

В.А. ВЕКШИН, ст. препод., ХМНУ, Харьков,
Л.М. РОДИН, канд. хим. наук, зам. директора по развитию,
ООО НПИ «Химтехнология», г. Северодонецк,
В.А. ЛОБОЙКО, канд. техн. наук, доц., НТУ «ХПИ»,

ИЗУЧЕНИЕ ВРЕМЕНИ ПРОБЕГА НАНЕСЕННОГО ПЛАТИНОВОГО КАТАЛИЗАТОРА ПРОМЫШЛЕННОЙ ОЧИСТКИ ГАЗОВ ОТ NO_x

В статті наведені дослідження стосовно тривалості пробігу нанесеного платинового катализатора селективного відновлення NO_x та пропонується метод визначення його стабільності за кореляцією розмірів кристалітів визначених фаз з активністю розробленого катализатора.

В статье представлены исследования времени пробега нанесенного платинового катализатора селективного восстановления NO_x и предлагается метод определения его стабильности по корреляции размеров кристаллитов определенных фаз с активностью разработанного катализатора.

In the article presents investigations about stability of platinum catalyst of selective reduction of NO_x and proposed method of its determination of stability by correlation of sizes crystals of phases and activity of catalyst.

Стабильность катализаторов – это одна из наиболее важных величин, которая определяет показатели качества разработанных катализаторов, а именно – время эксплуатации. Пробег катализатора характеризуется его способностью сохранять свою активность и селективность во времени, т.е. указывает на общий термин эксплуатации до снижения активности. При этом процесс определения стабильности является наиболее долгосрочным.

Учитывая важность данных исследований, были проведены испытания разработанных катализаторов селективного восстановления оксидов азота, которые были приготовлены методом пропитки каталитически активным веществом – платиной – пористой поверхности, нанесенной электрохимическим путем на металлический носитель [1].

Исследования проводились на лабораторной установке проточного типа в кварцевом реакторе. Катализатор испытывался при оптимальной температуре процесса восстановления оксидов азота аммиаком – 250 °С и объемной скорости 15 000 ч⁻¹. Газовая смесь соответствовала составу выхлопных газов в процессе очистки оксидов азота производства азотной кислоты. Со-

держание в газовой смеси каталитических ядов и веществ, блокирующих активные центры, было за пределами чувствительности измерительного оборудования. Образец испытывали ежедневно по 10 часов. Таким образом достигался эффект термоциклирования, что обеспечивало более жесткие условия, по сравнению с промышленными. Общее время испытаний составило 36 месяцев. Количество термоциклов – 900. При проведении исследований осуществляли контроль концентрации оксидов азота на входе в реактор и выходе из него с последующим расчетом степени восстановления.

Принимая во внимание невозможность блокирования активных центров воздействием каталитических ядов и высокомолекулярных соединений, возник вопрос о выяснении причин дезактивации данного катализатора. За основу исследований была взята методика [2], где указывается метод определения стабильности по корреляции размеров кристаллитов определенных фаз с активностью разработанных катализаторов. Суть метода заключается в определении размеров кристаллитов каталитически активного компонента катализатора и построении графической зависимости фактической активности и изменением размера частичек активного компонента при эксплуатации (при отсутствии других дезактивирующих катализатор факторов). Авторы, проведя исследования с медьсодержащими катализаторами низкотемпературной конверсии СО, указывают, что дезактивация активных центров в процессе продолжительной эксплуатации вызвана увеличением кристаллитов активного вещества и агрегации мелких кристаллов. Эффект укрупнения частиц тонкодисперсной фазы известен и подчиняется эмпирическому правилу Таммана. Согласно ему спекание кристаллитов начинается при температуре T_n , которая гораздо ниже стандартной температуры плавления массивного металла [3]. Основываясь на приведенной выше методике, в НТУ «ХПИ» были проведены исследования разработанного нового катализатора (СКВ) для процессов восстановления оксидов азота аммиаком, которые заключались в определении изменения размеров кристаллитов платины во времени эксплуатации и связанным с этим изменением активности катализатора. Размер кристаллитов платины, нанесенной на титановую пластину, определяли методом РАА на дифрактометре ДРОН-2.0, когда активность катализатора стабильно уменьшалась ($\Delta\alpha$) более, чем на 1 %.

Результаты исследований приведены в табл. 1.

Данные свидетельствуют о четкой корреляции между степенью восстановления оксидов азота и размерами кристаллитов платины в катализаторе.

Таблица 1

Зависимость размеров кристаллитов платины на поверхности носителя и степени восстановления NOx от времени пробега катализатора

| Общее время пробега, месяцы | Время пробега до стабильного снижения активности, месяцы | Степень восстановления NOx, α, % | Размеры частиц платины, нм |
|-----------------------------|----------------------------------------------------------|----------------------------------|----------------------------|
| 0 | 0 | 99,8 | 2 |
| 14 | 14 | 98,6 | 6 |
| 24 | 10 | 97,2 | 8 |
| 31 | 7 | 96,9 | 12 |
| 34 | 3 | 96,1 | 18 |
| 36 | 2 | 95,8 | 19 |

Установлено (рис. 1), что за весь период эксплуатации размеры частиц увеличились в 9 раз: от 2 нм до 18 нм (средние величины).

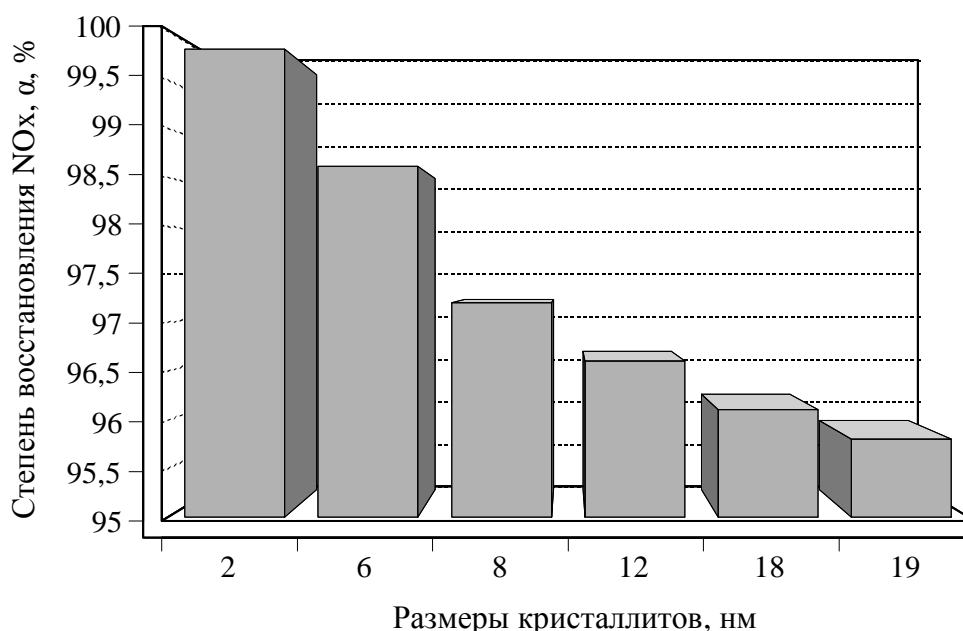


Рис. 1. Зависимость степени восстановления NOx от размера кристаллитов платины

Рассматривая изменение активности катализатора во времени, и сопоставляя представленные данные с размерами платиновых кристаллитов, можно наблюдать обратно пропорциональную зависимость между степенью восстановления оксидов азота и укрупнением частиц каталитически-активного компонента (рис. 1). Представленные результаты удовлетворительно согласуются с закономерностями снижения активности при старении катализаторов, рассмотренных в работе [4].

На основе полученных данных была построена графическая зависимость изменения размера кристаллитов платины от времени эксплуатации разрабо-

танного катализатора (рис. 2).

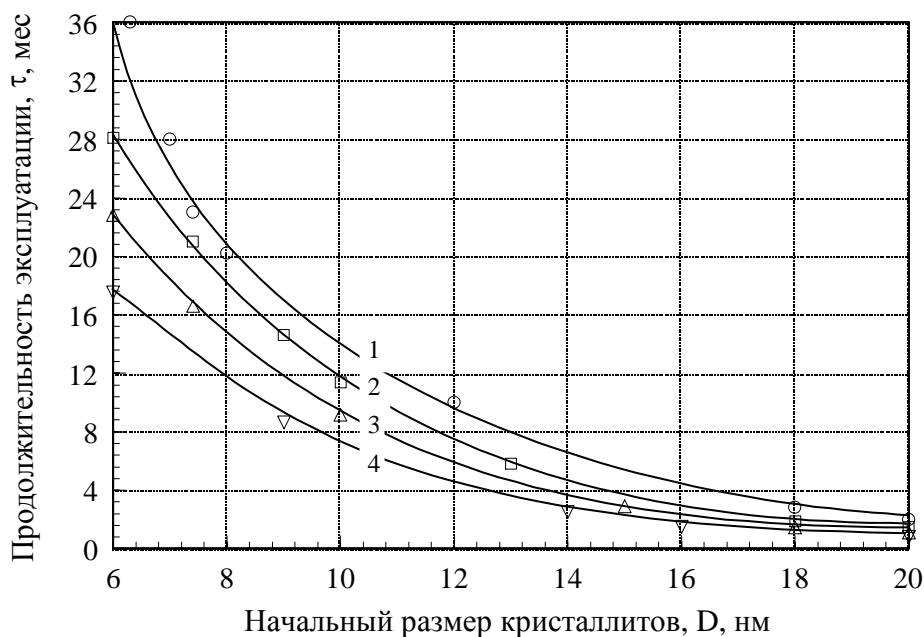


Рис. 2. Зависимость проектной времени эксплуатации от начального размера кристаллитов активного вещества:

- 1 – для платинового катализатора СКВ;
- 2 – для медного катализатора низкотемпературной конверсии CO;
- 3 – для никелевого катализатора ГИАП-16; 4 – для никелевого катализатора ГИАП-3-6 Н.

Для сравнения на рис. 2 приведены данные авторов [2] – для медного катализатора низкотемпературной конверсии CO и [5] – для никелевых катализаторов конверсии метана ГИАП-16 и ГИАП-3-6 Н.

С помощью регрессионного анализа были созданы и описаны математические модели представленных выше кривых, где D – размер кристаллитов, нм; τ – продолжительность работы катализатора в месяцах; a и b – коэффициенты, зависящие от различных параметров.

Для выяснения качества моделей была рассчитана достоверность аппроксимации R^2 .

Анализ приведенных моделей показывает, что для разных каталитически-активных веществ характерна экспоненциальная зависимость следующего вида:

$$\tau = a \cdot e^{b \cdot D}$$

Характеристики, которые описывают представленные модели приведены в табл. 2.

Характеристики моделей кривых, представленных на рис. 2

| Катализатор | Коэффициент a | Коэффициент b | Достоверность аппроксимации R^2 |
|-------------|-----------------|-----------------|-----------------------------------|
| Платиновый | 108,45 | – 0,22 | 0,9961 |
| Медный | 108,40 | – 0,23 | 0,9938 |
| ГИАП-3-6 Н | 72,10 | – 0,24 | 0,9969 |
| ГИАП-16 | 89,80 | – 0,23 | 0,9853 |

Анализ приведенных моделей показывает, что для разных каталитически-активных компонентов коэффициент b показателя степени, зависящий от температуры Таммана, характеризует влияние фактора рекристаллизации и практически одинаков для всех катализаторов. Предэкспоненциальный множитель a показывает наиболее возможный срок пробега катализатора при минимально возможных размерах кристаллитов активных компонентов. Близкие значения коэффициента a показателя степени говорят об идентичном влиянии фактора рекристаллизации на каталитически активные компоненты. Численные значения предэкспоненциальных множителей зависят от технологических условий приготовления катализаторов.

Таким образом, основываясь на методике [2], а также сопоставив представленные данные с экспериментальными значениями для катализаторов ГИАП-16, ГИАП-3-6 Н и нанесенного платинового катализатора СКВ, были получены идентичные эмпирические зависимости, которые позволяют прогнозировать стабильность катализаторов, минуя стадию испытаний. В данном случае пробег разработанного катализатора составил 2,5 года, что вполне удовлетворяет условиям промышленной эксплуатации.

Список литературы: 1. Маркова Н.Б. Разработка каталитических систем на металлическом носителе / [Н.Б. Маркова, В.А. Векишин, А.Я. Лобойко и др.] // Укркатализ-V: V Международной научн.-техн. конф., 4-6 июля 2006 г.: тезисы докл. – К., 2006. – С. 80. 2. Родин Л.М. Исследование формирования фазовой структуры медь-цинк-алюминиевого катализатора синтеза метанола: дис. ... кандидата хим. наук: 02.00.15 / Родин Леонид Михайлович. – М., 1990. – 164 с. 3. Мейер К. Физико-химическая кристаллография / К. Мейер. – М., Металлургия, 1972. – 480 с. 4. Островский Н.М. Кинетика дезактивации катализаторов. – М.: Наука, 2001. – 333 с. 5. Суворин А.В. Характеристика отработанных никель-содержащих катализаторов / А.В. Суворин, А.С. Савенков // Проблемы дезактивации катализаторов: IV Российская научн.-техн. конф., 6-9 сент. 2004 г.: тезисы докл. – Омск, 2004. – С. 288 – 290.

Поступила в редколлегию 15.05.2012