле, вызванное взаимодействием парогазовой смеси с твердой поверхностью катализатора. Однако создающийся акустический фон в реакторе не регулируется, а существует спонтанно от слоя к слою катализатора, порождая неоднородности акустического поля по всему объему реактора. Внедрение ультразвуковых реакторов содержащих катализатор позволит создавать, изменяя параметры УЗ-поля по сечению реактора, однородную структуру акустического поля, обеспечивающую селективность каталитической реакции и регулируемость химической реакции в системе в целом.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Роменский А.В., Казаков В.В., Гринь Г.И., Кунченко А.П., Волохов И.В., Лобойко А.Я. Ультразвук в гетерогенном катализе / Монография / - Северодонецк: ОАО "Северодонецкая городская типография" // - 2006. – 271 с.
2. Архангельский М.Е., Статников Ю.Г. // Акуст.ж. – 1968. – т. 14. – в. 4 – с. 133.
3. Гринберг А.М., Федотова Н.Я. // ЖПХ. – 1964. – т. 37. – в. 10 – с. 2239.
4. Парыйчак Т.В., Мальцев А.Н., Кобозев Н.И. // Ж. физ. хим. – 1967. – т. 41. – в. 5 – с. 17.
5. Новицкий Б.Г. Применение акустических колебаний в химико-технологических процессах. М.: Химия. – 1982.
6. Роменский А.В., Атрощенко В.И. // Хим. промышленность. – 1985. – 1985. - № 9. – с. 549.
7. Максименко Н.А., Маргулис М.А. // Тез. докл. Всесоюзн. симпозиума "Акустическая кавитация и проблемы интенсификации технологических процессов", Одесса: - 1989. – с. 74.
8. Максименко Н.А., Маргулис М.А. // Тез. докл. Всесоюзн. конф. "Автоколебания в конденсированной фазе", Уфа: - 1989. – с. 6.

УДК 678.044:662.667

## ТЕХНОЛОГІЯ КАТАЛІЗАТОРА ПРОЦЕСІВ ГЛИБОКОГО ОКИСНЕННЯ ВУГЛЕВОДНІВ

ЯКОВИШИН В.О., САВЕНКОВ А.С.

Національний технічний університет „Харківський політехнічний інститут”

*В статті розглянута схема отримання каталізатора процесу згоряння вуглеводнів на основі оксидів металів перехідної групи. Висвітлені процеси, що перебігають на стадії термічної обробки сировини. Наведена принципова схема отримання каталізатора.*

*В статье рассмотрена схема получения катализатора процесса сгорания углеводородов на основе оксидов металлов переходной группы. Освещены процессы, которые протекают на стадии термической обработки сырья. Приведена принципиальная схема получения катализатора.*

*In the article the chart of preparation of catalyst on the basis of oxides of transitional group metals for hydrocarbons combustion process is considered. Processes which occur on the stage of heat treatment of raw material are reported. The principle chart of catalyst preparation is resulted.*

Сучасні енергетика та транспорт переважно базуються на процесах спалювання вуглеводневого палива. Цей процес пов'язаний з викидом до атмосфери низки токсичних речовин, таких як вуглеводні, моно оксид вуглецю,  $\text{NO}_x$  та інші. Крім того в наш час гостро постала проблема економії паливно-енергетичних ресурсів.

Відомо, що організація каталітичного згоряння палива може усунути вищезазначені недоліки. Це досягається за рахунок того, що процес горіння перебігає з більшою повнотою та за менших температур, що дозволяє не лише зменшити викиди зазначених вище токсичних компонентів, але й знизити витрати вуглеводневого палива.

На теперішній час вже існує низка напрямків, де такий спосіб спалювання найшов своє застосування:

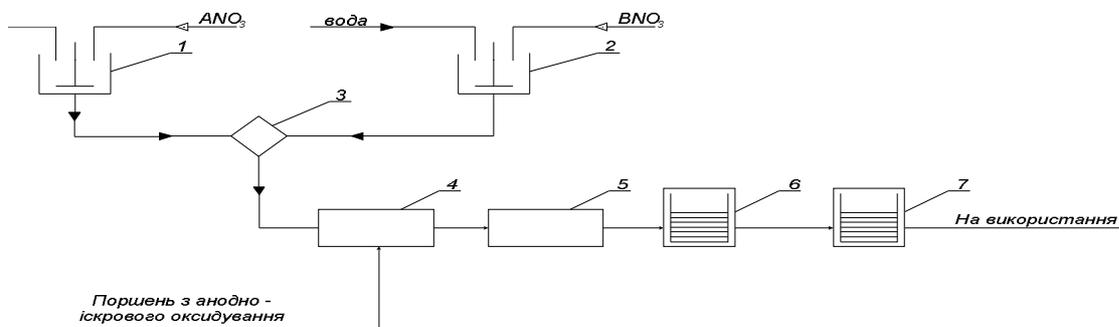
- 1) нагрівання та випаровування рідин (водогрійні котли тощо);
- 2) сушіння порошкових матеріалів;
- 3) адсорбційно-контактне сушіння термолабільних матеріалів;
- 4) знешкодження газових та рідинних викидів;
- 5) каталітичні джерела тепла;
- 6) згоряння палива у ДВЗ.

З літератури відомо, що в процесах глибокого окислення вуглеводнів активність проявляють низка металів, та оксидів (як складних так і простих), це:

- 1) благородні метали (особливо Pt та Pd);
- 2) прості оксиди ( $\text{CuO}$  та інші);
- 3) складні оксиди (шпінелі та перовскіти на базі металів перехідних періодів Co, Cr, Cu тощо).

Нами запропонований каталізатор глибокого окислення вуглеводнів на основі складних оксидів міді та хрому. Його готували просоченням носія –  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Для просочення каталізатора використовували водні розчини кристалогідратів солей хрому та міді. Носій отримували обробкою поверхні металевого алюмінію методом мікродугового оксидування, при цьому на поверхні отримали суміш оксидів алюмінію, в якій переважали  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  та  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Далі носій просочували сумішню водних розчинів солей хрому та міді. Потім отриманий каталізатор сушили та прожарювали, та далі відправляли на випробування. На рис. 1 наведена схема приготування та нанесення каталітичного покриття на поршень.

Шар  $\text{Al}_2\text{O}_3$  отримували методом мікро-дугового оксидування поверхні металевого Al у лужному електроліті. Такі покриття мають більш ефективну захисну дію відносно корозійного середовища, високу твердість, зносостійкість, міцне зчеплення з основою а висока температура плавлення окисного покриття забезпечує високі теплоізоляційні властивості осадів.



**Рис.1 – Схема нанесення каталізаторного покриття**

1 - приготування розчину нітрату компонента А; 2 - приготування розчину нітрату компонента В; 3 - змішування розчинів; 4 - просочення поршня; 5 - пров'ялення; 6 - сушіння; 7 - прожарення.

Зроблені дослідження показали, що на поверхні утворюється складна суміш оксидів Al, в якій переважають  $\alpha$ - $Al_2O_3$  та  $\gamma$ - $Al_2O_3$ , але також присутні:  $\beta$ - $Al_2O_3$ ,  $Al_{2,144}O_{3,2}$ ;  $Al_2O$ ;  $\theta$  -  $Al_2O_3$ ;  $AlO$ ;  $\delta$  -  $Al_2O_3$ ;  $\xi$ - $Al_2O_3$ ;  $E$  -  $Al_2O_3$ ;  $\delta$  -  $Al_2O_3$  та інші.

Після просочення та пров'ялення оброблену поверхню направляли на термообробку. Для розуміння процесів, що перебігають при термообробці були проведені дериватографічні дослідження процесу сумісного розкладання кристалогідратів нітратів міді та хрому та рентгенофазовий аналіз продуктів розкладання.

Дослідження термічного розкладання проводили в інтервалі температур 0 – 1000 °С. Перший ендотермічний ефект при 80 °С вказує на втрату кристалізаційної води, вага зразка при цьому не змінюється. Ендоефект при 150°С пояснюється утворенням оксісолей міді та хрому ( $Cu_2(OH)_3NO_3$  та  $Cr(OH)_3 \cdot 3Cr(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ ).

Розкладання оксіхроматів міді та хрому проходить через стадію утворення хромату  $CuCrO_4$ . Цій стадії відповідає ендотермічний ефект при 340 °С. Дані рентгенофазового аналізу підтверджують хімічний склад речовин.

Останній ендоефект при температурах вище 450°С вказує на перехід хромату міді в хроміт. При цьому утворюється суміш з  $CuCr_2O_4$  та  $Cr_2O_3$ .

Отриманий каталізатор випробовували в процесах згоряння вуглеводневого палива у двигунах внутрішнього згоряння. Як об'єкт дослідження використовувався карбюраторний двигун серійної зборки (моделі 135230, одноциліндровий 1CH51,8/68,3  $V=190\text{ см}^3$ ) із такими параметрами:  $n_{x,x,\min} = 860\text{ хв}^{-1}$ ;  $n_{x,x,\max} = 4020\text{ хв}^{-1}$ ; потужністю  $Ne = 4,35\text{ л.с. (3,1кВт)}$ ;  $Pe = 0,5\text{ МПа}$ . Для нанесення каталізатора використовували алюмінієвий поршень цього двигуна.

Стендові випробування ефективності каталізатора в процесах спалювання вуглеводневого палива в двигунах внутрішнього згоряння проводили за стандартною методикою. Окрім іншого контролювались витрата палива та вміст у вихлопних газах  $NO_x$ ,  $(C_pH_m)$ ,  $CO$  і  $CO_2$ .

В процесі роботи використовувалась установка:

- із штатним поршнем;
- із поршнем, що має корундовий шар на денці;
- із поршнем, що має корундовий шар на денці і на поверхню якого був нанесений каталітичний шар.

Таким чином аналіз даних за вмістом вказаних компонентів в газі, що відходить, і його температури, показав, що:

1) при створенні корундового покриття на серійному алюмінієвому поршні: підвищується температура відпрацьованих газів ( $t_r$ ) на 10%; знижується вміст вуглеводнів  $CH$  в 3 рази; підвищується вміст  $CO$  в 2 рази; знижується вміст  $NO_x$  в 2 рази;

2) при нанесенні каталізатора на корундове покриття денця поршня:

а) порівняно з серійним поршнем: підвищується температура відпрацьованих газів ( $t_r$ ) на 14%; знижується вміст вуглеводнів  $CH$  в 3,5 рази; знижується вміст  $CO$  в 3,5 рази; знижується вміст  $NO_x$  в 2,2 рази;

б) порівняно з поршнем із нанесеним корундовим покриттям, але без каталізатора: знижується

температура відпрацьованих газів ( $t_r$ ) на 17%; підвищується вміст вуглеводнів  $CH$  на 10% ; знижується вміст  $CO$  в 10 разів; знижується вміст  $NO_x$  на 20 - 30%.

У таблиці наведені отримані в ході експериментів дані за вмістом  $NO_x$  у газах, що відходять.

Графічна залежність витрат палива від потужності для трьох типів поршнів показана на рисунку 2.

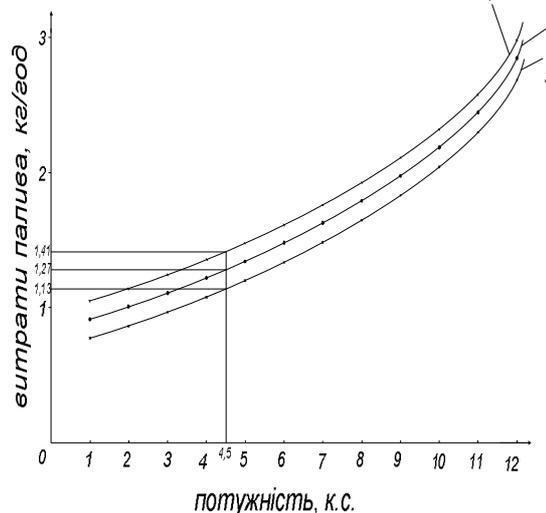


Рис.2 – Залежність витрати палива від потужності двигуна

1 – серійний поршень; 2 - поршень з корундовим покриттям; 3 - поршень з корундовим покриттям та каталізатором

Таблиця - Залежність вмісту  $NO_x$  в газах, що відходять, від типу поршня та режиму роботи двигуна

Режим	Поршень серійної зборки, ppm, $NO_x$	Поршень с корундовим покриттям, ppm, $NO_x$	Поршень з корундовим покриттям та каталізатором, ppm, $NO_x$
P1	830	465	245
P2	670	596	400
P3	870	600	400
P4	740	660	460
P5	700	540	510
P6	720	560	490
P7	1520	600	490
P8	1400	720	440

Таким чином отриманий за наведеною схемою каталізатор дозволяє значно зменшити витрати палива та покращити екологічні характеристики двигунів внутрішнього згоряння.